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

Wilson Aparecido da Silva

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE PEROVSKITA DE $CsPbI_3$ DOPADOS COM COBALTO

UBERABA
2026

Wilson Aparecido da Silva

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE PEROVSKITA DE $CsPbI_3$ DOPADOS COM COBALTO

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

UBERABA

2026

Catalogação na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do Triângulo Mineiro

S584s

Silva, Wilson Aparecido da
Síntese e caracterização de nanocristais de perovskita de CsPbI 3 dopados com cobalto / Wilson Aparecido da Silva. -- 2026.
72 p. : il., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2026
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva
Coorientadora: Profa. Dra. Raquel Aparecida Domingues

1. Nanotecnologia. 2. Nanopartículas. 3. Fusão controlada. 4. Cobalto. I. Silva, Ricardo Souza da. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 620.3

Júlio Ferreira Gomes – Bibliotecário - CRB-6/3227

WILSON APARECIDO DA SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE PEROVSKITA DE CsPbI3 DOPADOS COM COBALTO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, em 10/02/2026, área de concentração Materiais Avançados e Tecnológicos, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Uberaba, 10 de fevereiro de 2026

Banca Examinadora:

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

Dr. Gabriel Brandão de Gracia
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Dr. Robson Humberto Rosa
Instituto Federal do Triângulo Mineiro

Documento assinado eletronicamente por **RICARDO SOUZA DA SILVA**, **Professor do Magistério Superior**, em 10/02/2026, às 16:54, 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 **Robson Humberto Rosa**, **Usuário Externo**, em 10/02/2026, às 17:50, 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 **GABRIEL BRANDÃO DE GRACIA**, **Professor do Magistério Superior**, em 10/02/2026, às 18:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020 e no art. 34 da Portaria Reitoria/UFTM nº 215, de 16 de julho de 2024.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.uftm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1710074** e o código CRC **72F6C947**.

Dedico este trabalho a toda a minha família e em especial ao meu companheiro por todo o apoio durante a execução do projeto.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, expresso minha gratidão a Deus pelo dom da vida e a espiritualidade por ter me concedido forças e oportunidades para tornar esta jornada possível. Estendo meu agradecimento ao meu companheiro, Leonel, e aos meus pais, Benedito e Carmem, por todo o amor, apoio e incentivo ao longo deste percurso.

Sou profundamente grato ao meu orientador, Professor Dr. Ricardo Souza da Silva, e à minha coorientadora, Raquel Aparecida Domingues, pela dedicação, paciência e orientação prática e cuidadosa durante a realização deste trabalho, bem como na elaboração dos artigos e apresentações em eventos científicos.

Agradeço também aos colegas do laboratório e aos docentes que contribuíram direta ou indiretamente para a execução deste projeto. Meu reconhecimento vai igualmente ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás, ao Laboratório de Química da UNICAMP e ao Laboratório de Materiais Magnéticos e Supercondutores do ICENE – UFTM, pelas valiosas parcerias nos ensaios de caracterização.

Por fim, agradeço à FAPEMIG, CNPq e CAPES pelo suporte financeiro concedido ao projeto.

RESUMO

As perovskitas podem ser formadas por diferentes combinações de elementos químicos, o que resulta em uma ampla variedade de estruturas. Essa diversidade estrutural permite a obtenção de compostos com propriedades físicas distintas, como a ferroeletricidade e a piroeletricidade. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar nanocristais de $CsPbI_3$ dopada com Cobalto pelo método fusão. A dopagem com íons metálicos divalentes tem sido considerada um método eficaz para melhorar a eficiência quântica externa devido ao efeito na redução da recombinação não radiativa, na redução das barreiras de injeção de carga e no aumento das propriedades de transporte de transportadores. Aliás, a caracterização da microestrutura e das propriedades ópticas dos nanocristais de perovskitas foi realizada por Microscopia Eletrônica de Transmissão, Difração de Raios-X, Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Vis-NIR e Fotoluminescência. Atualmente, na literatura existem estudos sobre perovskitas visando aplicações ópticas e eletrônicas, sendo a grande maioria focada nas perovskitas ABX_3, com X pertencente geralmente ao grupo dos haletos ou sendo o ânion O (oxigênio), ABO_3. Desta forma, neste trabalho, foi desenvolvida uma estratégia de dopante para esclarecer o mecanismo interno da dopagem com Co^{2+}, descobrir seu impacto na estrutura e nas propriedades dos pontos quânticos de perovskita $CsPbI_3$ e analisar seu desempenho para aplicações optoeletrônicas. Por fim, os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro concedido para a realização desta pesquisa, o qual foi fundamental para o desenvolvimento das atividades experimentais e para a obtenção dos resultados apresentados.

Palavras–chave: Nanotecnologia. Nanocristais. Perovskita. Síntese de nanocristais por fusão. Perovskita dopada com ions metálicos.

ABSTRACT

Perovskites can be formed by different combinations of chemical elements, resulting in a wide variety of structures. This structural diversity allows the production of compounds with distinct physical properties, such as ferroelectricity and pyroelectricity. Thus, the present work aims to synthesize and characterize cobalt-doped $CsPbI_3$ nanocrystals using the melt method. Doping with divalent metal ions has been considered an effective approach to improve external quantum efficiency due to its effect on reducing non-radiative recombination, lowering charge injection barriers, and enhancing charge carrier transport properties. Moreover, the microstructure and optical properties of the perovskite nanocrystals were characterized by Transmission Electron Microscopy, X-ray Diffraction, UV–Vis–NIR Optical Absorption Spectroscopy, and Photoluminescence.

Currently, the literature reports studies on perovskites aimed at optical and electronic applications, with the vast majority focused on ABX_3 perovskites, where X generally belongs to the halogen group or corresponds to the O anion (oxygen), forming ABO_3 compounds. Therefore, in this work, a dopant strategy was developed to elucidate the internal mechanism of Co^{2+} doping, to determine its impact on the structure and properties of $CsPbI_3$ perovskite quantum dots, and to analyze their performance for optoelectronic applications. Finally, the authors acknowledge the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) for the financial support provided for this research, which was essential for the development of the experimental activities and for obtaining the results presented.

Keywords: Nanotechnology. Nanocrystals. Perovskite. Synthesis of nanocrystals by fusion. Perovskite doped with metal ions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comparação entre a regularidade bidimensional de um sistema cristalino e a desordem estrutural de um sistema amorfo 20

Figura 2 – Alteração da viscosidade em relação à temperatura para materiais vítreos e cristalinos 22

Figura 3 – a) Ilustração de uma rede cristalina, b) célula unitária com os vetores que definem os parâmetros de rede 24

Figura 4 – Estrutura esquemática de $CsPbI_3$ para: (a) Fase cúbica e (b) Fase ortorrômbica... 25

Figura 5 – Ilustração das Redes de Bravais Ortorrômbica e Cúbica 26

Figura 6 – Visualização das bandas de energia em materiais isolantes, condutores e semicondutores, respectivamente 31

Figura 7 – Ilustração dos diferentes tipos de densidade de estados dos portadores de carga, evidenciando a transição do regime contínuo (bulk) até o confinamento total em um ponto quântico 34

Figura 8 – Alteração da energia do éxciton em função do raio da partícula, comparando nanocristais com comportamento de confinamento quântico e propriedades típicas de materiais no estado bulk 35

Figura 9 – Balança analítica Shimadzu AUX 220..... 39

Figura 10 – Matriz homogeneizada 40

Figura 11 – Matriz separada nos cadinhos 41

Figura 12 – Forno utilizado para síntese das matrizes 42

Figura 13 – Bloco de grafite 42

Figura 14 – Moldes e objeto usado como prensa 43

Figura 15 – Amostras sintetizadas..... 44

Figura 16 – Esquema da instrumentação do DRX 49

Figura 17 – Diagrama dos principais componentes de um microscópio eletrônico de transmissão 50

Figura 18 – Espectro de AO e PL dos cristais de Perovskita crescidos em matriz vítrea com dopagem de 0%, 1%, 5% e 10% de Cobalto - sem tratamento térmico 52

Figura 19 – Espectros de AO e PL para amostras de nanocristais de Perovskita crescidos em matriz vítrea com 0% de Cobalto em diferentes tempos de tratamento térmico..... 54

Figura 20 – Espectros de AO para os nanocristais de Perovskitas dopadas com 5% de Cobalto crescidos em matriz vítrea submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico amorfo ... 55

Figura 21 – Espectros de AO e PL dos nanocristais de Perovskita dopados com 10% de Cobalto crescidos em matriz vítrea submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico .. 57

Figura 22 – Difratograma dos nanocristais de Perovskita com 0%, 5% e 10% de Cobalto, crescidos em matriz vítrea 59

Figura 23 – Imagem obtida por microscopia eletrônica revelando os nanocristais de perovskita formados na matriz vítrea sem adição de cobalto..... 60

Figura 24 – Imagem obtida micrografias dos nanocristais de perovskita com 0%, 5% e 10% de cobalto, crescidos em matriz vítrea, e espectroscopia de energia dispersiva de raios-x..... 62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condutividades típicas de metais, semimetais, semicondutores e isolantes em temperatura ambiente 30

Tabela 2 – Classificação dos sólidos de acordo com sua energia de *gap* e densidade de estado em temperatura ambiente..... 30

Tabela 3 – Formulação das amostras vítreas destinadas à incorporação e ao crescimento de nanocristais de $CsPbI_3$ dopados com cobalto 40

Tabela 4 – Distribuição da dopagem das matrizes com Cobalto..... 41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AO	Absorção Óptica
DRX	Difração de Raios X (*X-Ray Diffraction*)
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva (*Dispersion Energy Spectroscopy*)
JCPDS	*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy*)
NCs	Nanocristais
NIR	Infravermelho próximo (*Near Infra-Red*)
PQs	Pontos quânticos
T	Temperatura
T_G	Temperatura de transição vítrea
TR	Taxa de resfriamento
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UFG	Universidade Federal de Goiás
UFTM	Universidade Federal do Triângulo Mineiro
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
UV	Ultravioleta (*Ultraviolet*)
VIS	Visível (*Visible*)

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Ångström
θ	Ângulo de difração de Bragg
A_S	Área da secção transversal
Br	Bromo
b	Buraco
e	Carga do elétron
NaCl	Cloreto de sódio
Cl	Cloro
Co	Cobalto
λ_B	Comprimento de onda de Broglie
λ	Comprimento de onda dos raios X
l	Comprimento do condutor
σ	Condutividade típica
h	Constante de Planck
ε_∞	Constante dielétrica relativa
$\hbar$	Constante reduzida de Planck
Δv	Descontinuidade de volume específico
Δ ou 10Dq	Desdobramento do campo cristalino
ρ	Densidade de estado
ΔE	Diferença de energia
eV	Elétron-volt
E_{conf}	Energia de confinamento quântico
P	Energia de emparelhamento dos elétrons
E_G	Energia de *gap*
E_{Gbulk}	Energia de *gap* do sólido *bulk*
E	Energia do elétron livre
E_f	Energia do fóton
G	Energia livre de Gibbs
G_{NC}	Energia livre por átomo do nanocristal
G_{LS}	Energia livre por átomo dos átomos dispersos
S	Enxofre

d	Espaçamento interplanar
d_{hkl}	Espaçamento interplanar do cristal
υ	Frequência eletromagnética
$\mathscr{H}$	Hamiltoniano
hkl	Índices de Miller do plano
I	Iodo
a	Largura da caixa unidimensional na direção x
L_S	Líquido super-resfriado
m	Massa do elétron
m^*	Massa efetiva
m_b^*	Massa efetiva do buraco
m_e^*	Massa efetiva do elétron
μ_{eb}	Massa efetiva reduzida de elétrons e buracos
SNABP	Matriz vítrea $SiO_2.Na_2CO_3.Al_2O_3.B_2O_3.PbO_2$
μm	Micrômetro
L	Momento angular total
nm	Nanômetro
n	Nível de energia
N	Ordem da difração
A, B e C	Parâmetros de Racah
a_s	Parâmetro de rede do semicondutor
V	Potencial periódico
SiO_2	Quartzo
kV	Quilovolt
R	Raio
R_C	Raio crítico
a_0	Raio de Bohr do átomo de hidrogênio
a_{Bexc}	Raio de Bohr do éxciton
R_{NC}	Raio do nanocristal
β	Razão Δ/B
R_{TE}	Razão entre as transições eletrônicas
r	Resistência

TD	Simetria tetraédrica
T_d	Sítios tetraédricos
PbS	Sulfeto de chumbo
T_c	Temperatura de cristalização
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
k	Vetor de onda
v	Volume específico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16

2 OBJETIVOS 19

2.1 OBJETIVO GERAL 19

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 19

3 FUNDAMENTAÇÃO 20

3.1 SÓLIDOS CRISTALINOS E AMORFOS 20

3.1.1 Estruturas Amorfas 21

3.1.2 Estruturas Cristalinas 22

3.1.3 Célula unitária 24

3.1.4 Redes de Bravais 24

3.2 NANOCRISTAIS 26

3.3 NANOCRISTAIS CRESCIDOS EM MATRIZ VÍTREA 27

3.4 MATERIAIS SEMICONDUTORES 29

3.5 PONTOS QUÂNTICOS 31

3.5.1 Confinamento Quântico 32

3.6 COBALTO 35

3.7 PEROVSKITAS 36

4 MATERIAIS E MÉTODOS 38

4.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATRIZ 38

4.2 PESAGEM DOS REAGENTES 39

4.3 DOPAGEM DA MATRIZ 41

4.4 FUNDIÇÃO DA MATRIZ 41

4.5 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA 44

4.5.1 Espectroscopia de Absorção Óptica UV-VIS NIR (AO) 44

4.5.1 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) 44
4.6 TRATAMENTO TÉRMICO 46
4.7 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA 47
4.7.1 Difração de raios-x (DRX) 47
4.7.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão 49
5 RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO 51
6 CONCLUSÕES 63

1 INTRODUÇÃO

Os materiais sempre desempenharam um papel central no desenvolvimento das sociedades humanas, influenciando diretamente os modos de produção, as formas de organização social e os avanços tecnológicos. Desde a construção de infraestruturas, sistemas de transporte e habitação até o desenvolvimento de vestuário, dispositivos de comunicação e métodos de produção de alimentos, a presença dos materiais perpassa praticamente todas as dimensões da vida cotidiana. Historicamente, a evolução das civilizações esteve intrinsicamente associada à capacidade humana de extrair, modificar e aplicar materiais de acordo com necessidades específicas, fato evidenciado pela própria periodização da história, como a Idade da Pedra e a Idade do Bronze, que refletem o domínio de determinados recursos materiais em diferentes épocas (Callister & Rethwisch, 2009; Huamán & Rivera, 2023). Com o avanço da ciência dos materiais, tornou-se possível compreender, em nível atômico e molecular, as relações entre estrutura interna, composição química e propriedades físico-químicas, permitindo não apenas a caracterização detalhada de materiais existentes, mas também o desenvolvimento racional de novos materiais com propriedades otimizadas para aplicações tecnológicas específicas (Ortega-San-Martin, 2023; Venzke, 2023).

Um marco conceitual fundamental para o surgimento da nanociência ocorreu em 1959, quando Richard Feynman, em sua célebre palestra *There's Plenty of Room at the Bottom*, apresentou a ideia de manipular átomos individualmente para a construção de novos materiais e dispositivos. Essa visão antecipou a possibilidade de controlar a matéria em escala nanométrica, estabelecendo as bases teóricas da nanotecnologia moderna (Araujo et al., 2019). Nas décadas seguintes, avanços instrumentais, como a microscopia de varredura por tunelamento e a microscopia de força atômica, viabilizaram a observação e manipulação direta de estruturas nanométricas, consolidando a nanotecnologia como uma das áreas mais dinâmicas e estratégicas da ciência contemporânea. Atualmente, seu impacto é frequentemente comparado ao da Revolução Industrial do século XIX, devido ao potencial de transformação profunda em setores como energia, saúde, tecnologia da informação, sustentabilidade ambiental e processos industriais avançados (Martins & Trindade, 2012; Huamán et al., 2023).

Nesse cenário de expansão dos nanomateriais, as perovskitas destacam-se como uma classe de materiais de grande relevância científica e tecnológica, em função de sua notável versatilidade estrutural e funcional. As perovskitas apresentam uma estrutura cristalina altamente adaptável, que permite variações composicionais capazes de modificar

significativamente suas propriedades elétricas, ópticas e mecânicas. Nos últimos anos, esses materiais têm sido amplamente investigados em aplicações relacionadas à conversão e ao armazenamento de energia, destacando-se o uso em células solares de alta eficiência, dispositivos emissores de luz, detectores fotônicos e sistemas eletroquímicos avançados (Simatupang et al., 2023; Baharuddin et al., 2023).

O termo "perovskita" tem origem no mineral natural $CaTiO_3$, identificado em 1839, e passou a designar compostos que compartilham a mesma configuração cristalina do tipo ABX_3, na qual A e B representam cátions de tamanhos distintos e X corresponde a um ânion, frequentemente pertencente ao grupo dos haletos ou ao oxigênio. A flexibilidade dessa estrutura cristalina permite a substituição seletiva dos íons constituintes, possibilitando o ajuste fino das propriedades eletrônicas e ópticas do material (Wang, Tadé & Shao, 2015; Ortega-San-Martin, 2023). Em particular, as perovskitas halogenadas ganharam destaque devido à sua elevada absorção de luz, altos coeficientes de fotoluminescência e excelente mobilidade de portadores de carga, características que as tornam especialmente promissoras para aplicações optoeletrônicas (Song et al., 2015).

