



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Nilmar Silva Camilo

**ESTUDO OPTOESTRUTURAL DE PEROVSKITAS DE
IODETO DE CÉSIO E CHUMBO EM VIDRO DE
BOROSSILICATO: EFEITOS DA DOPAGEM COM
TERRAS RARAS E NIÓBIO**

Uberlândia – MG

FEVEREIRO/2026

NILMAR SILVA CAMILO

**ESTUDO OPTOESTRUTURAL DE PEROVSKITAS DE
IODETO DE CÉSIO E CHUMBO EM VIDRO DE
BOROSSILICATO: EFEITOS DA DOPAGEM COM
TERRAS RARAS E NIÓBIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade

Uberlândia- MG
FEVEREIRO/2026

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

- C183e
2026 Camilo, Nilmar Silva, 1990-
 Estudo optoestrutural de Perovskitas de iodeto de césio e chumbo
 em vidro de borossilicato [recurso eletrônico] : efeitos da dopagem com
 terras raras e nióbio / Nilmar Silva Camilo. - 2026.
- Orientador: Acácio Aparecido de Castro Andrade.
 Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de
 Pós-graduação em Física.
 Modo de acesso: Internet.
 Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2026.5019>
 Inclui bibliografia.
 Inclui ilustrações.
1. Física. I. Andrade, Acácio Aparecido de Castro, 1970-, (Orient.).
 II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-graduação em
 Física. III. Título.

CDU: 53



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Tese de Doutorado				
Data:	02 de fevereiro de 2026	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:40
Matrícula do Discente:	12213FIS001				
Nome do Discente:	Nilmar Silva Camilo				
Título do Trabalho:	Estudo optoestrutural de perovskitas de iodeto de cério e chumbo em vidro de Borossilicato: efeitos da dopagem com terras raras e nióbio.				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Sistemas nanoestruturados				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	<i>Estudo e desenvolvimento de novos materiais avançados para aplicações em dispositivos ópticos</i>				

Reuniu-se, por meio de videoconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: George Balster Martins - INFIS/UFU, Gustavo Foresto Brito de Almeida - INFIS/UFU, Ernesto Soares de Freitas Neto - UNIFEI, Samuel Leite de Oliveira - UFMS e Acácio Aparecido de Castro Andrade - INFIS/UFU, orientador do discente.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Acácio Aparecido de Castro Andrade, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos,

conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Acacio Aparecido de Castro Andrade, Coordenador(a)**, em 02/02/2026, às 17:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ernesto Soares de Freitas Neto, Usuário Externo**, em 02/02/2026, às 17:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Foresto Brito de Almeida, Professor(a) do Magistério Superior**, em 02/02/2026, às 17:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **George Balster Martins, Professor(a) do Magistério Superior**, em 02/02/2026, às 17:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Samuel Leite de Oliveira, Usuário Externo**, em 02/02/2026, às 17:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **7024509** e o código CRC **A751A92B**.

“A perseverança é a mãe da boa sorte.”

Miguel de Cervantes

CAMILO, N. S., **ESTUDO OPTOESTRUTURAL DE PEROVSKITAS DE IODETO DE CÉSIO E CHUMBO EM VIDRO DE BOROSSILICATO: EFEITOS DA DOPAGEM COM TERRAS RARAS E NIÓBIO**. 2026. 179 f. Tese (Doutorado Acadêmico em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2026. DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2026.5019>