Com o avanço das técnicas de síntese em escala nanométrica, a obtenção de perovskitas halogenadas na forma de nanocristais coloidais representou um marco significativo para o desenvolvimento de novos materiais semicondutores. A síntese de nanocristais híbridos orgânico-inorgânicos em 2014 e, posteriormente, de nanocristais totalmente inorgânicos do tipo $CsPbX_3$ em 2015, possibilitou a produção de materiais com elevado rendimento quântico de fotoluminescência, alta monodispersidade e propriedades ópticas ajustáveis por meio da composição halogenada (Schmidt et al., 2014; Protesescu et al., 2015). Dentre essas composições, o $CsPbI_3$ destaca-se por sua emissão na região do vermelho e por seu potencial em dispositivos optoeletrônicos de alta eficiência, incluindo LEDs e células solares de nova geração.

Entretanto, apesar de suas propriedades promissoras, os nanocristais de $CsPbI_3$ apresentam limitações significativas que restringem sua aplicação prática. Entre os principais desafios destacam-se a instabilidade estrutural em condições ambientais, a suscetibilidade à degradação por umidade, oxigênio e temperatura, além da presença de defeitos cristalinos que favorecem processos de recombinação não radiativa. Essas limitações comprometem tanto a eficiência óptica quanto a durabilidade dos dispositivos baseados nesse material, tornando necessária a adoção de estratégias de engenharia de materiais que promovam maior estabilidade estrutural e desempenho optoeletrônico aprimorado (Huamán et al., 2023).

Dentre as diversas estratégias propostas para superar as limitações das perovskitas halogenadas, a dopagem com íons metálicos tem se destacado como uma abordagem particularmente eficaz. A introdução controlada de dopantes na rede cristalina pode modificar a estrutura eletrônica do material hospedeiro, reduzir a densidade de defeitos e minimizar processos de recombinação não radiativa, resultando em melhorias significativas na eficiência quântica externa e na estabilidade dos nanocristais (Xu L. et al., 2019; Xu K. et al., 2019). Além disso, a dopagem pode influenciar positivamente o transporte de portadores de carga e a injeção de cargas em dispositivos optoeletrônicos, fatores críticos para o desempenho funcional desses sistemas.

Nesse contexto, a dopagem com íons Co^{2+} emerge como uma estratégia promissora, uma vez que esses íons metálicos divalentes apresentam raio iônico e estados eletrônicos compatíveis com a substituição parcial de cátions na estrutura do $CsPbI_3$. A incorporação de Co^{2+} pode promover alterações na estrutura cristalina, introduzir níveis eletrônicos intermediários e influenciar os mecanismos de recombinação radiativa e não radiativa. Apesar de estudos recentes indicarem efeitos positivos da dopagem com metais de transição, os mecanismos internos associados à incorporação do Co^{2+} em perovskitas totalmente inorgânicas ainda não estão completamente compreendidos, especialmente no que se refere à sua influência simultânea sobre estabilidade estrutural e propriedades optoeletrônicas (Xu L. et al., 2019; Xu K. et al., 2019; Cao et al., 2018).

Diante da crescente demanda por materiais optoeletrônicos eficientes, estáveis e compatíveis com tecnologias sustentáveis, torna-se fundamental o desenvolvimento de novas abordagens de síntese e modificação estrutural de perovskitas totalmente inorgânicas. Nesse sentido, o presente estudo propõe a síntese e a caracterização de nanocristais de $CsPbI_3$ dopados com íons Co^{2+} por meio do método de fusão em matriz vítrea, técnica que oferece vantagens significativas em relação aos métodos coloidais convencionais, como maior proteção contra degradação química, melhor estabilidade térmica e maior durabilidade estrutural em longo prazo (Huamán et al., 2023). Além disso, essa abordagem permite investigar de forma sistemática os efeitos da dopagem metálica em um ambiente estrutural mais controlado.

Assim, a pesquisa busca responder à seguinte questão-problema: é possível sintetizar, por meio do método de fusão, nanocristais de $CsPbI_3$ dopados com Co^{2+} que apresentem desempenho optoeletrônico elevado, estabilidade ambiental e potencial para aplicações futuras em dispositivos?

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar nanocristais de $CsPbI_3$ dopados com íons de cobalto pelo método fusão.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Sintetizar nanocristais de $CsPbI_3$, dopados com íons Co^{2+}, em matriz vítrea utilizando o processo de fusão;
b) Submeter o material produzido a tratamentos térmicos apropriados de acordo com a temperatura de transição vítrea, de modo a favorecer o crescimento dos nanocristais de perovskita;
c) Realizar caracterização da microestrutura dos nanocristais de perovskitas por meio das análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão, Difração de Raios-X e Espectroscopia RAMAN;
d) Realizar caracterização das propriedades ópticas dos nanocristais de perovskitas por meio das análises de Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Vis-NIR e Espectroscopia de fotoluminescência.

3 FUNDAMENTAÇÃO

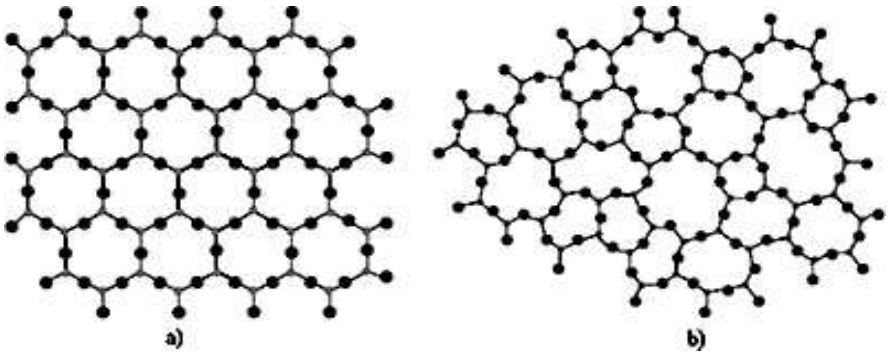
3.1 SÓLIDOS CRISTALINOS E AMORFOS

Ao se considerar a organização ordenada dos átomos e íons de um dado material em estado sólido, é possível classificá-lo quanto à sua estrutura cristalina. Deste modo, para compreender os mecanismos envolvidos na formação e no crescimento cinético de nanocristais em matrizes vítreas, é essencial, antes de tudo, entender os fundamentos dos processos de síntese tanto de materiais cristalinos quanto vítreos. Esses dois tipos de sólidos diferem principalmente pela organização estrutural dos átomos ou íons que os compõem (Callister Jr.; Rethwisch, 2020).

Ademais, durante a solidificação de um material fundido (melt), as partículas perdem energia gradualmente à medida que a temperatura diminui. Então, se o resfriamento ocorrer de forma lenta, há tempo suficiente para que essas partículas se organizem em uma estrutura tridimensional ordenada e periódica, resultando em um sólido cristalino. Nesse tipo de estrutura, os átomos ou íons seguem um padrão regular que se repete nas três direções do espaço, característica dos materiais cristalinos (Smith; Hashemi, 2012).

Por outro lado, se o resfriamento for rápido, o movimento das partículas se torna limitado antes que consigam se organizar em uma estrutura ordenada em longas distâncias. Nesse caso, forma-se um sólido amorfo, também chamado de não cristalino, no qual o arranjo atômico é desordenado, apresentando organização apenas em distâncias reduzidas, assemelhando-se à organização encontrada em líquidos congelados (Callister Jr.; Rethwisch, 2020).

Figura 1 - Comparação entre a regularidade bidimensional de um sistema cristalino e a desordem estrutural de um sistema amorfo



Fonte: Adaptada de Zachariasen (1932, p. 3845 -3846).

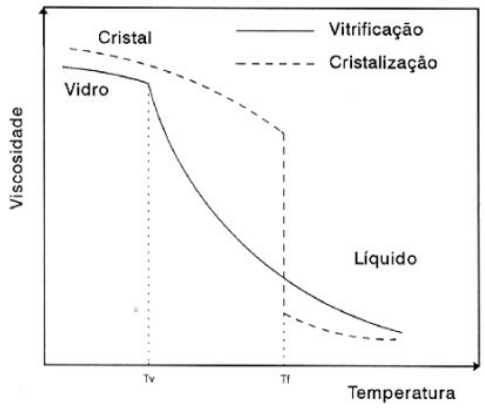
3.1.1 Estruturas Amorfas

Vidros são materiais sólidos que, diferentemente dos cristais, não apresentam uma estrutura atômica ordenada em longas distâncias. Classificados como sólidos amorfos, os vidros se caracterizam por não passarem por uma cristalização convencional durante o resfriamento, ou seja, eles experimentam uma transição gradual do estado líquido para o estado sólido rígido, em um fenômeno conhecido como transição vítrea, processo contínuo e reversível, que ocorre sem uma mudança abrupta de fase (Zarzycki, 1991; Nascimento Et Al., 2018).

Durante o resfriamento de um material fundido, o tipo de estrutura final depende diretamente da taxa com que a temperatura é reduzida. Quando esse resfriamento ocorre de forma rápida, as partículas perdem mobilidade antes que possam se organizar em uma rede cristalina, resultando em uma estrutura amorfa. Se, por outro lado, o resfriamento for suficientemente lento, as partículas têm tempo para se ordenar periodicamente, o que leva à formação de um sólido cristalino (Kittel, 2004).

No estado vítreo, a viscosidade do material é um dos principais parâmetros para caracterização: à medida que a temperatura diminui, ocorre um aumento contínuo da viscosidade até que atinja valores típicos de sólidos (~10^{13} poise), sem que se estabeleça uma estrutura cristalina (Caram; Padilha, 1997). A temperatura na qual esse aumento brusco da viscosidade se torna notável é chamada de temperatura de transição vítrea (Tg). Ao contrário dos materiais cristalinos, que apresentam uma queda abrupta no volume ao atingir o ponto de fusão (Tf), os vidros exibem uma contração volumétrica progressiva, e é justamente na Tg que essa taxa de variação se altera significativamente, aproximando-se do comportamento dos sólidos cristalinos. A Figura 2 apresenta um diagrama esquemático da variação da viscosidade em função da temperatura.

Figura 2 - Alteração da viscosidade em relação à temperatura para materiais vítreos e cristalinos



Fonte: Adaptado Caram (2000, p. 81)

No contexto da síntese de vidros contendo nanocristais, esse processo assume um papel ainda mais relevante, já que um resfriamento relativamente rápido não apenas assegura a formação do sistema vítreo, mas também contribui para estabilizar os precursores responsáveis pela nucleação e posterior crescimento dos nanocristais. Esses precursores, enquanto o sistema se aproxima de Tg, ainda mantêm certa mobilidade dentro da matriz, permitindo que processos como difusão e aglomeração ocorram antes da completa rigidez estrutural (Regina Gonçalves, 2017).

A natureza moldável dos vidros, especialmente quando submetidos a aquecimento, os torna extremamente versáteis para aplicações tecnológicas. Um exemplo notável são as fibras ópticas, cuja estrutura coaxial de núcleos vítreos com diferentes índices de refração permite a transmissão eficiente de sinais luminosos por longas distâncias através do fenômeno da reflexão total (Callister Jr; Rethwisch, 2020; Kittel, 2004).

Assim, compreender os fundamentos da formação vítrea e o comportamento térmico associado à Tg é essencial para o controle da cinética de cristalização em matrizes vítreas, permitindo o desenvolvimento de materiais avançados, como os vidros dopados com nanocristais, com propriedades ópticas, elétricas e estruturais ajustáveis para diferentes finalidades tecnológicas.

3.1.2 Estruturas Cristalinas

Cristais são sólidos caracterizados por uma estrutura interna altamente ordenada, na qual átomos, íons ou moléculas se organizam segundo um padrão geométrico regular que se

repete em três dimensões, configuração conhecida como rede cristalina (Padilha, 1997; Callister Jr; Rethwisch, 2020). Essa regularidade estrutural é a característica fundamental que distingue um sólido cristalino dos amorfos, nos quais tal repetição não ocorre em longas distâncias (Pinheiro, 2012).

Durante o processo de solidificação, quando o resfriamento ocorre de forma lenta e sem interferências energéticas significativas, os constituintes do material possuem tempo suficiente para se organizar segundo uma disposição periódica e simétrica. Essa ordenação tridimensional resulta na formação de uma rede cristalina, composta por unidades mínimas denominadas células unitárias, blocos estruturais que mantêm as propriedades essenciais do cristal e cuja repetição define a simetria do sólido (Callister Jr; Rethwisch, 2020; Oliveira, 2005).

No modelo de esfera rígida, comumente utilizado para representar materiais cristalinos, os átomos são visualizados como esferas com diâmetros bem definidos, dispostas em posições regulares ao longo do reticulado. Esse modelo facilita a compreensão das diferentes geometrias que as células unitárias podem assumir, como no caso do cloreto de sódio (NaCl), cujos íons formam um padrão cúbico altamente simétrico.

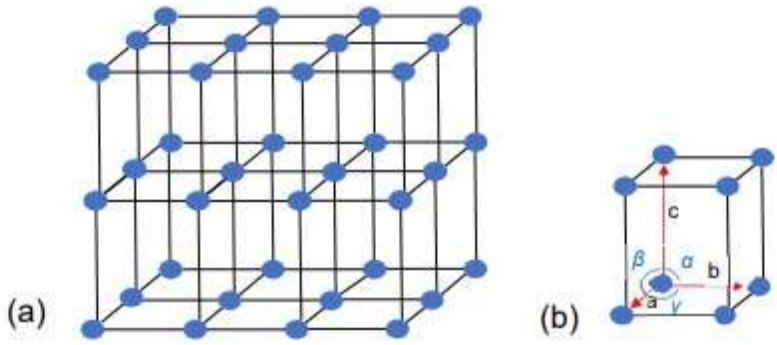
Sob condições normais de solidificação, muitos metais, cerâmicas e alguns polímeros tendem naturalmente a formar estruturas cristalinas. No entanto, quando se trata da produção de vidros dopados com nanocristais, o controle da taxa de resfriamento desempenha um papel crucial. Um resfriamento relativamente rápido inibe a formação de uma estrutura completamente cristalina, favorecendo a constituição de um sistema vítreo, ou seja, amorfo, ao mesmo tempo em que proporciona estabilidade térmica para os precursores que irão, posteriormente, participar da nucleação e crescimento dos nanocristais.

Durante esse processo, os precursores mantêm certa mobilidade dentro da matriz vítrea em temperaturas acima da sua temperatura de transição vítrea (Tg), possibilitando sua difusão e organização parcial antes da completa imobilização estrutural. Dessa forma, o conhecimento sobre a formação e organização das redes cristalinas é essencial para compreender tanto os materiais puramente cristalinos quanto os sistemas híbridos, como os vidros nucleados com nanocristais, que combinam propriedades óticas e estruturais ajustáveis com base no controle da cristalinidade em escala nanométrica.

3.1.3 Célula unitária

A célula unitária é considerada a menor porção repetitiva de uma rede cristalina que, quando replicada em todas as direções do espaço, reconstrói completamente o arranjo do cristal. Ela funciona como um "tijolo estrutural" fundamental, pois preserva as características geométricas e simétricas do todo. A estrutura cristalina, por sua vez, é composta pela combinação da rede (distribuição espacial regular de pontos) e da base (conjunto de átomos associados a esses pontos). Importante destacar que os átomos nem sempre coincidem exatamente com os pontos da rede, mas sim seguem um arranjo específico em torno deles. A geometria da célula unitária é definida por três vetores — a, b e c — que partem de um dos vértices da célula e determinam seu tamanho e forma. Os comprimentos desses vetores, juntamente com os ângulos α, β e γ formados entre eles, são conhecidos como parâmetros de rede, e são essenciais para descrever a estrutura tridimensional do cristal (Smith; Hashemi, 2012; Callister Jr; Rethwisch, 2020).

Figura 3 – a) Ilustração de uma rede cristalina, b) célula unitária com os vetores que definem os parâmetros de rede



Fonte: Adaptado de Smith e Hashemi (2012).

3.1.4 Redes de Bravais

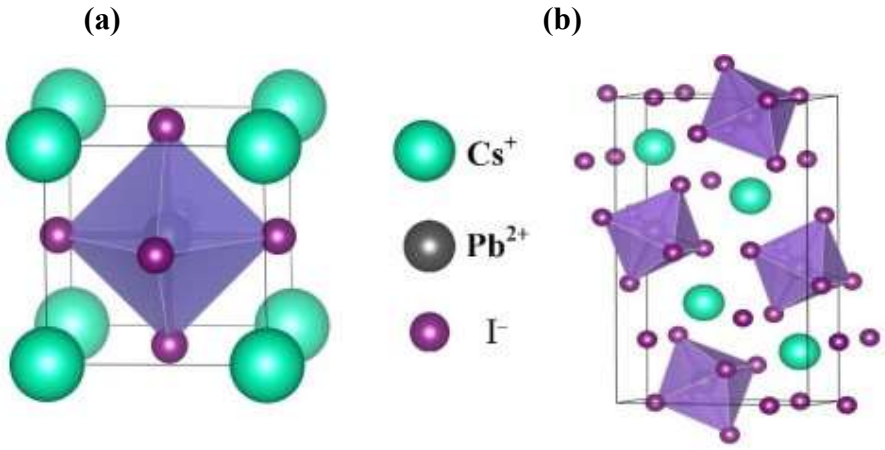
Ao modificar as dimensões da rede cristalina e dos ângulos formados entre os vetores, obtém-se sete diferentes sistemas cristalinos associados a uma célula unitária. Tais sistemas podem, ainda, apresentar variações no arranjo dos átomos dentro da célula, resultando em um total de 14 configurações, conhecidas como Redes de Bravais (Callister Jr.; Rethwisch, 2020; Smith; Hashemi, 2012).

As redes de Bravais tridimensionais são compostas por um conjunto de pontos definidos por vetores de posição $\vec{R}$, e podem ser descritas pela Equação 1:

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

Onde $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ são vetores localizados em planos distintos, e n_1, n_2 e n_3 são números inteiros. Os vetores $\vec{a}_i$ que compõem a rede recebem o nome de vetores primitivos e têm a função de preencher completamente o espaço tridimensional. Assim, este estudo se concentra nas estruturas do tipo ortorrômbica e cúbica, já que a estrutura tridimensional da perovskita $CsPbI_3$ pode aparecer nas fases cúbica e ortorrômbica, sendo que em temperaturas acima de 300 °C, a estrutura $CsPbI_3$ encontra-se na fase cúbica (Figura 4a) e, à medida que a temperatura diminui para aproximadamente a temperatura ambiente, a estrutura da perovskita passa por uma transição de fase e encontra uma fase ortorrômbica a 25 °C (Figura 4b), como a Figura 4 ilustra esquematicamente:

Figura 4 - Estrutura esquemática de $CsPbI_3$ para: (a) Fase cúbica e (b) Fase ortorrômbica



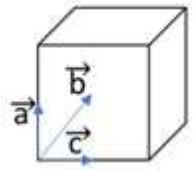
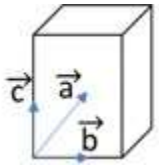
Fonte: Adaptado de Syah, R. el at. (2021).

Além disso, a rede ortorrômbica é caracterizada por uma célula tridimensional cujos vetores (a, b e c) têm valores diferentes, enquanto os ângulos entre eles são todos de 90 graus. Essa rede pode ser dividida em quatro tipos: ortorrômbica simples, com bases centradas, corpo centrado e faces centradas (Callister Jr.; Rethwisch, 2020; Smith; Hashemi, 2012).

Por outro lado, a rede cúbica é formada por uma célula tridimensional em que os três vetores a, b e c possuem dimensões idênticas, e os ângulos formados entre eles são também

retos. A rede de simetria cúbica admite subdivisões em três categorias: cúbico simples, corpo centrado e faces centradas (Callister Jr.; Rethwisch, 2020; Smith; Hashemi, 2012).

Figura 5 - Ilustração das Redes de Bravais Ortorrômbica e Cúbica

Sistema Cristalino	Relações Axiais	Ângulos entre os Eixos	Geometria da Célula unitária
Cúbico	a = b = c	α = β = γ = 90º	
Ortorrômbico	a ≠ b ≠ c	α = β = γ = 90º	

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

Então, as redes de Bravais podem ser descritas como um arranjo ilimitado de pontos que mantêm uma orientação específica, independentemente do ângulo de observação.

3.2 NANOCRISTAIS

A ciência dos nanomateriais e suas aplicações tecnológicas têm ganhado destaque crescente na sociedade atual, impulsionando inovações em diversas áreas do conhecimento. Os nanocristais, também conhecidos como nanopartículas cristalinas, surgem como elementos-chave nesse processo, sendo aplicados em campos que vão da medicina à eletrônica e optoeletrônica, com uso em dispositivos como telas de cristal líquido, LEDs, dispositivos laser e concentradores solares que utilizam luminescência (Montanarella; Kovalenko, 2022). O desenvolvimento desses materiais tem sido favorecido por avanços significativos em técnicas de síntese, que permitem controlar com precisão seu tamanho, composição, dopagem e funcionalização de superfície (Kovalenko et al., 2015). Tais melhorias possibilitaram que dispositivos baseados em nanocristais apresentem desempenho competitivo, comparável aos de tecnologias mais avançadas.

O tamanho reduzido dos nanocristais semicondutores influencia diretamente suas propriedades ópticas, eletrônicas e químicas, permitindo seu uso em aplicações como conversão de energia solar, sistemas de iluminação, telas de alta definição, marcadores fluorescentes biológicos e sensores químicos e bioquímicos (Yang et al., 2006). No entanto, a presença de metais pesados tóxicos em muitos desses materiais tem levantado preocupações ambientais e de saúde pública, o que tem motivado pesquisas voltadas à substituição desses elementos por alternativas menos nocivas (Kolny-Olesiak; Weller, 2013).

Além do desenvolvimento tecnológico, os nanocristais também estão presentes na natureza. Um exemplo notável são as bactérias magnetotáticas, organismos que habitam ambientes aquáticos e dependem de condições específicas de oxigênio para sobreviver. Essas bactérias possuem cadeias de cristais magnéticos com diâmetros entre 35 e 120 nanômetros, que funcionam como uma bússola microscópica, permitindo-lhes orientar-se e movimentar-se ao longo das linhas do campo magnético terrestre para encontrar seu habitat ideal (Alivisatos, 2002). Esse fenômeno natural reforça a importância dos nanocristais como elementos fundamentais em sistemas biológicos, além de suas amplas aplicações tecnológicas.

Dessa forma, a análise das características dos nanocristais, seja em contextos naturais ou sintéticos, revela-se essencial para o avanço da ciência e para a criação de soluções inovadoras que impactam diretamente o bem-estar humano. Independentemente da técnica de obtenção, como o crescimento em matrizes vítreas, um método acessível e eficiente, compreender o comportamento desses materiais é um passo crucial para o desenvolvimento sustentável da nanotecnologia.

3.3 NANOCRISTAIS CRESCIDOS EM MATRIZ VÍTREA

A implementação de matrizes vítreas como meio hospedeiro para a formação de nanocristais semicondutores tem se destacado como uma abordagem vantajosa, sobretudo devido ao seu baixo custo de produção e à simplicidade técnica envolvida, especialmente quando comparada a métodos mais sofisticados, como a síntese coloidal (Silva, 2008; Pavani, 2016). Assim, essa técnica tem impulsionado diversas pesquisas no campo dos materiais nanoestruturados, dada a ampla gama de finalidades tecnológicas associadas aos nanocristais incorporados em sistemas vítreos.

O processo de fabricação inicia-se com a pesagem e homogeneização dos elementos que irão compor tanto a matriz vítrea quanto os nanocristais. Esses materiais são fundidos em

fornos de alta temperatura, promovendo a dissolução dos constituintes no chamado *melt*, o líquido viscoso formado pela fusão dos componentes. Em seguida, esse material fundido é vertido sobre uma camada metálica submetida ao resfriamento ou mantida à temperatura ambiente, assegurando um rápido resfriamento. Essa etapa é essencial para evitar que a matriz vítrea cristalize e impedir o crescimento desordenado de nanocristais, garantindo a elaboração de um vidro dopado por íons dos elementos semicondutores (Silva, 2008; Pavani, 2016).

Posteriormente, são realizados tratamentos térmicos controlados, fundamentais para promover a nucleação e o evolução dos nanocristais no interior da matriz. Esses tratamentos fornecem a energia térmica necessária para que os íons semicondutores adquiram mobilidade, difundam-se e se organizem em estruturas cristalinas. Os dois parâmetros críticos nessa etapa são o tempo e a temperatura de tratamento, pois influenciam diretamente o tamanho, a distribuição e a morfologia dos nanocristais formados (Regina Gonçalves, 2017).

Vidros dopados com nanocristais semicondutores, também conhecidos como pontos quânticos, são de grande interesse para o estudo de propriedades ópticas e eletrônicas de estruturas de baixa dimensionalidade. Tais sistemas permitem observar efeitos de confinamento quântico, nos quais os elétrons estão espacialmente confinados, resultando em transições ópticas distintas e controláveis, sensíveis ao tamanho dos nanocristais (Silva, 2012; Pavani, 2016).

As primeiras evidências experimentais da presença de nanocristais em matrizes vítreas tratadas termicamente datam da década de 1930, com os estudos pioneiros de Rocksby (Woggon, 1997). No entanto, foi apenas em 1982 que Efros aprofundou a análise teórica sobre o confinamento quântico, demonstrando que alterações no tamanho dos nanocristais em compostos binários, como o CdS, e mudanças estequiométricas em ligas ternárias, como o CdS_xSe_{1-x}, poderiam causar variações significativas na coloração do material devido ao deslocamento da banda de absorção (Efros; Efros, 1982). Essa descoberta gerou debates científicos sobre a origem do deslocamento da banda para o vermelho: seria resultado da redução do confinamento quântico com o crescimento dos nanocristais ou da modificação do *band gap* provocada pela inclusão de selênio na estrutura? A questão foi resolvida por Borrelli, em 1987, por meio de técnicas de difração de raios X, que confirmaram a influência direta do tamanho dos nanocristais na coloração observada (Borrelli et al., 1987).

No cenário nacional, o Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores da Universidade Federal de Uberlândia desempenhou papel pioneiro ao sintetizar diversos tipos de nanocristais semicondutores em matrizes vítreas, como CdS_xSe_{1-x}, PbS, PbSe e ZnTe, além

de semicondutores magnéticos diluídos, como $Cd_{1-x}Mn_xS$, $Pb_{1-x}Mn_xS$ e $Zn_{1-x}Mn_xTe$ (Mendes Junior et al., 2004; Dantas et al., 2003; Silva et al., 2006; 2007; 2010; Neto et al., 2012). Já a Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM) iniciou suas contribuições a partir de 2010, com a síntese de nanocristais como $Pb_{1-x}Mn_xSe$, $Pb_{1-x}Co_xSe$, Bi_2S_3, $Bi_{2-x}Mn_xS_3$, Bi_2Te_3 e $Bi_{2-x}Mn_xTe_3$ (Silva et al., 2013; 2014; 2015; Lourenço et al., 2015), ampliando as possibilidades de aplicações em dispositivos optoeletrônicos, sensores e fotônica avançada.

3.4 MATERIAIS SEMICONDUTORES

A capacidade de conduzir corrente elétrica é um critério utilizado para classificar os materiais como isolantes, semicondutores ou condutores. Os semicondutores desempenham um papel central no avanço da eletrônica contemporânea, com uso generalizado na fabricação de componentes como transistores, diodos, sensores e células solares (Mendes Júnior, 2004; Romano, 2007). Esses materiais possuem uma condutividade intermediária entre a de um isolante e a de um metal à temperatura ambiente, característica que os distingue funcionalmente (Grahn, 1999).

A capacidade de condução elétrica está diretamente relacionada à estrutura eletrônica dos materiais, especialmente à separação entre as bandas de energia — critério utilizado para classificar materiais em condutores, semicondutores e isolantes (Shalímova, 1975).

Outro fator determinante é a temperatura. Enquanto metais e semimetais mantêm sua capacidade condutora mesmo em temperaturas muito baixas, os semicondutores, sob essas mesmas condições, passam a se comportar como isolantes (Grahn, 1999). Isso evidencia uma importante diferença: a condutividade dos semicondutores varia significativamente com a temperatura, ao contrário dos metais.

A largura da banda proibida (gap) entre os estados eletrônicos ocupados e os níveis de impureza é um parâmetro crucial para entender esse comportamento. A equação 2 permite calcular a condutividade típica dos materiais, e a tabela 1, em seguida, apresenta sua classificação com base nesses valores.

$$\sigma = \frac{l}{rAs} \qquad (2)$$

onde:

σ = condutividade típica

r = resistência

As = área da secção transversal

l = comprimento do condutor

Tabela 1 – Condutividades típicas de metais, semimetais, semicondutores e isolantes em temperatura ambiente

Tipo de Sólido	**σ (cm-1)**	**Exemplo**
Metal	$10^5 – 10^{10}$	Au, Cu, Pb, Ag
Semimetal	$10^2 – 10^5$	Grafite (C), HgTe
Semicondutor	$10^{-9} – 10^2$	Si, Ge, GaAs, InSb, ZnSe
Isolante	$< 10^{-9}$	Quartzo (SiO2), CaF2

Fonte: Adaptada de Grahn (1999, p.2)

Nos metais, a ausência de separação entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC), ou sua sobreposição, possibilita uma grande mobilidade de elétrons, o que lhes confere alta capacidade de conduzir corrente elétrica. Em contraste, nos isolantes, essa separação é significativamente maior, dificultando a promoção de elétrons para a banda de condução e, consequentemente, impedindo a condução elétrica.

A Tabela 2 apresenta a categorização dos sólidos com base na largura da banda proibida (gap de energia) e na densidade de estados eletrônicos disponíveis (ρ) à temperatura ambiente, evidenciando as diferenças fundamentais entre condutores, semicondutores e isolantes.

Tabela 2 – Classificação dos sólidos de acordo com sua energia de *gap* e densidade de estado em temperatura ambiente

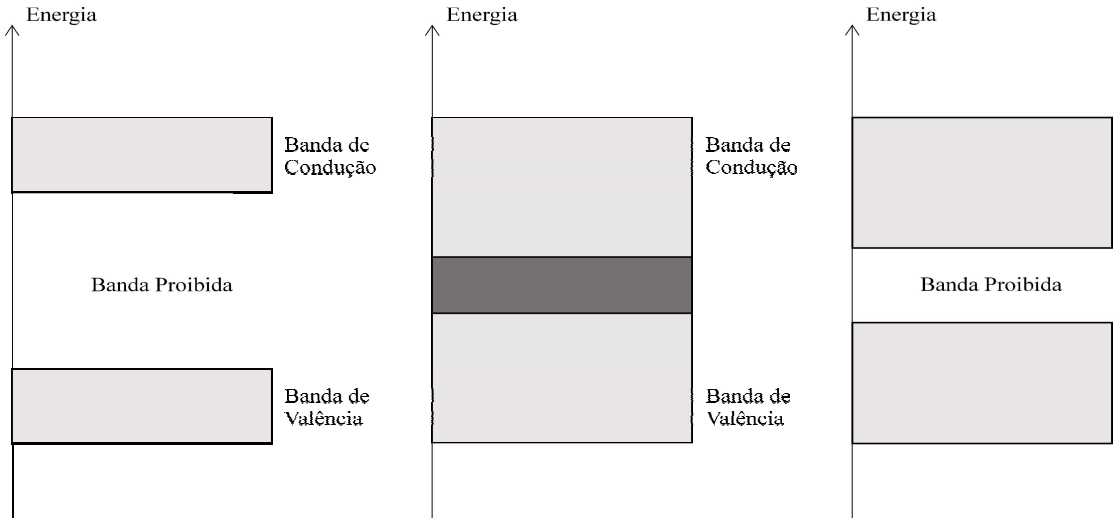
Tipo de Sólido	**EG (eV)**	**ρ (cm^{-3})**
Metal	Não há EG	10^{22}
Semimetal	$EG \leq 0$	$10^{17} – 10^{21}$
Semicondutor	$0 < EG < 4$	$< 10^{17}$
Isolante	$EG \geq 4$	$<< 1$

Fonte: Adaptada de Grahn (1999, p.3)

Ademais, Figura 6 ilustra a distribuição das bandas de energia e a largura da banda proibida (gap) nos diferentes tipos de materiais: condutores, semicondutores e isolantes. Essa representação visual evidencia como a estrutura eletrônica varia entre essas classes,

destacando a ausência de gap nos condutores, a separação moderada nos semicondutores e o espaçamento acentuado nos isolantes.

Figura 6 - Visualização das bandas de energia em materiais isolantes, condutores e semicondutores, respectivamente



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

3.5 PONTOS QUÂNTICOS

Nas últimas duas décadas, os pontos quânticos (PQs), também conhecidos como *Quantum Dots* (QDs), despertaram grande interesse da comunidade científica internacional, devido às suas propriedades físico-químicas singulares. Esses materiais são nanocristais semicondutores com dimensões que variam de 1 a 10 nanômetros, caracterizados pelo confinamento em três dimensões dos portadores de carga em nível quântico, elétrons e lacunas (buracos). Essa restrição espacial resulta na quantização dos níveis de energia, conferindo aos PQs um comportamento análogo ao de átomos, razão pela qual são frequentemente chamados de "átomos artificiais" (Brichkin; Razumov, 2016; Arshad; Majid; Khan, 2022).

O confinamento quântico modifica profundamente o comportamento eletrônico dos PQs em relação aos materiais na forma macroscópica (bulk). Em cristais convencionais, os elétrons interagem com os átomos vizinhos, originando bandas contínuas de energia separadas por uma região proibida chamada *bandgap*, que indica a energia exigida para excitar um elétron da banda de valência até a banda de condução. Nos PQs, entretanto, os níveis de energia tornam-se discretos, e o *bandgap* pode ser ajustado pela modificação do tamanho e da

forma dos nanocristais. Quanto menores os PQs, maior o confinamento e, portanto, maior a energia do *gap*, o que permite controlar a absorção e emissão de luz ao longo do espectro visível — uma característica essencial para aplicações optoeletrônicas (Klimov, 2003; Brichkin; Razumov, 2016).

A interação da luz com esses nanocristais é responsável pela geração de excitações chamadas éxcitons, pares ligados de elétron e buraco formados após a interação com um fóton cuja energia ultrapassa o gap. O estado excitado do éxciton tem vida curta e pode decair por diferentes mecanismos: por emissão radiativa (liberação de um fóton com energia inferior à absorvida, resultando em luz de maior comprimento de onda) ou por processos não radiativos, como perdas por colisões e vibrações internas, fenômenos mais frequentes em semicondutores convencionais (Klimov, 2003; Brichkin; Razumov, 2016).

Os PQs destacam-se, portanto, por apresentarem fotoluminescência dependente do tamanho, ampla faixa de absorção, fotoestabilidade e excelente estabilidade química. Essas qualidades os tornam extremamente versáteis para uma variedade de aplicações tecnológicas, incluindo dispositivos emissores de luz (OLEDs), células solares, sensores e marcadores biológicos fluorescentes (Klimov, 2003; Kagan et al., 2016; Brichkin; Razumov, 2016).

Historicamente, a síntese dos primeiros pontos quânticos ocorreu por volta de 1980, utilizando materiais à base de metais e calcogenetos. Contudo, os resultados iniciais não permitiram controle efetivo sobre o tamanho e a densidade dos nanocristais. Somente na década de 1990 foi que se alcançaram avanços significativos com a síntese coloidal, em que precursores organometálicos eram aquecidos em solventes coordenantes a cerca de 300 °C. Posteriormente, Rogach e colaboradores propuseram rotas alternativas menos tóxicas e mais reprodutíveis, embora com eficiência quântica inferior em relação às abordagens organometálicas tradicionais (Murray; Norris; Bawendi, 1993; Rogach, 2008; Brichkin; Razumov, 2016).