RESUMO

Neste trabalho, as propriedades estruturais e ópticas de perovskitas de CsPbI_3 incorporadas em uma matriz vítrea de borossilicato, dopadas com íons de terras raras (Nd^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} e Ho^{3+}) e codopadas com Nb^{5+} foram investigadas. Os resultados mostram que o aumento da concentração de Nb^{5+} favorece sua incorporação à matriz vítrea e promove a formação da fase cúbica da perovskita. A adição de íons de terras raras também contribui para a estabilização dessa fase, embora sem evidência de um elemento dominante. A espectroscopia Raman confirmou a presença de modos vibracionais da matriz SNAB e a atuação do Nb^{5+} como modificador de rede. Os espectros de fotoluminescência, obtidos em função da temperatura, exibiram bandas associadas à CsPbI_3 , com máximo em ~ 720 nm (1,72 eV) a 77 K, deslocando-se para ~ 700 nm (1,78 eV) com o aumento da temperatura, além de alargamento espectral e supressão térmica da emissão. As amostras dopadas com Er^{3+} são o conjunto mais interessante pela estabilização da fase cúbica bem como um potencial termômetro ótico com sensibilidade relativa de 4,3 % K^{-1} . Esses resultados evidenciam que a codopagem com Nb^{5+} e íons de terras raras é uma estratégia eficiente para controlar a estabilidade estrutural e as propriedades ópticas de perovskitas de CsPbI_3 em matrizes vítreas.

Palavras-Chave: perovskita, haleto de chumbo, terra-rara, fase cúbica

CAMILO, N. S., **OPTOSTRUCTURAL STUDY OF CESIUM LEAD IODIDE IN BOROSILICATE GLASS: EFFECTS OF RARE EARTH AND NIOBIUM DOPING.** 2026. 179 s. Thesis (doctor's degree) – Pos-Graduation Program of Physical, Federal University of Uberlandia, Uberlandia 2026. DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2026.5019>

ABSTRACT

In this work, the structural and optical properties of CsPbI₃ perovskites embedded in a borosilicate glass matrix, doped with rare-earth ions (Nd³⁺, Er³⁺, Sm³⁺, and Ho³⁺) and co-doped with Nb⁵⁺, were investigated. The results show that increasing the Nb⁵⁺ concentration favors its incorporation into the glass matrix and promotes the formation of the cubic perovskite phase. The addition of rare-earth ions also contributes to the stabilization of this phase, although no dominant element could be identified. Raman spectroscopy confirmed the presence of vibrational modes associated with the SNAB glass matrix and the role of Nb⁵⁺ as a network modifier. Temperature-dependent photoluminescence spectra exhibited emission bands attributed to CsPbI₃, with a maximum at ~720 nm (1.72 eV) at 77 K, shifting to ~700 nm (1.78 eV) with increasing temperature, accompanied by spectral broadening and thermal quenching. Among the investigated samples, the Er³⁺-doped compositions are the most promising, due to the effective stabilization of the cubic phase and their potential application as optical thermometers, exhibiting a relative sensitivity of 4.3% K⁻¹. These results demonstrate that co-doping with Nb⁵⁺ and rare-earth ions is an efficient strategy to control the structural stability and optical properties of CsPbI₃ perovskites embedded in glass matrices.

Keywords: perovskite, lead halide, rare earth, cubic phase

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por tudo o que foi providenciado neste momento: pela manutenção da força, da perseverança e da resiliência em um período turbulento, no qual, entretanto, o brilho da esperança jamais se apagou.

Aos meus pais, Nilson e Marlene, por me darem a vida e por todo o apoio incondicional ao longo desta jornada.

Ao meu orientador, professor Acácio, por sempre me apoiar e proporcionar inúmeras oportunidades. Ao longo de quase sete anos, aprendi muito com ele sobre gestão, pesquisa, organização e condução de projetos. Boa parte das ferramentas que hoje disponho, tanto como candidato ao título de doutor quanto como futuro pesquisador, devo à sua orientação e exemplo.

Aos meus amigos de laboratório, Jorge, Vitor e Sthanley, que me acompanharam, aconselharam e estiveram presentes em todas as etapas deste percurso.

Aos professores Viviane e Djalmir, do grupo de pesquisa, que sempre ofereceram apoio nos momentos difíceis e contribuíram decisivamente nos momentos-chave da conclusão deste trabalho.

Ao Instituto de Física da UFU, pelo suporte institucional, e a todos os docentes que contribuíram de forma significativa para minha formação acadêmica e desenvolvimento científico.

Ao meu amigo José Carlos, cuja colaboração desde o mestrado até o doutorado foi essencial. Seu exemplo de dedicação e excelência científica continua a inspirar o grupo; suas produções físicas e intelectuais seguem sendo referência e guia.