Com esses avanços, a compreensão das propriedades ópticas e eletrônicas dos PQs foi ampliada consideravelmente, consolidando-os como materiais-chave na era nanotecnológica (Buhro; Dantas, 2003; Ferreira Vitoreti et al., 2017).

3.5.1 Confinamento Quântico

Em materiais semicondutores na forma bulk, os pares elétron-buraco (éxcitons) possuem liberdade de movimento ao longo da estrutura cristalina. Contudo, quando as

dimensões do cristal são reduzidas a escalas nanométricas, próximas ou inferiores ao raio de Bohr do éxciton (aB), ocorre o confinamento quântico dos portadores de carga, resultado das barreiras de potencial impostas pelas superfícies do material, que restringem espacialmente a função de onda dos portadores, resultando em alterações significativas nas propriedades eletrônicas e ópticas do sistema (Martins, 2012; Schmid, 2004).

Esse confinamento espacial promove uma quantização dos estados de energia, elevando a energia do bandgap (gap de energia), pois há um aumento da energia cinética dos portadores devido à limitação de movimento (Priero, 1998). Como consequência, quanto menor o tamanho do nanocristal (NC), maior o espaçamento entre os níveis discretos de energia e, portanto, maior o valor do bandgap (Eychmüller, 2000; Silva, 1999). Esse fenômeno leva ao desaparecimento das propriedades típicas do sólido bulk e ao surgimento de novas características, atribuídas ao confinamento quântico.

A quantização ocorre sempre que as dimensões do sistema tornam-se comparáveis ao comprimento de onda de de Broglie (λB) dos portadores. Assim, a restrição em uma, duas ou três dimensões espaciais define diferentes configurações:

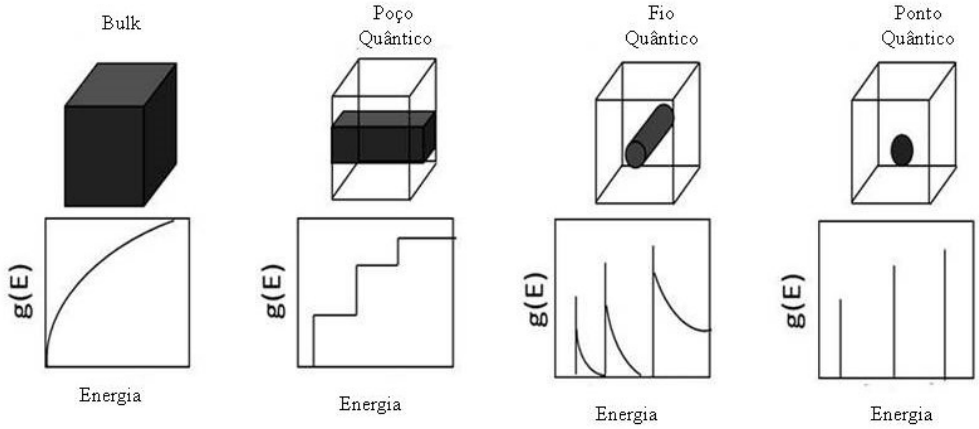
Poços Quânticos (Quantum Wells): confinamento em uma dimensão, comportando-se como sistemas bidimensionais.

Fios Quânticos (Quantum Wires): confinamento em duas dimensões, com comportamento unidimensional.

Pontos Quânticos (Quantum Dots): confinamento nas três dimensões, caracterizando um sistema zero-dimensional (Chiquito, 2001).

Essa gradação no confinamento é acompanhada por uma discretização progressiva da densidade de estados, como ilustrado nas figuras comparativas de densidade de estados, desde o bulk até o ponto quântico (Pavani, 2016).

Figura 7 – Ilustração dos diferentes tipos de densidade de estados dos portadores de carga, evidenciando a transição do regime contínuo (bulk) até o confinamento total em um ponto quântico



Fonte: Pavani, (2016).

O primeiro modelo teórico abrangente para o confinamento quântico tridimensional foi apresentado por Efros & Efros (1982). Utilizando uma aproximação de função envelope com simetria esférica, o modelo considera massas efetivas distintas para elétrons e buracos em um sistema com bandas parabólicas. A relação entre o raio do ponto quântico (R) e o aB define três regimes distintos de confinamento:

Fraco: R≫aB — o par elétron-buraco mantém comportamento próximo ao bulk.

Intermediário: R≈aB — apenas o movimento dos elétrons é significativamente quantizado.

Forte: R≪aB — ambos os portadores são fortemente quantizados, modificando profundamente as propriedades do material (Silva, 2008; Pavani, 2016).

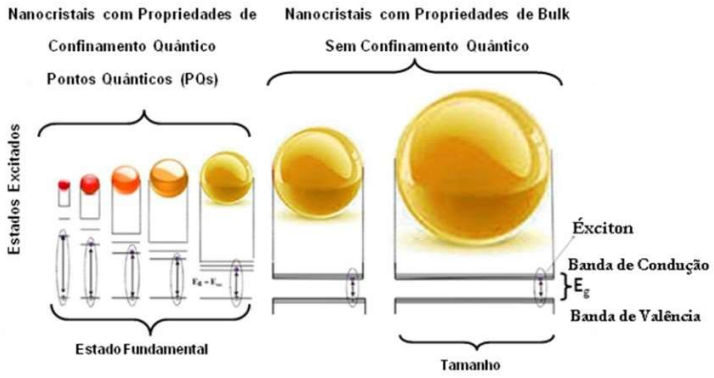
A energia associada ao confinamento quântico pode ser expressa pela equação 3:

$$E_{conf} = E_{g,bulk} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} \qquad (3)$$

onde μ é a massa reduzida do par elétron-buraco. Esta equação demonstra que a energia do sistema aumenta com a diminuição do raio R, explicando o deslocamento do bandgap para valores mais altos em nanocristais (Silva, 2014).

A Figura 6 ilustra como a energia do éxciton varia em função do raio do nanocristal, evidenciando o impacto do confinamento quântico à medida que o tamanho do nanocristail é reduzido.

Figura 8 – Alteração da energia do éxciton em função do raio da partícula, comparando nanocristais com comportamento de confinamento quântico e propriedades típicas de materiais no estado bulk



Fonte: Adaptado Silva, 2014.

Em termos práticos, quanto mais intenso for o confinamento, ou seja, quanto menor for o tamanho do material, maior será a separação entre os níveis de energia, elevando, assim, a energia da banda proibida (*bandgap*). Existe, no entanto, um tamanho crítico do nanocristal a partir do qual suas propriedades começam a se assemelhar às do material em estado *bulk*, e os efeitos do confinamento tornam-se desprezíveis.

3.6 COBALTO

O cobalto (Co) é um elemento de transição que possui grande importância tecnológica devido à sua versatilidade em diferentes estados de oxidação, especialmente +2 e +3, e à sua capacidade de coordenar-se em geometrias variadas, como octaédrica e tetraédrica. Esses fatores conferem aos seus compostos propriedades ópticas e eletrônicas notáveis, tornando-o um dopante funcional em diversos sistemas vítreos e materiais avançados (Morshidy & Sadeq, 2019).

Deste modo, os íons de cobalto apresentam transições eletrônicas intensas entre os orbitais d, particularmente do tipo d–d, as quais, embora em geral proibidas pelas regras de Laporte, tornam-se parcialmente permitidas em ambientes com simetria assimétrica, como em vidros e matrizes amorfas. Isso resulta em bandas de absorção visíveis e no infravermelho

próximo (NIR), cuja intensidade e largura dependem do campo de ligantes e da simetria local (Antipas & Gouterman, 1983).

A incorporação de íons Co^{2+} em matrizes vítreas, como os vidros boratos e borossilicatos, promove variações estruturais mensuráveis, como aumento na densidade, volume molar e energia de Urbach, além de uma diminuição significativa na largura da banda proibida (gap óptico), evidenciando o impacto do cobalto na modulação das propriedades eletrônicas do sistema (Morshidy & Sadeq, 2019). Tais alterações são atribuídas às transições eletrônicas internas dos íons Co^{2+}, afetadas por parâmetros como o campo de ligantes (10Dq) e os parâmetros de Racah (B e C), que refletem o grau de covalência da ligação metal-ligante.

Os complexos de cobalto com porfirinas, por exemplo, apresentam espectros de absorção na região UV-visível e NIR, com transições atribuídas a estados excitados do tipo (π, d) e (d, π^*), que são responsáveis pelo apagamento da emissão luminosa observada em outros metais do mesmo grupo, como ródio e paládio (Antipas & Gouterman, 1983). Isso confirma que a presença de estados excitados de baixa energia em compostos de cobalto favorece a dissipação não radiativa da energia excitada, dificultando a emissão eficiente de fótons, uma característica marcante de compostos com caráter predominantemente não luminiscente.

Apesar de o Brasil dispor de reservas minerais contendo cobalto, sua exploração ainda é limitada, principalmente devido aos altos custos associados à extração e ao processamento tecnológico do metal. Como consequência, o país depende da importação para suprir as demandas da indústria, sendo a China o maior produtor e fornecedor mundial (Aurélio et al., 2012).

Diante de seu comportamento eletrônico peculiar e da facilidade de modulação de suas propriedades por meio do ambiente químico, o cobalto tem sido amplamente investigado como dopante em materiais vítreos funcionais, sensores ópticos, dispositivos fotônicos e catalisadores, reforçando seu papel estratégico no desenvolvimento de tecnologias avançadas.

3.7 PEROVSKITAS

A perovskita consiste em um tipo de material que apresenta uma estrutura cristalina específica, originalmente identificada no mineral titanato de cálcio ($CaTiO_3$), descoberto por Gustav Rose em 1839 nos Montes Urais, na Rússia, e nomeado em homenagem ao mineralogista Lev Alekseyevich Perovski. Atualmente, a designação “perovskita” é usada

para um supergrupo de compostos que compartilham uma estrutura semelhante, com fórmula geral ABX_3, onde A e B são cátions e X é um ânion, geralmente um haleto ou oxigênio (Sun; Zhou; Song, 2022; Jena; Kulkarni; Miyasaka, 2019).

A estrutura cristalina ideal da perovskita é cúbica (grupo espacial Pm3m), composta por uma célula unitária em que o cátion A (de maior raio) ocupa o centro do cubo, o cátion B (menor) está no centro do octaedro BX_6, e o ânion X está nos vértices (Guvenc et al., 2019; Huo et al., 2018). A flexibilidade composicional dessa estrutura permite uma vasta gama de combinações: o sítio A pode acomodar até 30 elementos, enquanto o sítio B aceita mais da metade dos elementos da Tabela Periódica, conferindo grande versatilidade às propriedades eletrônicas e ópticas desses materiais (Biswas et al., 2016; Huo et al., 2018).

A estabilidade estrutural das perovskitas é frequentemente avaliada por meio do fator de tolerância de Goldschmidt (t), dado pela razão entre os raios iônicos dos componentes da fórmula ABX_3. Valores de *t* entre 0,9 e 1,0 indicam estruturas cúbicas estáveis, enquanto valores fora dessa faixa apontam para distorções estruturais (Tilley, 2016). O mineral original $CaTiO_3$, por exemplo, possui $t = 0{,}89$, sendo classificado como ortorrômbico (Biswas et al., 2016).

Entre as perovskitas modernas, destacam-se as perovskitas de haletos metálicos (PHMs), nas quais o cátion A pode ser orgânico (como metilamônio – $CH_3NH_3^+$ – ou formamidínio – $CH(NH_2)_2^+$) ou inorgânico (como césio – Cs^+ – ou rubídio – Rb^+), o cátion B é usualmente Pb^{2+}, Sn^{2+} ou Bi^{3+}, e o ânion X pode ser Cl^-, Br^- ou I^- (Pinto, 2018). Essas PHMs apresentam propriedades optoeletrônicas notáveis, como alto rendimento quântico de fotoluminescência, bandgap direto ajustável, forte absorção no visível, alta mobilidade de portadores e baixa taxa de recombinação (Chun et al., 2018; Guvenc et al., 2019).

Essas características tornam as PHMs candidatas promissoras para uma ampla gama de aplicações tecnológicas, incluindo LEDs, sensores de raios X, memórias resistivas e, principalmente, células solares. O interesse científico global é evidenciado pelo número crescente de publicações, com mais de 8.000 artigos sobre PHMs nos últimos anos (Jena; Kulkarni; Miyasaka, 2019).

Historicamente, a síntese de perovskitas remonta ao século XIX, com registros de Jacques-Joseph Ebelmen (1851) e Haldor Topsøe (1882). Em 1957, C. K. Møller sintetizou $CsPbCl_3$ e $CsPbBr_3$, revelando mudanças de fase em função da temperatura, o que motivou estudos com cátions orgânicos como o metilamônio ($CH_3NH_3^+$) (Jena; Kulkarni; Miyasaka,

2019). No final do século XX, David Mitzi introduziu perovskitas de haletos metálicos bidimensionais, e Kohei Sanui explorou o confinamento quântico em estruturas 2D e 3D.

Os avanços nas células solares à base de PHMs são expressivos: de uma eficiência inicial de 3% em 2009 para valores superiores a 22% em uma década, resultado de melhorias na engenharia dos materiais, estabilidade e morfologia (Kumar Jena et al., 2018).

Contudo, a instabilidade das PHMs em presença de umidade, oxigênio e calor é um desafio persistente. Estratégias como a dopagem com metais de transição ou terras raras e o encapsulamento em matrizes vítreas têm sido adotadas para mitigar esses efeitos (Yuan et al., 2018). A dopagem com Co^{2+}, por exemplo, altera as propriedades ópticas e eletrônicas via transições d–d sensíveis ao campo cristalino, melhorando a separação de cargas e a estabilidade (Tang & Tang, 2023).

O confinamento de nanocristais (NCs) de $CsPbX_3$ em matrizes vítreas, especialmente em vidros de boro-germanato, mostrou-se eficaz para aumentar a estabilidade e eficiência de emissão, com rendimento quântico de até 80% para $CsPbBr_3$ e cobertura espectral ampla (Ye et al., 2019). No entanto, ainda há escassez de estudos sobre a síntese de NCs de $CsPbX_3$ em vidros, o que motiva a presente investigação sobre essa abordagem promissora para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos duráveis e eficientes.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATRIZ

O estudo da composição da matriz vítrea foi realizada através de um estudo minucioso das características e funções de todos os componentes. Para a síntese eficiente dos nanocristais de perovskita $CsPbI_3$ dopados com íons Co^{2+}, é fundamental que a matriz vítrea resultante seja transparente, livre de bolhas e completamente seca, a fim de assegurar a qualidade óptica e a estabilidade da dispersão coloidal (Morshidy; Sadeq, 2019). A estequiometria dos reagentes utilizados foi definida com base em dados consolidados da literatura, visando otimizar a formação estrutural e a incorporação dos dopantes (Antipas; Gouterman, 1983). Os óxidos de SiO_2 e B_2O_3 atuam como principais formadores da rede vítrea, contribuindo para a estabilização da estrutura amorfa, redução do coeficiente de expansão térmica, elevação da temperatura de trabalho e diminuição da temperatura de fusão (Morshidy; Sadeq, 2019). O Al_2O_3 desempenha papel duplo como formador e modificador da

rede, sendo essencial para reduzir a higroscopicidade do sistema. Os demais componentes da formulação, em especial os sais precursores de Cs^{+}, Pb^{2+}, I^{-} e Co^{2+}, são incorporados com o objetivo de fornecer os elementos fundamentais à nucleação controlada e estabilização dos nanocristais de perovskita na matriz. A adição de cobalto, especificamente, tem efeito notável sobre o campo ligante, as propriedades ópticas e a estabilidade eletrônica dos nanocristais, conforme evidenciado por espectroscopia de absorção e cálculos baseados no modelo de campo cristalino (Antipas; Gouterman, 1983).

4.2 PESAGEM DOS REAGENTES

A síntese das amostras da matriz vítrea perovskita foi iniciada com a pesagem precisa dos reagentes, seguindo as proporções indicadas na Tabela 3. Esse procedimento foi realizado utilizando uma balança analítica Shimadzu AUX 220, localizada no Laboratório de Síntese de Materiais Nanoestruturados (LSMN), conforme ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Balança analítica Shimadzu AUX 220



Fonte: O autor, (2024).

Tabela 3 – Formulação das amostras vítreas destinadas à incorporação e ao crescimento de nanocristais de $CsPbI_3$ dopados com cobalto

Componente	Estequiometria	Massa (gramas)	Fabricante	Grau de pureza
SiO_2	40	24,0320	Sigma-Aldrich	99,9%
Al_2O_3	1	1,0196	Vetec Química Fina	Não informado
B_2O_3	39	27,1440	Sigma-Aldrich	99,98%
NaI	10	14,9900	Sigma-Aldrich	99%
PbI_2	5	23,0505	Sigma-Aldrich	99%
$CsCO_3$	5	16,2910	Sigma-Aldrich	99%

Fonte: O autor, (2024).

Os reagentes foram medidos separadamente e colocados em béqueres distintos para armazenamento.

Concluída a pesagem, todos os reagentes foram transferidos para um único béquer, onde foram cuidadosamente misturados até formar uma composição uniforme, conforme ilustrado na Figura 10.

Figura 10 - Matriz homogeneizada.



Fonte: O autor, (2024).

Em seguida, foram divididas 9 gramas da mistura em três diferentes cadinhos de cerâmica de alumina. Uma das porções foi reservada como amostra padrão para controle (Figura 11), enquanto as outras foram destinadas ao processo de dopagem.

Figura 11 - Matriz separada nos cadinhos.



Fonte: O autor, (2024).

4.3 DOPAGEM DA MATRIZ

O cobalto, utilizado como agente dopante, foi cuidadosamente pesado conforme as proporções indicadas na Tabela 4 e incorporado aos cadinhos previamente separados. Após sua adição, as misturas foram homogeneizadas e encaminhadas para a etapa de fusão.

Tabela 4 - Distribuição da dopagem das matrizes com cobalto

Elemento dopante	**Massa (gramas)**	**Porcentagem $CsCO_3$(m/m da matriz)**	**Fabricante**	**Grau de pureza**
Cobalto	0,3258	2%	Sigma-Aldrich	99,9%
Cobalto	0,8145	5%	Sigma-Aldrich	99,9%
Cobalto	1,6291	10%	Sigma-Aldrich	99,9%

Fonte: O autor, (2024).

4.4 FUNDIÇÃO DA MATRIZ

A fundição foi realizada após a separação e identificação adequadas das amostras. Para essa etapa, foi utilizado o forno elétrico fornecido pelo fabricante Jung, modelo LF00613

disponível no Laboratório de Síntese de Materiais Nanoestruturados (LSMN) da UFTM Figura 12.

Figura 12 - Forno utilizado para síntese das matrizes



Fonte: O autor, (2024).

Inicialmente o forno foi aquecido até atingir 1200 °C. Quando essa temperatura foi alcançada, um bloco de grafite (carbono) foi inserido no interior do forno (Figura 13) para captar o oxigênio presente no ambiente, criando uma atmosfera inerte e prevenindo a reação das matrizes com o oxigênio. Além disso, esta etapa do processo também pode ser realizada com o uso do argônio ou nitrogênio.

Figura 1 - Bloco de grafite



Fonte: O autor, (2024).

Com a inserção do bloco de grafite no interior do forno, foi necessário aguardar até que o forno e o grafite atingissem o equilíbrio térmico, ou seja, que a temperatura retornasse a 1200 °C. Em seguida, com o auxílio de uma pinça colocou-se os cadinhos no interior do forno, aguardo-se um período de 10 minutos a 12 minutos para o aquecimento das matrizes. Finalizado o tratamento térmico, os cadinhos foram removidos do forno e o material fundido (melt) foi vertido ainda quente em um molde de aço inox, à temperatura ambiente, semelhante a uma lingoteira. Em seguida, aplicou-se pressão sobre o material durante um processo de resfriamento rápido até o completo retorno à temperatura ambiente. A Figura 14 ilustra tanto o molde quanto o dispositivo utilizado para prensagem. É importante destacar que o resfriamento acelerado inibe o crescimento ordenado de cristais, uma vez que dificulta o processo de nucleação. Ao se solidificar nessas condições, o melt dá origem a uma estrutura amorfa, ou seja, um vidro, com espessura aproximada de 3 milímetros. A Figura 15 apresenta o material obtido por meio desse procedimento.

Figura 14 – Moldes e objeto usado como prensa



Fonte: O autor, (2024).

Figura 15 – Amostras sintetizadas



Fonte: O autor, (2024).

Após o completo resfriamento à temperatura ambiente, as amostras foram devidamente rotuladas, organizadas e encaminhadas para as análises de caracterização óptica.

4.5 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

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

A espectroscopia UV-Vis-NIR foi empregada para caracterizar as propriedades ópticas dos vidros contendo nanocristais de perovskita $CsPbI_3$, visando compreender os mecanismos de absorção eletrônica no material. Essa técnica baseia-se na interação entre a radiação eletromagnética — especialmente nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (200 a 900 nm, equivalente a 6,19 a 1,38 eV) — e os elétrons da camada de valência dos átomos e moléculas presentes na amostra. As medidas foram realizadas com o espectrofotômetro UV-2600 da marca Shimadzu, no Laboratório de Física da Matéria Condensada da UFTM.

A espectroscopia UV-Vis é amplamente utilizada na caracterização de substâncias orgânicas e inorgânicas, pois explora a capacidade dessas espécies de absorverem radiação em comprimentos de onda específicos, que dependem diretamente de suas estruturas moleculares

e eletrônicas (Silva, 2008). Quando os fótons incidem sobre a amostra, eles podem promover excitações eletrônicas — isto é, transições de elétrons de estados de menor energia para estados excitados — desde que a energia da radiação incidente seja compatível com a diferença entre esses estados (Skoog, 2006).

A intensidade da radiação absorvida está relacionada à concentração da espécie absorvente, ao seu coeficiente de absorção molar e ao caminho óptico percorrido pela luz (Lyra, 2010). A absorbância, grandeza mensurada nos espectros, é definida como o logaritmo da razão entre a intensidade da luz incidente (I0I_0I0) e a transmitida (III), conforme estabelece a Lei de Beer-Lambert (Lakowicz, 2006; Smith; Hashemi, 2012):

$$A = -log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \qquad (4)$$

Adicionalmente, a energia dos fótons pode ser correlacionada com o comprimento de onda por meio da equação:

$$E(eV) = \frac{1239{,}8}{\lambda(\mathrm{nm})} \qquad \text{(Eisberg e Resnick, 1994)} \qquad (5)$$

Durante a análise, a amostra foi fixada no compartimento óptico do espectrômetro e submetida à varredura espectral. A quantidade de luz absorvida é medida com base na diferença entre a radiação emitida e aquela efetivamente transmitida, permitindo a construção de um espectro de absorbância em função do comprimento de onda. A presença de picos ou alterações nas bandas, como alargamentos ou deslocamentos, pode indicar mudanças estruturais, como a formação de complexos ou reorganizações na rede atômica (Lyra, 2010).

É fundamental, durante o procedimento, considerar fatores que influenciam os resultados, como o coeficiente molar, a concentração das espécies absorventes e a espessura da amostra (Smith; Hashemi, 2012). Caso os valores de absorbância ultrapassem 1, é necessário revisar os parâmetros experimentais, pois tal valor sugere que menos de 10% da radiação foi transmitida, o que pode comprometer a precisão da análise.

Portanto, a espectroscopia UV-Vis-NIR se mostra uma ferramenta indispensável para estudar as propriedades ópticas de materiais semicondutores, como os vidros dopados com perovskita, pois permite a determinação do band gap óptico — parâmetro essencial na avaliação de seu potencial em aplicações optoeletrônicas (Abdi-Jalebi et al., 2020).

4.5.2 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

A obtenção dos espectros de fotoluminescência das amostras foi realizada usando um Espectrômetro Multicanal (Avantes, Avs-Rackmount-USB2), com comprimento de onda de excitação de 355 nm, localizado no laboratório de Física da Matéria Condensada da UFTM. O procedimento baseia-se na criação do par elétron-buraco por meio da absorção de luz incidente pela estrutura cristalina. Para que isso aconteça, o fóton que atinge o cristal deve possuir uma energia igual ou superior à energia da banda de gap do material, o que resulta na excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Em seguida, ocorre o fenômeno da termalização, que corresponde à relaxação dos elétrons para o vale da banda de condução e dos buracos para o pico da banda de valência, gerando um fônon devido à recombinação não radiativa do par. Após isso, os pares se recombinam por emissão espontânea, liberando um fóton cuja energia pode ser, ou não, igual à energia do gap do cristal. O fóton então passa por um monocromador e chega ao detector, que mede sua intensidade. Finalmente, com o uso de um software, o espectro é gerado, relacionando a intensidade da luz emitida ao comprimento de onda.

Se o valor de K no vale da banda de condução for igual ao valor no pico da banda de valência, o material é classificado como tendo um gap direto. Caso contrário, quando essa condição não é atendida, o material apresenta um gap indireto (Serqueira Oliveira, 2010).

4.6 TRATAMENTO TÉRMICO

Após a caracterização óptica das amostras, deu-se início ao tratamento térmico, que foi realizado no mesmo forno utilizado para a síntese da matriz. O forno foi aquecido a 500 °C, e as amostras passaram pelo tratamento em temperatura constante, mas com tempos de aquecimento variados. Os tempos de tratamento utilizados foram 6, 10 e 24 horas, seguidos de um resfriamento rápido.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA

4.7.1 Difração de raios-x (DRX)

Para a análise das propriedades cristalográficas dos nanocristais presentes nas amostras vítreas, foi empregada a técnica de Difração de Raios X (DRX), reconhecida por sua precisão e rapidez na identificação de fases cristalinas em materiais sólidos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. Essa técnica se baseia na capacidade dos átomos, organizados de forma periódica em estruturas cristalinas, de difratar radiações eletromagnéticas, como os raios X, cujos comprimentos de onda são da mesma ordem de grandeza das distâncias interplanares dos cristais.

As amostras, tratadas termicamente por 72 horas, foram trituradas manualmente com almofariz e pistilo de porcelana até atingirem granulometria adequada (em torno de 54 μm), e posteriormente fixadas em lâminas de vidro com graxa de silicone. A caracterização foi realizada utilizando um difratômetro XRD-6100 da marca Shimadzu, operando com radiação monocromática Cu-Kα1 (λ = 1,54056 Å). As medições cobriram a faixa angular de 10° a 40° (ou, em alguns casos, de 20° a 50°), com passo de 0,02° e velocidade de varredura de 0,5° por minuto, em equipamentos localizados nos laboratórios da UFTM.

A técnica de DRX explora o fenômeno físico da difração, que ocorre quando ondas, como os raios X, interagem com objetos de dimensões comparáveis ao seu comprimento de onda, como os planos atômicos dos cristais. Quando a radiação incide sobre um cristal, a interação com os planos paralelos de átomos pode resultar em interferência construtiva, gerando feixes difratados detectáveis. Esse comportamento é descrito pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \qquad (6)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre os planos cristalinos, e θ é o ângulo de incidência. A ocorrência da difração em determinados ângulos permite determinar características estruturais da amostra, como espaçamento interplanar, orientação dos cristais, parâmetros de rede e identificação de fases cristalinas.

O funcionamento do difratômetro baseia-se na emissão de elétrons em um tubo de raios catódicos, onde um filamento metálico (geralmente de tungstênio) é aquecido por efeito

Joule. Os elétrons gerados são acelerados e colidem com um alvo metálico, emitindo radiação X. Essa radiação é filtrada, geralmente por meio de filtros de cobre, de forma a produzir raios X monocromáticos, que são então direcionados à amostra.

Durante a medição, a amostra sofre uma varredura angular por meio de um goniômetro. Os raios X difratados são coletados por detectores e convertidos em sinais que são processados por softwares especializados. O resultado é o difratograma, um gráfico que exibe a intensidade dos picos de difração em função do ângulo 2θ. Cada pico corresponde à reflexão dos feixes em planos específicos, identificáveis por meio da comparação com os padrões do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Além da identificação das fases, os picos do difratograma podem ser analisados por meio dos índices de Miller (hkl), que representam a orientação dos planos cristalinos na célula unitária. Para estruturas do tipo cúbica de faces centradas (CFC), a distância interplanar d_{hkl} pode ser determinada pela equação:

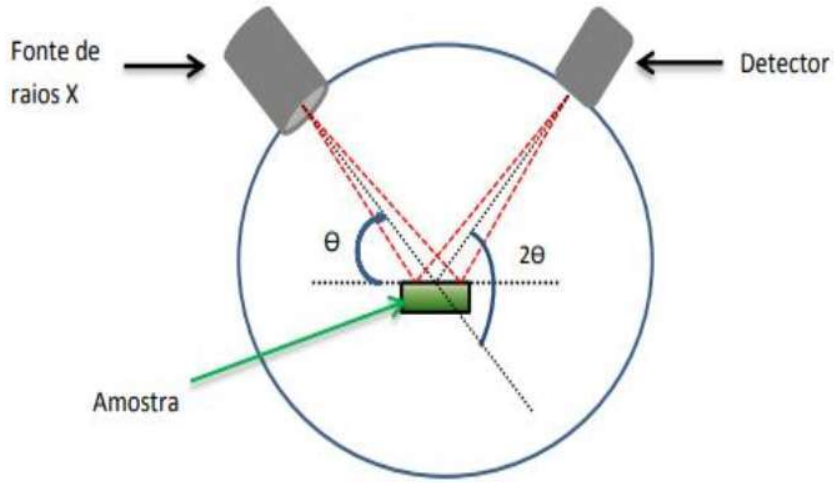
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \qquad (7)$$

e, substituindo-se na equação de Bragg, obtém-se:

$$\lambda = \frac{2a\ sen(\Theta)}{\sqrt{h^2k^2l^2}} \qquad (8)$$

Com isso, é possível estimar os parâmetros da rede cristalina e compreender, de forma precisa, as transformações estruturais induzidas nos vidros com a formação de nanocristais incorporados, bem como a influência de diferentes aditivos na composição da matriz vítrea.

Figura 16 - Esquema da instrumentação do DRX.



Fonte: Nascimento-Dias, (2021).

4.7.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é uma técnica essencial para a caracterização avançada de materiais, oferecendo imagens com altíssima resolução, superiores às obtidas por microscópios ópticos convencionais. Por meio dessa técnica, é possível investigar aspectos estruturais e morfológicos de uma amostra, bem como identificar defeitos, relações de orientação entre fases cristalinas e até mesmo o espaçamento entre planos atômicos, dependendo da resolução do equipamento (Williams; Carter, 2009).

O princípio de funcionamento da MET baseia-se na interação de um feixe de elétrons altamente energizado com a amostra. Os elétrons são gerados pelo aquecimento de um filamento metálico — geralmente tungstênio ou LaB_6 — em um tubo de vácuo, sendo então acelerados por uma diferença de potencial e focalizados por um sistema de lentes eletromagnéticas (condensadoras, objetivas e projetoras). A amostra, com espessura inferior a aproximadamente 200 nm, deve ser suficientemente delgada para permitir a transmissão dos elétrons.

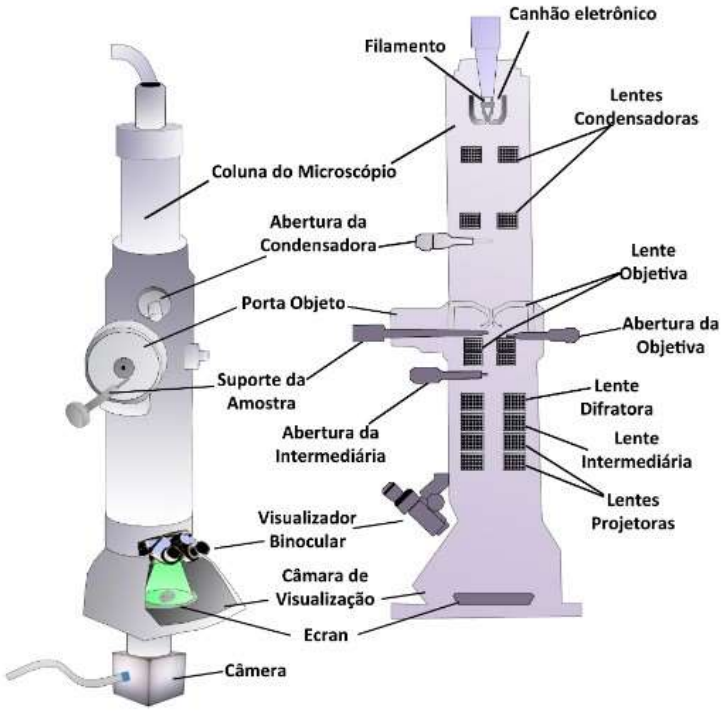
Ao atravessarem a amostra, os elétrons sofrem diferentes tipos de espalhamento conforme a densidade e a estrutura interna do material. Esses espalhamentos geram contrastes variados nas imagens: os elétrons que sofrem pouco desvio originam imagens de campo claro, enquanto os que são difratados pelos planos cristalinos contribuem para as imagens de campo escuro. A posição angular dos feixes difratados obedece à Lei de Bragg, e a intensidade

registrada em cada ponto da imagem está relacionada à orientação cristalográfica local do material.

As imagens dos nanocristais formados na matriz vítrea foram obtidas com um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM-2100, operando a 200 kV, localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. O equipamento está acoplado a um analisador espectroscópico de raios X por energia dispersiva (EDS) da Thermo Scientific, o que permite complementar a caracterização microestrutural com análise elementar local. Para a preparação das amostras, estas foram tratadas termicamente por 24 horas e, em seguida, pulverizadas utilizando almofariz e pistilo de porcelana, de modo a obter uma dispersão adequada para análise.

A Figura 17 apresenta um esquema simplificado dos principais componentes da MET, ilustrando o trajeto do feixe de elétrons e os elementos responsáveis pela formação e ampliação das imagens de alta resolução.

Figura 17 – Diagrama dos principais componentes de um microscópio eletrônico de transmissão.



Fonte: Amaral & Branco, (2024).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, serão apresentados os resultados e discussões obtidos por meio das técnicas de caracterização ópticas (AO, PL e tempo de vida) e estruturais (DRX e TEM) utilizadas na Perovskita crescida em matriz vítrea. Entretanto, os resultados são parciais, visto que a amostra ainda não foi submetida a todas as técnicas propostas.