Ao meu querido amigo Jordy (*in memoriam*), um excelente e talentoso químico, um pesquisador promissor e dedicado, um bom ouvinte, companheiro de café e conversas intermináveis sobre química, física e a vida. Caro companheiro, você deixou saudades.

E finalmente ao meu amigo e companheiro de laboratório Luiz, que me apoiou intensamente ao longo do doutorado com conselhos, ajuda prática e discussões valiosas. Um grande pesquisador que em breve também defenderá sua tese, e cuja ausência será sentida no grupo.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: (a) CsPbX_3 com $X = (\text{Cl}, \text{Br} \text{ e } \text{I})$ em solução, mostrando diferentes cores e tonalidades devido a alteração do ânion, bem como (b) o espectro de emissão das amostras. Além disso (c) o espectro de absorção também sobre deslocamento com a alteração do sítio do ânion. Figura adaptada de Protesescu <i>et al.</i> ¹⁴ .	3
Figura 1.2: Espectro de irradiância solar no topo da superfície terrestre e na superfície da atmosfera. Figura adaptada de Nasa ¹⁹ .	4
Figura 1.3: Diagrama de energias em cm^{-1} para o íon de Er^{3+} . Figura extraída de Qiu <i>et al.</i> ²⁹ .	6
Figura 1.4: Diagrama de energias em cm^{-1} para o íon de Ho^{3+} , utilizando duas fontes de bombeio diferente (a) 480 nm e (b) 640 nm. Figura extraída de Yu <i>et al.</i> ³³ .	7
Figura 1.5: Diagrama de energias em cm^{-1} para o íon de Nd^{3+} . Figura extraída de De Camargo <i>et al.</i> ³⁷ .	7
Figura 1.6: Diagrama de energias em cm^{-1} para o íon de Sm^{3+} . Figura adaptada de Gupta <i>et al.</i> ⁴¹ .	8
Figura 2.1: Célula primitiva de uma estrutura cúbica da perovskita. Figura extraída de Hermet ⁵⁶ .	13
Figura 2.2: Estruturas cristalinas observadas na perovskita de CsPbI_3 , fase (a) cúbica (α), (b) tetragonal (β), (c) ortorrômbica (γ) e (d) ortorrômbica de fase não perovskita (δ). Figura adaptada de Kim ⁵⁷ .	14
Figura 2.3: Compêndio de elementos da tabela periódica que podem ocupar os três sítios de perovskitas do tipo ABX_3 , baseada nos dados de Landolt-Börnstein ⁶⁴ . Figura extraída e adaptada de Schlom ⁶³ .	16
Figura 2.4: (a) Possíveis cátions que podem substituir o átomo de Pb na estrutura CsPbI_3 , sendo M-AT (metais alcalino terrosos), M-T (metais de transição) e M-TR (metais terras-raras). (b) Valor da energia de coesão em função do raio iônico. Figura extraída e adaptada de Chen <i>et al.</i> ⁶⁰ .	18
Figura 2.5: Tipos de defeitos em perovskitas de haleto de chumbo: i) cristais perfeitos ii) vacância no sítio A iii) vacância no sítio X iv) vacância no sítio B v) intersticial do sítio A vi) intersticial do sítio X vii) intersticial do sítio B viii) intersticial de impureza ix) antissítio A_B (A no sítio de B) x) antissítio A_X xi) antissítio X_B xii) antissítio X_A xiii) antissítio B_A xiv) antissítio B_X xv) discordâncias reticulares (deslocamento na rede) xvi) defeitos em contornos de grão xvii) defeito de Schottky (vacâncias de ânion e cátion ocorrendo simultaneamente) xviii) defeito	

de Frenkel (intersticial e vacância criados a partir do mesmo íon) xix) substituição por impureza. Figura extraída e adaptada de Ye <i>et.al</i> ⁷⁴	20
Figura 2.6: Representação esquemática de uma transição de <i>bandgap</i> direto, onde o decaimento dos elétrons ocorre da banda de condução diretamente para a banda de valência.	22
Figura 2.7: Representação esquemática de um processo de recombinação Auger, no qual o fóton emitido durante o decaimento de um elétron é reabsorvido por outro portador de carga. Este, por sua vez, dissipa a energia absorvida por meio de processos intrabanda, principalmente através da emissão de fônons.....	23
Figura 2.8: Representação esquemática de um <i>bandgap</i> de um semiconductor com um nível de armadilha	24
Figura 2.9: (a) Esquema de recombinação para elétrons: R_n representa a captura de um elétron da banda de condução pelo nível de armadilha, enquanto G_n corresponde à emissão térmica do elétron do nível de armadilha de volta à banda de condução. (b) Esquema de recombinação para lacunas: R_p representa a captura de uma lacuna (equivalentemente, a entrada de um elétron da armadilha na banda de valência), enquanto G_p descreve a emissão térmica de uma lacuna, ou seja, a transição de um elétron da banda de valência para ocupar o nível de armadilha.	25
Figura 2.10: Diagrama ilustrando a esquerda um sistema intolerante a defeitos com Si e a direita um sistema tolerante defeitos como MAPbI ₃ ⁷⁴	30
Figura 3.1: Foto das amostras obtidas pelo processo de síntese. Na vertical observamos a mudança do terra-rara e na horizontal a variação da concentração de Nb.	35
Figura 3.2: Princípio básico de funcionamento de um espectrômetro óptico.	36
Figura 3.3: Esquema simplificado de um aparato de coleta de dados de PL.	38
Figura 3.4: Imagem do equipamento do LabRAM HR Evolution.	41
Figura 4.1: (a) Padrões de difração de raios X; (b), (c) e (d) imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão; e (e), (f) e (g) padrões de difração de elétrons por área selecionada correspondentes às amostras contendo 0%, 2% e 5% em peso de Nd ³⁺ , respectivamente. Imagem extraída de Silva <i>et. al</i> ⁸⁴	44
Figura 4.2: Intensidade de luminescência com fonte de excitação em 405 nm para as amostras com (a) 2 e (b) 5% em peso de Nd ³⁺ iniciando em temperatura ambiente e indo até 600 K. A máxima amplitude do pico em 686 nm relativa à emissão da perovskita e do pico em 888 nm relativa à transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ do íon de Nd ³⁺ para as amostras com (c) 2 e (d) 5% em peso de Nd ³⁺ . Imagem extraída e adaptada de Silva <i>et. al</i> ⁸⁴	45
Figura 4.3: Tempo de vida do íon de Nd ³⁺ para as amostras com (a) 2 e (b) 5% em peso de Nd ³⁺ iniciando em temperatura ambiente e indo até 600 K. Imagem adaptada de Silva <i>et. al</i> ⁸⁴	46