5.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA E FOTOLUMINESCÊNCIA

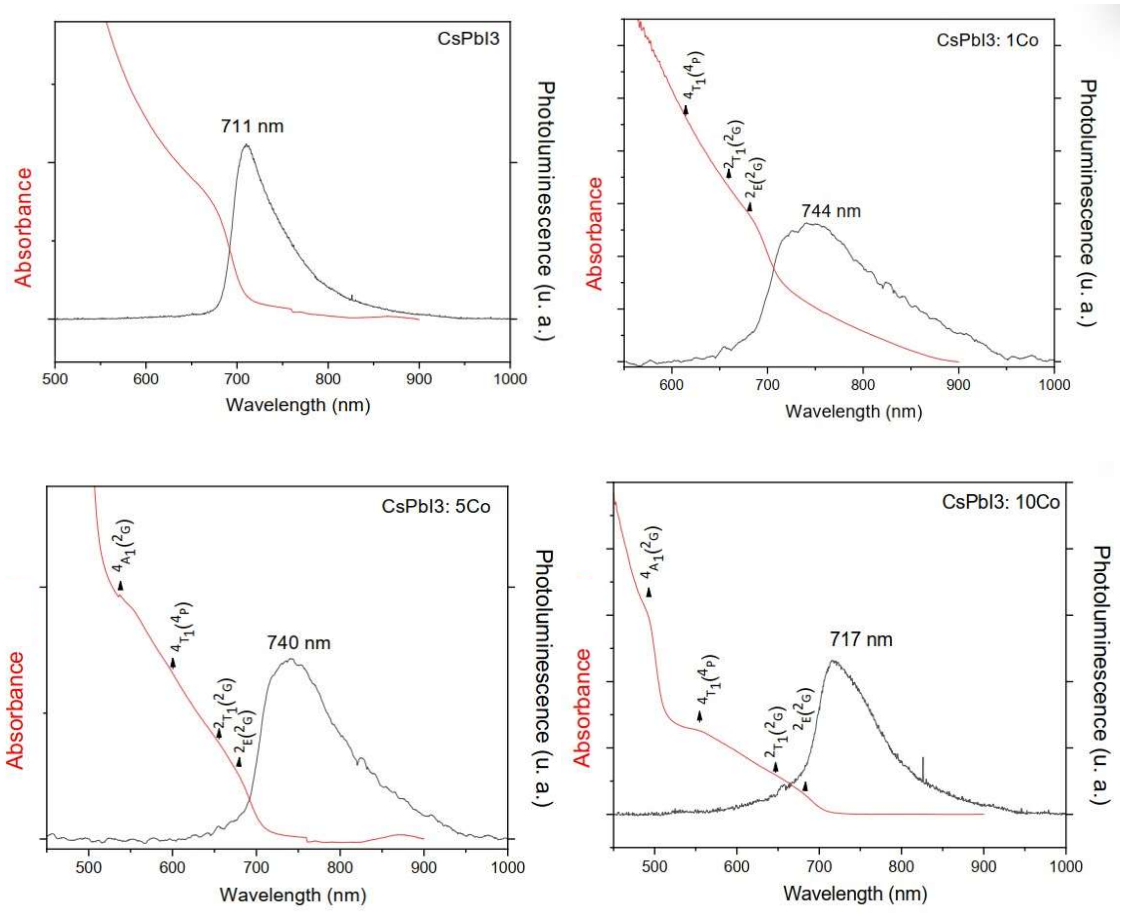
Este tópico é fundamental para o desenvolvimento do trabalho, pois é a partir dos resultados apresentados que se analisarão as potenciais aplicações do novo material. Assim, para facilitar a compreensão e tornar a exposição mais direta, essa seção será organizada conforme os diferentes métodos de tratamento térmico aplicados.

5.1.1 Matriz Vítrea não Submetida ao Tratamento Térmico

A Figura 18 mostra os espectros de AO e PL das amostras de Perovskita dopadas com 0%, 1%, 5% e 10% de Cobalto. Observa-se que a Perovskita sem dopagem apresenta um pico de absorção fora da faixa visível e um pico de emissão dentro dessa faixa, um comportamento já documentado na literatura (Guvenc et al., 2019). Assim, para analisar o que ocorre com os picos no espectro de AO da matriz contendo cristais de perovskita dopados com diferentes porcentagens de cobalto, 1%, 5% e 10%, é preciso analisar como essas porcentagens diferentes afetam o comportamento dos picos. A introdução de diferentes concentrações de íons de cobalto (Co^{2+}) na matriz vítrea contendo nanocristais de perovskita $CsPbI_3$ provoca mudanças significativas nos espectros de AO e PL, refletindo alterações estruturais e eletrônicas no material. A substituição parcial do Pb^{2+} pelo Co^{2+} no sítio B da estrutura perovskita ABX_3 resulta em distorções locais nos octaedros PbI_6, modificando o campo cristalino e, consequentemente, os estados eletrônicos da banda de valência e condução (Tang & Tang, 2023). Essas modificações são evidenciadas pelo deslocamento dos picos de emissão: de 711 nm na amostra sem dopagem para 744 nm (1% Co), 740 nm (5% Co) e 717 nm (10% Co). Assim, o deslocamento inicial para o vermelho indica uma diminuição do bandgap óptico devido à introdução de níveis eletrônicos intermediários associados às transições d–d características dos íons de Co^{2+}, como $^4T_1(F)$, $^4T_2(F)$ e $^4T_1(P)$ (Kittel,

2004; Williams & Carter, 2009). Além disso, a presença de bandas discretas na região do visível nos espectros de absorção das amostras dopadas confirma a contribuição do Co^{2+} como centro ativo de absorção. Em concentrações elevadas, como 10%, o leve deslocamento de retorno para comprimentos de onda menores (717 nm) pode ser atribuído à saturação de dopantes, aumento de recombinação não radiativa ou autoabsorção, efeitos observados em sistemas fortemente dopados (Jena et al., 2019; Ye et al., 2019). Tais resultados também sugerem que o Co^{2+} interfere na cinética de crescimento dos nanocristais, influenciando o confinamento quântico, uma vez que alterações no tamanho dos cristais impactam diretamente suas propriedades ópticas (Pavani, 2016; Silva, 2008). Assim, a dopagem com cobalto se apresenta como uma estratégia eficiente para ajustar a resposta óptica dos nanocristais de $CsPbI_3$, com aplicações promissoras em dispositivos optoeletrônicos.

Figura 18 - Espectro de AO e PL dos cristais de Perovskita crescidos em matriz vítrea com dopagem de 0%, 1%, 5% e 10% de Cobalto - sem tratamento térmico

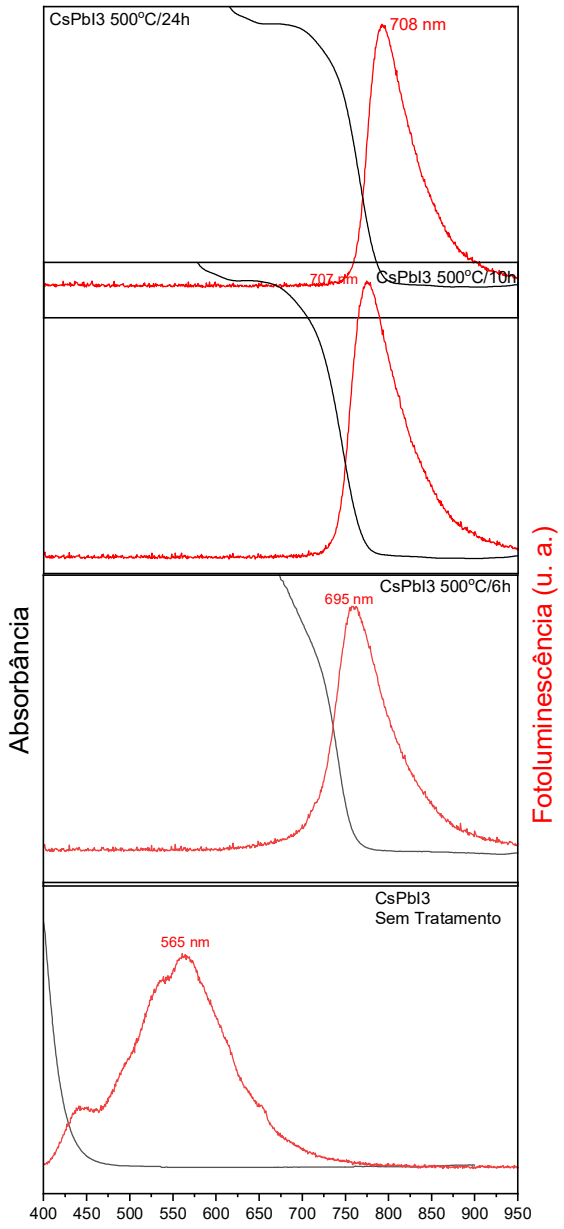


Fonte: Próprio autor, (2024).

5.1.2 Matriz vítrea submetida ao tratamento térmico

A Figura 19 exibe os espectros de AO e PL das amostras de Perovskita sem dopagem de Cobalto. A partir da comparação entre diferentes tempos de tratamento térmico, nota-se um claro deslocamento das bandas de absorção e emissão para comprimentos de onda maiores, indicando uma transição para energias mais baixas — a emissão, por exemplo, migra de aproximadamente 565 nm para a região próxima dos 708 nm. Esse comportamento sugere uma diminuição no confinamento quântico dos cristais, o que está de acordo com o que já foi relatado na literatura. Em particular, Kolobkova et al. (2021) observaram um fenômeno semelhante, em que a banda de emissão dos cristais de $CsPbI_3$ se desloca de 580 nm (2,13 eV) para cerca de 700 nm (1,77 eV) em decorrência do tratamento térmico da matriz vítrea.

Figura 19 - Espectros de AO e PL para amostras de nanocristais de Perovskita crescidos em matriz vítrea com 0% de Cobalto em diferentes tempos de tratamento térmico

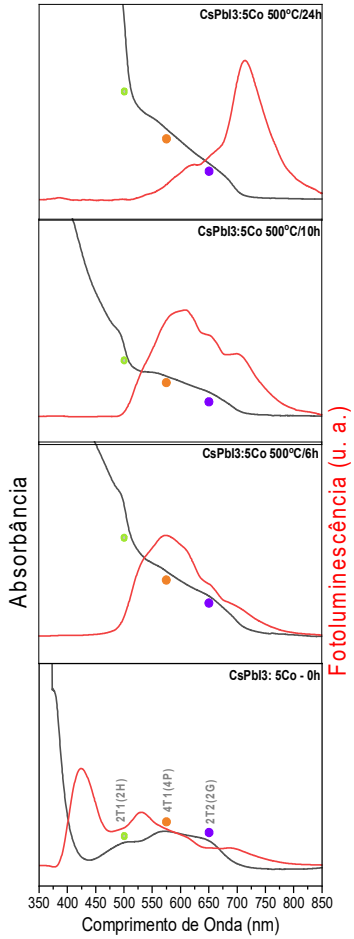


Fonte: Próprio autor, (2024).

A Figura 20 apresenta os espectros de AO da matriz contendo cristais de perovskita dopados com 5% de cobalto, submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico a 500 °C. Observa-se que o aumento do tempo de tratamento térmico provoca mudanças significativas na posição, intensidade e definição dos picos de absorção. Inicialmente, os picos estão bem definidos e intensos, indicando uma estrutura ordenada com múltiplas transições eletrônicas ativas. Entretanto, à medida que o tempo de tratamento térmico aumenta, os picos tornam-se

progressivamente mais largos e menos intensos, com deslocamento para comprimentos de onda maiores. Esses efeitos sugerem a presença de processos de recristalização, aumento do tamanho de grão, modificação da banda proibida e possível formação de defeitos estruturais ou fases secundárias, que reduzem a densidade de estados eletrônicos disponíveis para transições ópticas. Tais fenômenos são consistentes com a literatura, que aponta que tanto a dopagem com íons metálicos quanto o tratamento térmico influenciam diretamente a estrutura eletrônica e a resposta óptica das perovskitas (Snaith, 2013; Stoumpos et al., 2013; Gao et al., 2014; Zhao & Zhu, 2016; Zhang et al., 2017).

Figura 20 - Espectros de AO para os nanocristais de Perovskitas dopadas com 5% de Cobalto crescidos em matriz vítrea submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico

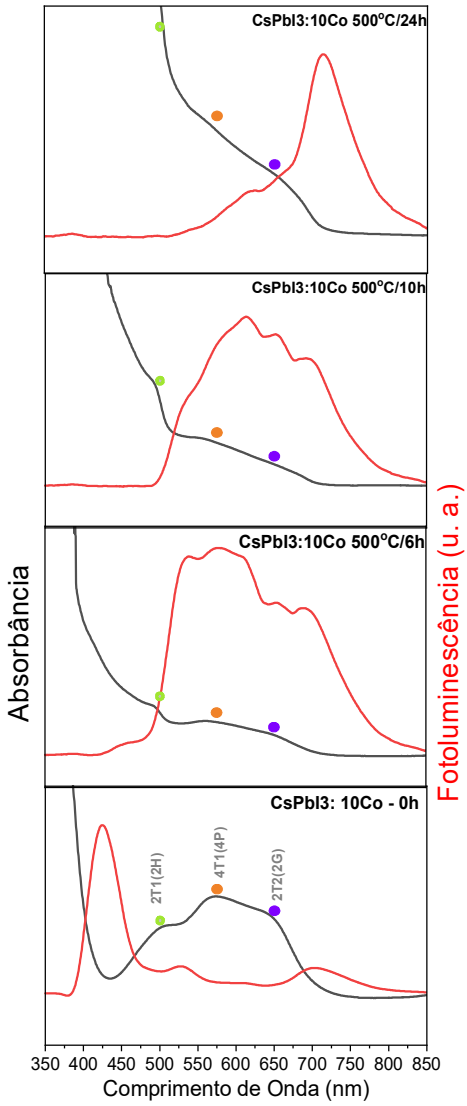


Fonte: Próprio autor, (2024).

A análise dos espectros de AO e PL dos nanocristais de perovskita dopados com 10% de cobalto revela alterações significativas nas propriedades ópticas em função do tempo de

tratamento térmico a 500 °C. Inicialmente, na amostra sem tratamento, os picos de absorção são bem definidos e múltiplos, indicando a presença de diversas transições eletrônicas e uma distribuição cristalina heterogênea. Com o aumento do tempo de tratamento, os espectros apresentam alargamento e redução na intensidade dos picos, além de um deslocamento gradual para maiores comprimentos de onda, sugerindo o crescimento dos nanocristais, diminuição do confinamento quântico e o surgimento de desordens estruturais. Paralelamente, os espectros de PL evidenciam um aumento significativo na intensidade de emissão após 6 h e 10 h de tratamento, indicando melhoria temporária da qualidade estrutural e possível passivação de defeitos superficiais. Contudo, após 24 h, a PL se torna mais intensa e ampla, mas com menor definição, o que pode ser atribuído à formação de centros emissores menos homogêneos ou fases desordenadas. Tais efeitos estão alinhados com estudos prévios que relatam a influência direta da dopagem e do tratamento térmico nas propriedades ópticas e estruturais das perovskitas (Snaith, 2013; Stoumpos et al., 2013; Gao et al., 2014; Zhao & Zhu, 2016; Zhang et al., 2017).

Figura 21 - Espectros de AO e PL dos nanocristais de Perovskita dopados com 10% de Cobalto crescidos em matriz vítrea submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico



Fonte: Próprio autor, (2024).

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

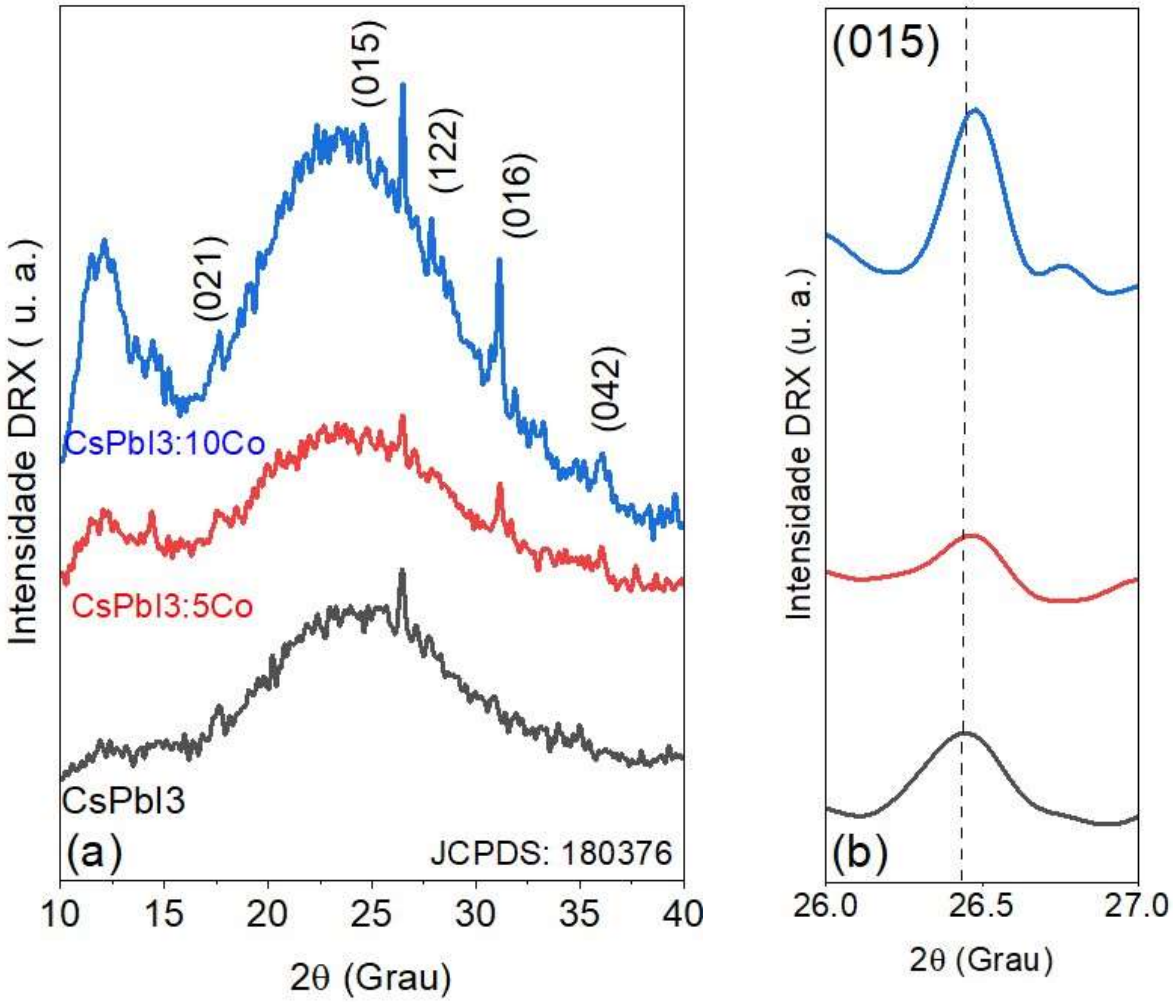
Os dados obtidos pelo ensaio de difração de raios X (DRX) foram tratados com o intuito de remover ruídos intensos e, posteriormente, plotados em um difratograma de Intensidade **versus** ângulo de difração 2θ, utilizando o *software Origin*. A análise estrutural foi realizada por meio do programa *X'Pert HighScore Plus* acoplado ao banco de dados *Card PDF-2 – ICDD*. Ressalta-se que, em geral, os picos de difração dos nanocristais crescidos em matriz vítrea são menos intensos e definidos devido à presença significativa de fase amorfa proveniente do vidro hospedeiro.