Figura 4.4: (a) Análise térmica diferencial e (b) padrão de difração de raios X para as amostras com 0%, 1% e 2% de peso Er^{3+} . Imagem extraída de Silva <i>et. al</i> ⁸⁵	49
Figura 4.5: Microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução para as mostras sem Er^{3+} recozidas em 500 °C por (a) 1h, (b) 3h e (c) 6h o gráfico de barras abaixo mostra o tamanho médio das nanoestruturas. Imagem extraída de Silva <i>et. al</i> ⁸⁵	50
Figura 4.6: Espectros de absorção óptica (linhas pretas) e fotoluminescência (linhas vermelhas) com excitação de 355 nm para as amostras contendo (a) 0%, (b) 1% e (c) 2% em peso de Er^{3+} , recozidas a 500 °C por 1 h, 3 h e 6 h, dispostos de baixo para cima, respectivamente. Imagem extraída de Silva <i>et. al</i> ⁸⁵	51
Figura 4.7: (a) Transientes de fotoluminescência, com ajustes exponenciais, para as amostras contendo 0%, 1% e 2% em peso de Er^{3+} , recozidas por 6 h; (b) tempos de vida experimental da emissão da perovskita em função da concentração de Er^{3+} para os diferentes tempos de recozimento térmico estudados. Imagem extraída de Silva <i>et. al</i> ⁸⁵	53
Figura 4.8: Absorbância para as amostras da série SBCxNb . Os espectros apresentados possuem um deslocamento vertical para facilitar a comparação das bordas de absorção.....	54
Figura 4.9: Método de Tauc para uma transição direta para a amostra PBC0Nb . A faixa amarela destaca a região de ajuste e os parâmetros são destacados na parte de cima, onde o GAP direto tem valor de 2,71 eV.....	56
Figura 4.10: Usando o logaritmo natural do coeficiente de absorção contra a energia em eV é feito um ajuste linear na região em amarela em destaque para a amostra PBC0Nb . O inverso do coeficiente angular indica uma energia de Urbach de 0,22 eV.	57
Figura 4.11: Resumo para a energia de (a) transição direta e (b) energia de Urbach para a série PBCxNb	58
Figura 4.12: Padrão de difração de raios X para as amostras da série SBCxNb . Para comparação, de cima para baixo é apresentado o padrão das fases estruturais α (JCPDS N°16-1481), β (Morronier <i>et al.</i>) e δ (JCPDS N°18-0376).	59
Figura 4.13: Espectro Raman para a amostra SBC0Nb	61
Figura 4.14: Espectro Raman para as amostras da série SBCxNb onde $x = (0, 2, 4, 6, 8 \text{ e } 10)$	64
Figura 4.15: Evolução dos parâmetros de espectroscopia Raman ajustados para as bandas de Si e Nb para as amostras da série SBCxNb onde $x = (0, 2, 4, 6, 8 \text{ e } 10)$	65
Figura 4.16: Evolução dos parâmetros de espectroscopia Raman ajustados para as bandas de B e Nb para as amostras da série SBCxNb onde $x = (0, 2, 4, 6, 8 \text{ e } 10)$	66

Figura 4.17: Evolução dos parâmetros de espectroscopia Raman ajustados para as bandas de Al e Nb para as amostras da série SBCxNb onde $x = (0, 2, 4, 6, 8 \text{ e } 10)$	67
Figura 4.18: Espectro de fotoluminescência para as amostras SBCxNb com $x = (0, 2, 4, 6, 8 \text{ e } 10)$ usando fonte de excitação de 532 nm, com temperaturas variando de 77 a 480 K na faixa de comprimentos de onda de 550 a 1000nm.	68
Figura 4.19: Decomposição do espectro de PL da amostra PBC0Nb na temperatura de 80 K.	69
Figura 4.20: a) Espectro de fotoluminescência em função da temperatura para a amostra PBC0Nb. Da deconvolução destas curvas são extraídos os dados de b) posição central da gaussiana, c) área relativa da banda e d) largura à meia altura.	70
Figura 4.21: a) Espectro de fotoluminescência para a amostra PBC8Nb. Da deconvolução destas curvas são extraídos os dados de b) posição central da gaussiana, c) área relativa da banda e d) largura à meia altura.	72
Figura 4.22: Absorbância para as amostras da série SBCNdxNb. Os espectros apresentados possuem um deslocamento vertical para facilitar a comparação das bordas de absorção.....	75
Figura 4.23: Resumo para a energia de (a) transição direta e (b) energia de Urbach para a série PBCNdxNb.....	75
Figura 4.24: Padrão de difração de raios X para as amostras da série SBCNdxNb. Para comparação, de cima para baixo é apresentado o padrão das fases estruturais α (JCPDS N°16-1481), β (Morronier <i>et al.</i>) e δ (JCPDS N°18-0376).	76
Figura 4.25: Comparação dos espectros Raman das séries SBCxNb e SBCNdxNb onde $x = (0, 2, 4 \text{ e } 8)$	77
Figura 4.26: Imagem de MEV-HR para a amostra SBCNd0Nb.	78
Figura 4.27: Espectro de fotoluminescência para as amostras SBCNdxNb com $x = (0, 2, 4, 6 \text{ e } 8)$ usando fonte de excitação de 532 nm, com temperaturas variando de 77 a 480 K na faixa de comprimentos de onda de 550 a 1000nm.	80
Figura 4.28: (a) Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para a amostra SBCNd0Nb. (b) Evolução a posição do ponto de maior intensidade da banda de emissão da perovskita. (c) Área relativa das emissões relativas as bandas centradas em ~ 806 e ~ 890 nm. (d) Área relativa das emissões relativas as bandas centradas em ~ 720 , ~ 806 e ~ 890 nm.....	81
Figura 4.29: Tempo de vida em função da temperatura para a amostra SPCNd0Nb. O <i>inset</i> ilustra o transiente de fotoluminescência para a temperatura de 300 K e o ajuste teórico.	84
Figura 4.30: Tempo de vida em função da temperatura para a série SBCNdxNb onde $x = 0, 2, 4, 6 \text{ e } 8\%$ em peso. As barras representam o desvio padrão em cada uma das medidas.	85