Ao analisar a Figura 22, observam-se vários picos característicos da estrutura cristalina da fase $CsPbI_3$, com destaque para os reflexos associados aos planos (021), (015), (122), (016) e (042), de acordo com o padrão JCPDS nº 180376. Em especial, o pico mais intenso, localizado em torno de $2\theta \approx 26{,}5°$, corresponde ao plano (015), típico da estrutura da perovskita $CsPbI_3$. Comparando-se as amostras não dopada, dopada com 5% e com 10% de Cobalto, observa-se um aumento na intensidade dos picos com o aumento da concentração de dopante, sugerindo maior cristalinidade dos nanocristais incorporados à matriz vítrea.

Além disso, a ampliação da região entre 26,0° e 27,0° (Figura b) mostra que não há deslocamento significativo do pico referente ao plano (015) com o aumento da dopagem com Co. Isso sugere que o Cobalto, embora influencie o crescimento e a organização dos cristais, não está substituindo diretamente os íons na rede cristalina da perovskita, mas sim está atuando de forma externa à estrutura cristalina – possivelmente como um íon ligado na superfície ou em defeitos estruturais.

Essas observações corroboram os dados ópticos analisados anteriormente, indicando que o Cobalto afeta as propriedades da perovskita principalmente por meio de interações de superfície e modificação da microestrutura, sem provocar alteração significativa nos parâmetros de rede.

Figura 22 - Difratograma dos nanocristais de Perovskita com 0%, 5% e 10% de Cobalto, crescidos em matriz vítrea

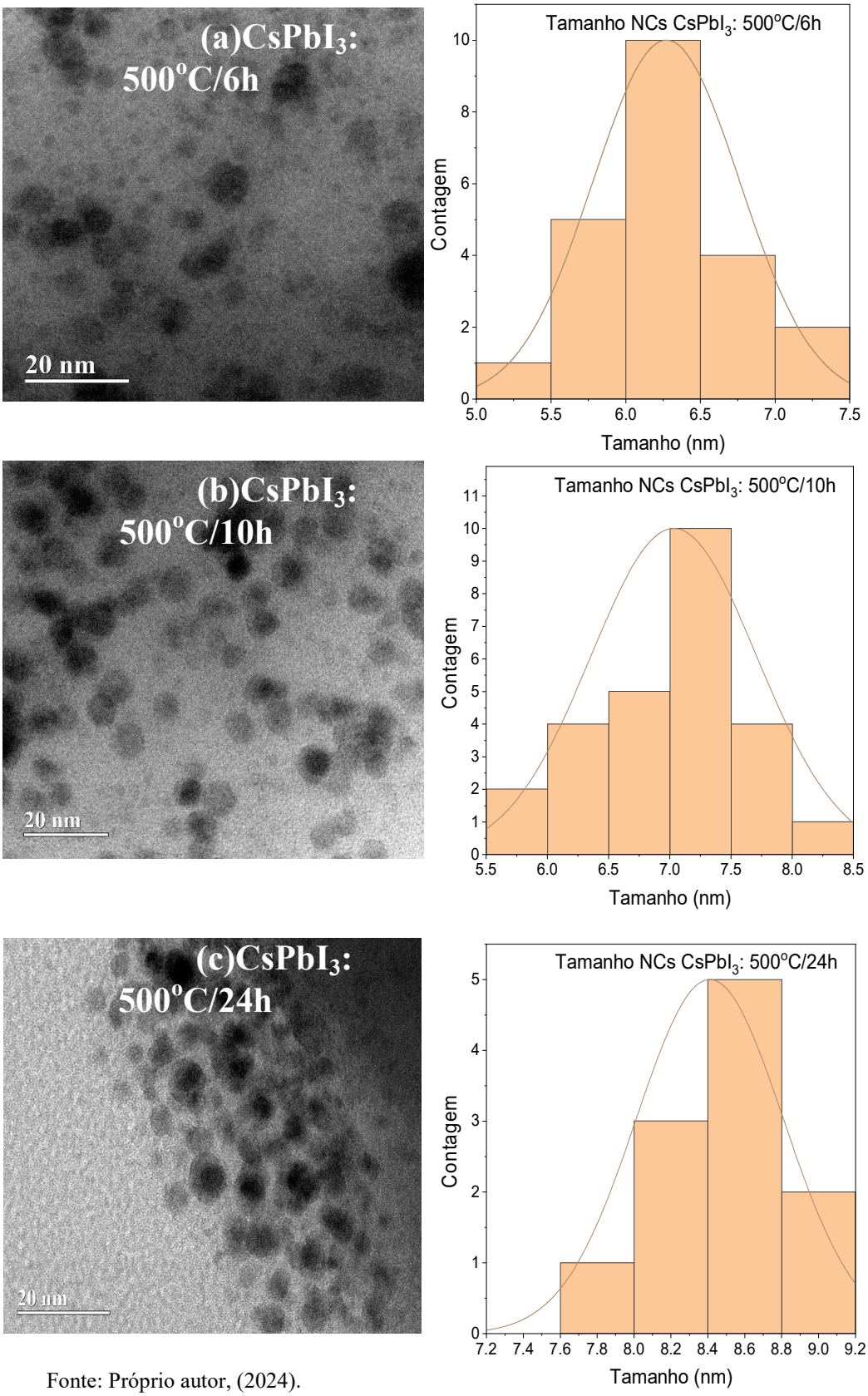


Fonte: Próprio autor, (2024).

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As informações obtidas a partir das imagens geradas pelas técnicas experimentais foram processadas com auxílio do software ImageJ, ferramenta que possibilitou a estimativa precisa do tamanho dos nanocristais, bem como a determinação das distâncias interplanares presentes em sua estrutura. A Figura 23 apresenta uma micrografia representativa de uma região da matriz vítrea contendo cristais de perovskita isenta de dopagem com cobalto. A análise visual dessa imagem revela que os cristais exibem formato regular e encontram-se distribuídos de maneira homogênea ao longo da matriz vítrea, indicando um crescimento uniforme em condições controladas de síntese.

Figura 23 – Imagem obtida por microscopia eletrônica revelando os nanocristais de perovskita formados na matriz vítrea sem adição de cobalto



Fonte: Próprio autor, (2024).

As micrografias apresentadas na Figura acima ilustram a evolução morfológica dos nanocristais de $CsPbI_3$ incorporados em matriz vítrea após tratamentos térmicos realizados a 500 °C por diferentes intervalos de tempo: 6 h, 10 h e 24 h. Observa-se, por meio das imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), que há um aumento progressivo no tamanho médio dos cristais conforme o tempo de tratamento térmico é ampliado.

Utilizando o software ImageJ, foram mensuradas as dimensões de diversos cristais presentes em cada uma das micrografias, permitindo construir histogramas de distribuição de tamanho. No tratamento de 6 h, os cristais apresentam um tamanho médio em torno de 5,5 nm. Após 10 h, esse valor aumenta para aproximadamente 6,8 nm e, com 24 h de tratamento térmico, os cristais atingem em média 8,6 nm.

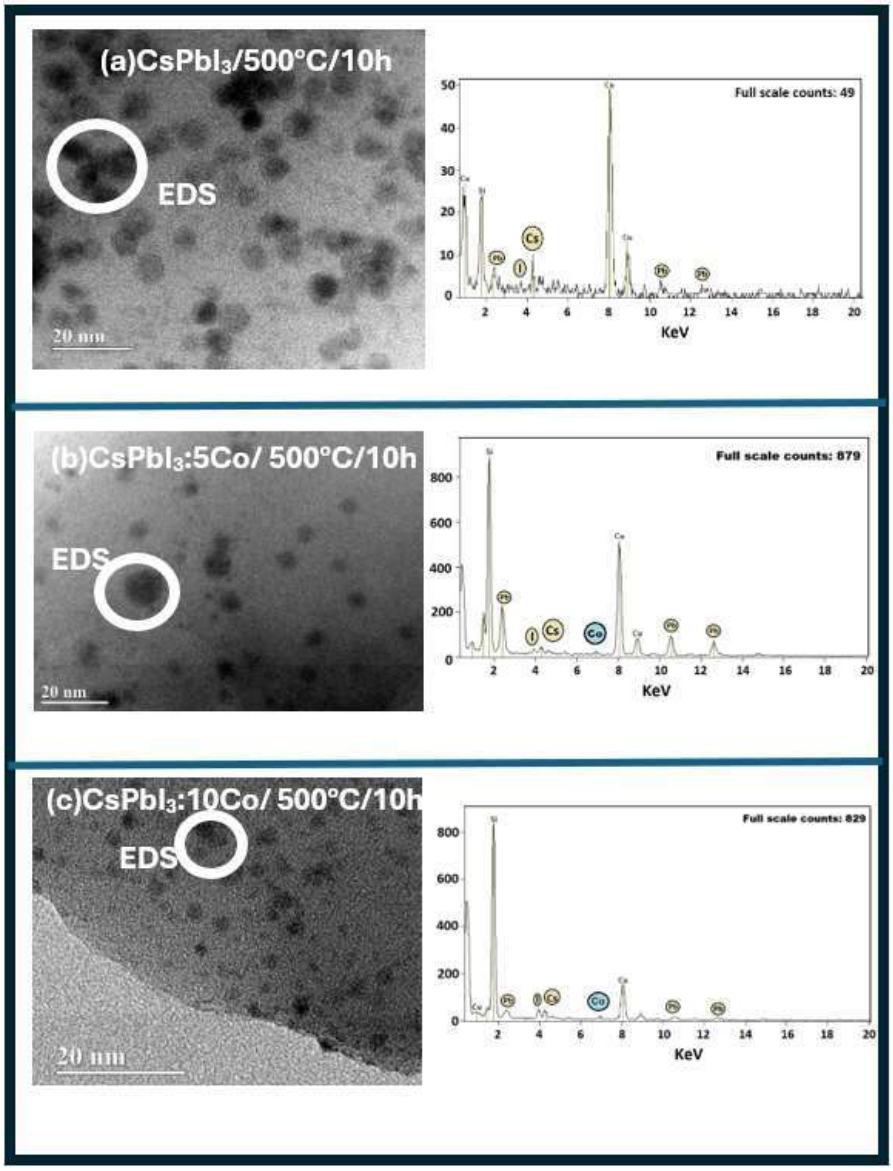
Considerando que o raio de Bohr dos nanocristais de $CsPbI_3$ é da ordem de 12 nm (Protesescu et al., 2015; Chen, 2019), os tamanhos observados em todas as condições de tratamento analisadas permanecem abaixo desse limite. Isso indica que os sistemas ainda se encontram sob regime de forte confinamento quântico ($R << a_B$), o que favorece a quantização de níveis energéticos de elétrons e lacunas (Regina Gonçalves, 2017).

Essa análise evidencia que o tempo de tratamento térmico é um parâmetro essencial no controle do crescimento dos nanocristais, e, portanto, na modulação de suas propriedades ópticas e eletrônicas. Mesmo após 24 h, o tamanho dos cristais permanece dentro da faixa em que os efeitos quânticos predominam, o que é vantajoso para aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

5.3.1 Microscopia de Transmissão Eletrônica e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

De acordo com a imagem a seguir é possível analisar os resultados obtidos por Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) para as amostras de $CsPbI_3$ dopadas com 0%, 5% e 10% de cobalto (Co), tratadas termicamente a 500 °C por 10 horas.

Figura 24 – Imagem obtida micrografias dos nanocristais de perovskita com 0%, 5% e 10% de cobalto, crescidos em matriz vítrea, e espectroscopia de energia dispersiva de raios-x



Fonte: Próprio autor, (2024).

As micrografias obtidas por Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM) evidenciam a influência da dopagem com cobalto (Co) na morfologia dos nanocristais de $CsPbI_3$ incorporados em matriz vítrea e tratados termicamente a 500 °C por 10 horas. Na amostra sem dopagem (0% Co), observa-se uma menor densidade de nanocristais, com morfologia irregular e dispersão esparsa. Já para 5% de Co, nota-se um aumento na densidade de partículas com formato mais definido, sugerindo um crescimento mais ordenado dos cristais. Com 10% de Co, a densidade e o tamanho médio dos nanocristais aumentam ainda mais, indicando que o dopante atua como catalisador de nucleação e crescimento, o que está em consonância com observações reportadas por Tkach (2023) sobre a atuação de dopantes em perovskitas.

As análises de EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X) confirmam a presença dos elementos constituintes da estrutura de perovskita (Cs, Pb e I) em todas as amostras. Nas amostras dopadas (5% e 10% Co), os espectros evidenciam a presença clara do cobalto, com intensidade proporcional à concentração adicionada. A ausência de picos indicativos de fases secundárias sugere que o Co encontra-se bem disperso na matriz, provavelmente associado à superfície dos nanocristais ou às regiões interfaciais, sem substituição efetiva dos íons A ou B da estrutura cristalina da perovskita (Huamán et al., 2023). Esse comportamento reforça a hipótese de que o Co atua como modificador estrutural externo, sem perturbar significativamente a rede cristalina da $CsPbI_3$.

Os resultados obtidos são coerentes com a literatura sobre materiais perovskitas dopados com metais de transição, que aponta a capacidade de dopantes como o Co^{2+} de promover o ordenamento estrutural sem provocar deslocamentos de picos de difração ou alterações substanciais na estrutura da rede (Ortega-San-Martín, 2023; Huamán et al., 2023).

Esse comportamento é consistente com o que é relatado na literatura sobre perovskitas dopadas com metais de transição, como discutido por Tkach (2023) e outros autores no livro *Perovskite Ceramics: Recent Advances and Emerging Applications*.

6 CONCLUSÕES

Os resultados parciais desta pesquisa demonstram que a síntese de nanocristais de $CsPbI_3$ dopados com cobalto em matriz vítrea foi realizada com sucesso, alcançando até o momentos alguns os objetivos propostos. As análises microestruturais por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) confirmaram a formação e distribuição homogênea dos

nanocristais na matriz vítrea, com morfologia bem definida, que em breve serão analisadas com a dopagem do cobalto. Aliás, a incorporação eficiente dos íons de Co^{2+} promoveu alterações notáveis nas propriedades ópticas do sistema, indicando sua influência na estrutura eletrônica do material.

O tamanho médio dos cristais, estimado em aproximadamente 7 nm com auxílio do software ImageJ, é significativamente menor que o raio de Bohr típico para $CsPbI_3$, estimado em 12 nm (Protesescu et al., 2015; Chen, 2019), o que indica a ocorrência de forte confinamento quântico (Regina Gonçalves, 2017).

Ainda, o tratamento térmico aplicado contribuiu para o deslocamento das bandas de emissão para a região do vermelho visível, o que sugere uma redução do confinamento quântico em virtude do crescimento dos nanocristais, conforme proposto por Efros & Efros (1982) e evidenciado nas análises de espectroscopia óptica.

A dopagem com íons Co^{2+} também impactou as propriedades ópticas dos nanocristais, como evidenciado pela modificação nos espectros de absorção e emissão, demonstrando a sensibilidade do material à concentração de dopantes. A sobreposição dos espectros de absorção óptica (AO) e fotoluminescência (PL) é um indicativo da transferência de energia entre os $CsPbI_3$ e os íons dopantes.

Dessa forma, os resultados obtidos até o momento reforçam o potencial da rota de síntese por fusão em matriz vítrea como alternativa viável para a produção de materiais optoeletrônicos com elevada estabilidade térmica e ambiental, colaborando com o avanço de novas tecnologias baseadas em semicondutores nanoestruturados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDI-JALEBI, M. et al. **Optical absorption and photoluminescence spectroscopy.** Em: PAZOKI, MEYSAM.; HAGFELDT, ANDERS.; EDVINSSON, TOMAS. (Eds.). **Characterization Techniques for Perovskite Solar Cell Materials**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 49–79.

ALIVISATOS P. **Menos é Mais em Medicina**. Scientific American Brasil, Junho, n.1, p. 44 - 45, 2002.

AMARAL, Jônatas Bussador do; BRANCO, Paola Cristina. **Microscopia eletrônica – Atlas interativo de biologia celular.** São Paulo: Instituto de Ciências Biomédicas da USP, 2024. Disponível em: https://atin.icb.usp.br/inicio/topicos/comosab/mic-eletr/. Acesso em: 3 dez. 2024.

ANTIPAS, A.; GOUTERMAN, M. **Electronic States of Co, Ni, Rh, and Pd Complexes.** Journal of the American Chemical Society, v. 105, n. 15, p. 4896–4901, 1983.

ARAÚJO, Cristiano Maksuel Gomes de. Síntese, Caracterização E Estudo De Nanocristais Semicondutores De Bi2Te3 Dopados Com íons Magnéticos De Cromo Em Matrizes Vítreas. 2019.

ARSHAD, H., MAJID, A., KHAN, M.A.U. (2022). **Quantum Dots: Synthesis, Properties, and Applications**. In: Quantum Dots for Plant Systems. Nanotechnology in the Life Sciences. Springer, Cham.

AURÉLIO, M. et al. **Terras-raras: situação atual e perspectivas**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/bibliotecadigital>. Acesso em: 14 nov. 2024.

BENEDEK, N. A.; FENNIE, C. J. **Why Are There So Few Perovskite Ferroelectrics?** J. Phys. Chem. C, p. 117–13339, 2013.

BISWAS, A. et al. **Crystal and Electronic Structure Distortions in Halide Perovskites: A First-Principles Perspective.** Journal of Materials Chemistry A, v. 4, n. 39, 2016.

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

BRICHKIN, Sergey B.; RAZUMOV, Vladimir F. **Colloidal quantum dots: synthesis, properties and applications.** Russian Chemical Reviews, v. 85, n. 12, p. 1297–1312, 2016. DOI: 10.1070/RCR4656.

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

CALLISTER Jr., W.D.; RETHWISCH, D.G. **Materials Science and Engineering-An Introduction.** Rio de Janeiro: LTC, 5ª ed., 2009.

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

CAO, J. et al. **Interstitial Occupancy by Extrinsic Alkali Cations in Perovskites and Its Impact on Ion Migration.** Adv Mater. 2018 Jun.

CAO, Jiafeng; JI, Yuexia; SHAO, Zongping. **Perovskites for protonic ceramic fuel cells: a review.** Energy & Environmental Science, [s. l.], v. 15, 2022.

CARAM JR., Rubens. **Estrutura e propriedades dos materiais**. Apostilha de aula. Campinas: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2000.

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.

CHUN, D. H. et al. **Halide perovskite nanopillar photodetector**. ACS Nano, v. 12, n. 8, p. 8564–8571, 28 ago. 2018.
CHUN, Y. et al. **Review on Halide Perovskites for Optoelectronic Devices**. Advanced Functional Materials, 2018.

DANTAS, N. O. et al. **The effects of external magnetic field on the surface charge distribution of spherical nanoparticles**. Microelectronics Journal, v. 34, n. 5–8, p. 471–473, maio 2003.

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

EFROS, A. L.; EFROS, AL. L. **Interband Absorption of Light in a Semiconductor sphere**. Soviet Physics, v. 16, n. 07, p. 772–775, 1982.

EYCHMÜLLER, A. J. **Structure and Photophysics of Semiconductor Nanocrystals**. Phys. Chem. B, v.104, p. 6514-6528, 2000.

FERREIRA VITORETI, A. B. et al. **Células Solares Sensibilizadas por Pontos Quânticos. Química Nova**, v. 40, n. 4, p. 436–446, 27 nov. 2017.

GAO, P.; GRÄTZEL, M.; NAZEERUDDIN, M. K. **Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications**. Energy & Environmental Science, v. 7, n. 8, p. 2448–2463, 2014. https://doi.org/10.1039/C4EE00942H

GRAHN, H. T.; **Introduction to Semiconductor Physics**. New York, World Scientific Publishing, 1999.

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

HUAMÁN, J. L. C. et al. (2023). **Multiferroic perovskite ceramics: Properties and applications**. In: Perovskite Ceramics: Recent Advances and Emerging Applications. Elsevier.

HUO, N. et al. **Design Strategies for Perovskite Materials: From Theory to Devices**. Advanced Science, 2018.

HWANG, J. et al. **Perovskites in catalysis and electrocatalysis**. Science, v. 358, n. 6364, p. 751–756, 2017.

JENA, A. K.; KULKARNI, A.; MIYASAKA, T**. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects.** Chemical Reviews, v. 119, n. 5, p. 3036–3103, 13 mar. 2019.

KAGAN, Cherie R.; LIFSHITZ, Efrat; SARGENT, Edward H.; TALAPIN, Dmitri V. **Building devices from colloidal quantum dots**. *Science*, v. 353, n. 6302, p. aac5523, 2016.

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

KLIMOV, Victor I. **Nanocrystal quantum dots: from fundamental photophysics to multicolor lasing**. Los Alamos Science, n. 28, p. 214–220, 2003.

KOLNY-OLESIAK, J.; WELLER, H. **Synthesis and application of colloidal CuInS2 semiconductor nanocrystals**. ACS Applied Materials and Interfaces, v. 5, n. 23, p. 12221–12237, 11 dez. 2013.

KOLOBKOVA, E. V.; KUZNETSOVA, M. S.; NIKONOROV, N. V. **Perovskite CsPbX3 (X=Cl, Br, I) Nanocrystals in fluorophosphate glasses**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 563, p. 1–18, 1 jul. 2021.

KOVALENKO, M. V et al. **Prospects of Nanoscience with Nanocrystals**. 2015.

KUMAR JENA, A. et al. **Stabilization of α-CsPbI3 in Ambient Room Temperature Conditions by Incorporating Eu into CsPbI3**. Chemistry of Materials, v. 30, n. 19, p. 6668–6674, 16 set. 2018.

KUMAR JENA, A. et al. **Stability of Halide Perovskites: Challenges and Solutions**. ACS Energy Letters, 2018.

LAKOWICZ, J. R.: **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, 3ª Edição. Springer, 2006.

LOURENÇO, S. A. et al**. Structural and Optical Properties of Co2+-Doped PbSe Nanocrystals in Chalcogeneide Glass Matrix.** Journal of Physical Chemistry C, v. 119, n. 23, p. 13277–13282, 11 jun. 2015.

LYRA, M. A., et al. **Ferramentas analíticas aplicadas à caracterização de complexos de inclusão fármaco-ciclodextrina**. Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada 31.2 (2010): 117-124.

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

MENDES JÚNIOR, D. R., 2004, **Crescimento e Caracterização de Nanocristais Semicondutores em Matrizes Vítreas, Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, Brasil.

MOLLER, C. K. **Crystal structure and photoconductivity of cæsium plumbohalides**. Nature vol. 182 1436 (1958).

MORIARTY, Philip. **Nanostructured materials**. Reports on Progress in Physics, v. 64, n. 3, p. 297–381, 2001. DOI: 10.1088/0034-4885/64/3/201.

MORSHIDY, H. Y.; SADEQ, M. S. **Influence of cobalt ions on the structure, phonon emission, phonon absorption and ligand field of some sodium borate glasses.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 525, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119666

MONTANARELLA, F.; KOVALENKO, M. V. **Three Millennia of Nanocrystals**. ACS Nano, v. 16, n. 4, p. 5085–5102, 26 abr. 2022.

MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. **Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 115, n. 19, p. 8706–8715, 1993.

NASCIMENTO, M. L. F. **Condutividade elétrica em vidros de boratos, silicatos, e silíciosulfatos de íons alcalinos**. 2000. 196 f. Dissertação (Mestrado em Física do Estado Sólido) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43133/tde-09122001-161054/publico/Dissertacao.pdf>. Acesso em: 2024.

NASCIMENTO-DIAS, Bruno Leonardo**. Aplicação da difração de Raios X para caracterização mineralógica de meteoritos: conceitos físicos e os processos experimentais.** Revista Brasileira de Física Tecnológica Aplicada, Ponta Grossa, v. 8, n. 2, p. 01–15, set. 2021

NETO E. S. F., DANTAS N. O., LOURENCO S. **A. Carrier dynamics in the luminescent states of Cd1 xMnxS nanoparticles: effects of temperature and xconcentration.** Physical Chemistry Chemical Physics 2012, 1493-1501

OLIVEIRA, Ivan S.; JESUS, Vitor L. B.; **Introdução á Física do Estado Sólido** - 1ª Edição, Editora Livraria da Física. 2005.

ORTEGA-SAN-MARTÍN, L. (2023). **Introduction to perovskites.** In: Perovskite Ceramics: Recent Advances and Emerging Applications. Elsevier.

PADILHA, Angelo Fernando. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. São Paulo: Hemus, 1997.

PAVANI, RENATO. **Síntese e caracterização de nanocristais semicondutores magnéticos diluídos de Bi 2 Te 3 e Bi 2-x Mn x Te 3 em matrizes vítreas** . Uberaba: Universidade Federal do Triângulo Mineiro, 2016.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. 4. ed. Brooks/Cole, 2009.

PEREZ, J. (Ed.). **Ceramic Materials: Synthesis, Performance and Applications**. Nova Science Publishers, 2017.

PINHEIRO, Carlos Basílio. 2012**. Fragmentos de Cristalografia**. Departamento de Física - Universidade Federal de Minas Gerais.

PINTO, H. et al. **Perovskite Solar Cells: Review of Recent Progress**. Materials Today Energy, 2018.

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

PROTESESCU, L. et al. **Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX3, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut**. Nano Letters, v. 15, n. 6, p. 3692–3696, 10 jun. 2015.

RAPHAEL, E. et al. **Células Solares de Perovskitas: Uma Nova Tecnologia Emergente**. Química Nova, v. 41, n. 1, p. 61–74, 1 jan. 2018.

REGINA GONÇALVES, E. **Crescimento e caracterização de nanocristais de Bi2S3 dopados com cromo em matrizes vítreas**. Uberaba: Universidade Federal do Triângulo Mineiro , 16 fev. 2017.

ROGACH, A. L. **Semiconductor nanocrystal quantum dots: synthesis, assembly, spectroscopy and applications.** Vienna: Springer, 2008.

ROMANO, R., 2007, **Nanocompósitos e Nanoestruturas de Semicondutores das Famílias II-VI e IV-VI,** Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil.

SCHMID, G (Ed). **Nanoparticles From Theory do Application**. Weinheim, WILEY VCH verlang GmbH & Co. KGaA, 2004

SCHMIDT LC, PERTEGÁS A, GONZÁLEZ-CARRERO S, MALINKIEWICZ O, AGOURAM S, MÍNGUEZ ESPALLARGAS G, BOLINK HJ, GALIAN RE, PÉREZ-PRIETO J. **Nontemplate synthesis of CH3NH3PbBr3 perovskite nanoparticles**. J Am Chem Soc. 2014 Jan 22;136(3):850-3. doi: 10.1021/ja4109209. Epub 2014 Jan 9. PMID: 24387158.

SERQUEIRA OLIVEIRA, E. **Estudo de parâmetros espectroscópicos de íons de Nd3+ no sistema vítreo SNAB (Sio2 - Na2CO3 - Al2O3 - B2O3) 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 1-x A x Te (A = Mn; Co) no Sistema Vítreo**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2015.

SILVA, R. S. et al. **Luminescence in semimagnetic Pb1−xMnxSe 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., 2008. **Síntese e Estudo das Propriedades Ópticas e Magnéticas de Pontos Quânticos de Pb1-xMnxS Crescidos em Matrizes Vítreas**, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília-DF, Brasil

SILVA, A. S., 2012, **Crescimento, Caracterizações e Estudo de Nanocristais de ZnTe e Zn1-xMnxTe em Matrizes Vítreas**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, Brasil.

SILVA, R. S.; MORAIS, P. C.; QU, F.; ALCALDE, A. M.; DANTAS, N. O.; SULLASI, H. S. L. **Synthesis process controlled magnetic properties of Pb1-xMnxS nanocrystals.** Applied Physics Letters, v. 90(25), p. 253114-1- 253114-3, 2007

SILVA, R. S. et al. **Synthesis process controlled of semimagnetic Bi2-xMn xS3 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 Bi2-xMnxTe3 nanocrystals in a host glass matrix.** Journal of Alloys and Compounds, v. 648, p. 778–782, 20 jul. 2015.

SILVA R. S., MOARAIS P. C., MILLA A. M. A., FANYAO, Qu ; MONTE A. F. G., ; DANTAS, N. O. **Optical properties of PbSe quantum dots embedded in oxide glass.** Journal of Non-Crystalline Solids 2006, 352, 3522-3524.

SILVA, F. O.. **O Estado da Arte da Síntese de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais**. Química Nova, Vol. 33, No. 9, 1933-1939, 2010

SILVA, M.J. **Crescimento e Caracterização de Pontos Quânticos de InAs AutoFormados.** Tese de Doutorado em Física. Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1999.

SIMATUPANG, J. W. et al. **Perovskite-based light-emitting diodes**. In: HUAMÁN, J. L. C. et al. Perovskite Ceramics, 2023.

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

SNAITH, H. J. **Perovskites: The emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells.** The Journal of Physical Chemistry Letters, v. 4, n. 21, p. 3623–3630, 2013. https://doi.org/10.1021/jz4020162.

SONG, T.-B. et al. **Journal of Materials Chemistry** A 2015, 3, 9032.

STOUMPOS, C. C.; MALLIAKAS, C. D.; KANATZIDIS, M. G. **Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties**. Inorganic Chemistry, v. 52, n. 15, p. 9019–9038, 2013. https://doi.org/10.1021/ic401215x

SHALÍMOVA, K. V**. Física de los semiconductores**. Moscú. Mir, 1975.

SKOOG, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª edição norte-americana, Editora Thomson, 2006.

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

SYAH, Rahmad et al. **The Effect of Structural Phase Transitions on Electronic and Optical Properties of CsPbI3 Pure Inorganic Perovskites.** *Coatings*, Basel, v. 11, n. 10, p. 1173, 2021. DOI: 10.3390/coatings11101173.

TANG, Y.; TANG, C. **Cobalt-Doped Halide Double Perovskites: Modulating Optoelectronic Properties.** Journal of Materials Science, 2023.

TAO, Q. et al. **Machine learning for perovskite materials design and Discovery**, 2021.

TILLEY, R. J. D. **Perovskites: Structure–Property Relationships**. Wiley, 2016.

TKACH, A. (2023). **Antiferrodistortive phase transition in doped strontium titanate ceramics: The role of the perovskite lattice vacancies**. In: Huamán, J. L. C. & Rivera, V. A. G. (Eds.). Perovskite Ceramics: Recent Advances and Emerging Applications. Elsevier.

VENZKE, Cristiane Schwartz. **Propriedades estruturais e eletrônicas de novos sistemas de perovskitas calcogênicas com potencial para aplicações fotovoltaicas/optoeletrônicas**. 2023. 105 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

WANG, W.; TADÉ, M. O.; SHAO, Z. **Research progress of perovskite materials in photocatalysis- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment**. Chemical Society Reviews, v. 44, n. 15, p. 5371–5408, 2015.

WANG, X. et al. **All-inorganic lead-free perovskites for optoelectronic applications.** Materials Chemistry Frontiers, v. 3, n. 3, p. 365–375, 1 mar. 2019.

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

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

WOGGON, ULRIKE. **Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots**. 1. ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1997. v. 1

XIA, Mengling et al. **Ultrastable Perovskite Nanocrystals in All-Inorganic Transparent Matrix for High-Speed Underwater Wireless Optical Communication**. Advanced Optical Materials, p. 2002239, 2021.

XIA, Y. et al. **Nanomaterials in optoelectronics: recent progress and perspectives**. Advanced Materials, 2021.

XU L. et al. **A comprehensive review of doping in perovskite nanocrystals/quantum dots: evolution of structure, electronics, optics, and light-emitting diodes**, Materials Today Nano, Volume 6, 2019.

XU, L. et al. **Role of metal dopants in perovskite quantum dots**. Nanoscale, 2019.

XU, K. et al. **Doping strategies for high-performance perovskite optoelectronic devices**. Advanced Functional Materials, 2019.

XU, Ke. et al. **Tuning from Quantum Dots to Magic Sized Clusters of CsPbBr3 Using Novel Planar Ligands Based on the Trivalent Nitrate Coordination Complex**, The Journal of Physical Chemistry Letters*,* 2019.

YANG, J. et al. **Rational synthesis, self-assembly, and optical properties of PbS-Au heterogeneous nanostructures via preferential deposition.** Journal of the American Chemical Society, v. 128, n. 36, p. 11921–11926, 13 set. 2006.

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

YE, Y. et al. **Highly Luminescent Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals Stabilized in Glasses for Light-Emitting Applications**. Advanced Optical Materials, v. 7, n. 9, 3 maio 2019.

YE, F. et al. **Highly Luminescent All-Inorganic Perovskite Nanocrystals Embedded in Glass Matrices.** Advanced Optical Materials, 2019.

YUAN, S. et al**. In Situ Crystallization Synthesis of CsPbBr3 Perovskite Quantum Dot-Embedded Glasses with Improved Stability for Solid-State Lighting and Random Upconverted Lasing.** ACS Applied Materials & Interfaces, v. 10, n. 22, p. 18918–18926, 11 maio 2018.

YUAN, Z. et al. **Encapsulation of Perovskite Nanocrystals into Inorganic Glasses for Enhanced Stability**. Nano Letters, 2018.

ZACHARIASEN, W. H. **The atomic arrangement in glass.** Journal of the American Chemical Society, v.54, n.10, p.3841-3851, out. 1932. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01349a006?journalCode=jacsat>. Acesso em: 2 dez. 2024.

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

ZHAO, Y.; ZHU, K. **Optimum bandgap for hybrid perovskite solar cells**. The Journal of Physical Chemistry Letters, v. 7, n. 24, p. 4943–4949, 2016. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b02175

ZHANG, T. et al. **Doping and defect engineering in hybrid halide perovskites for photovoltaic applications**. Journal of Materials Chemistry A, v. 5, n. 24, p. 11462–11482, 2017. https://doi.org/10.1039/C7TA02212E

ZHANG, Z. et al. **Coexisting CsPbCl3:CsPbI3 perovskite nanocrystal glasses with high luminescence and stability.** Chemical Engineering Journal, v. 385, p. 1–25, 1 abr. 2020.