Figura 4.31: Tempo de vida em função da concentração de Nb para as amostras dopadas com íons de Nd^{3+} em algumas temperaturas.	86
Figura 4.32: Absorbância para as amostras da série SBCErNb . Os espectros apresentados possuem um deslocamento vertical para facilitar a comparação das bordas de absorção.....	88
Figura 4.33: Comportamento da energia de (a) transição direta e (b) energia de Urbach para a série PBCErNb	89
Figura 4.34: Padrão de difração de raios X para as amostras da série SBCErNb . Para comparação, de cima para baixo é apresentado o padrão das fases estruturais α (JCPDS N°16-1481), β (Morronier <i>et al.</i>) e δ (JCPDS N°18-0376).	90
Figura 4.35: Espectro de fotoluminescência para as amostras SBCErNb com $x = (0, 2, 4 \text{ e } 6)$ usando fonte de excitação de 532 nm, com temperaturas variando de 77 a 480 K na faixa de comprimentos de onda de 550 a 800nm.	91
Figura 4.36: Absorbância para as amostras da série SBCErNb . Os espectros apresentados possuem um deslocamento vertical para facilitar a comparação das bordas de absorção.....	93
Figura 4.37: Comportamento da energia de (a) transição direta e (b) energia de Urbach para a série PBCSmNb	94
Figura 4.38: Padrão de difração de raios X para as amostras da série SBCErNb . Para comparação, de cima para baixo é apresentado o padrão das fases estruturais α (JCPDS N°16-1481), β (Morronier <i>et al.</i>) e δ (JCPDS N°18-0376).	95
Figura 4.39: Espectro de fotoluminescência para as amostras SBCErNb com $x = (0, 2, 4, 6 \text{ e } 8)$ usando fonte de excitação de 405 nm, com temperaturas variando de 77 a 480 K na faixa de comprimentos de onda de 450 a 800nm.	96
Figura 4.40: (a) Espectro de fotoluminescência para a amostra SBCErNb variando a temperatura de 77 a 480 K. (b) Intensidade de PL para as transições do Sm^{3+} com centros em 564, 600, 645 e 710 nm.	98
Figura 4.41: Intensidade de PL para as transições do Sm^{3+} com centros em 564, 600, 645 e 710 nm para as amostras da série SBCErNb	99
Figura 4.42: Tempo de vida em função da temperatura para a série SBCErNb onde $x = 0, 2, 4, 6 \text{ e } 8\%$ de peso de Nb. As barras representam o desvio padrão em cada uma das medidas.	100
Figura 4.43: Tempo de vida em função da concentração de Nb para as amostras dopadas com íons de Sm para algumas temperaturas.....	101
Figura 4.44: Absorbância para as amostras da série SBCErNb . Os espectros apresentados possuem um deslocamento vertical para facilitar a comparação das bordas de absorção.....	103

Figura 4.45: Comportamento da energia de (a) transição direta e (b) energia de Urbach para a série PBCHoNb.	104
Figura 4.46: Padrão de difração de raios X para as amostras da série SBCHoNb. Para comparação, de cima para baixo é apresentado o padrão das fases estruturais α (JCPDS N°16-1481), β (Morronier <i>et al.</i>) e δ (JCPDS N°18-0376).	105
Figura 4.47: Espectro de fotoluminescência para as amostras SBCHoNb com $x = (0, 2, 4, 6$ e $8)$ usando fonte de excitação de 532 nm, com temperaturas variando de 77 a 380 K na faixa de comprimentos de onda de 600 a 800nm.	106
Figura 4.48: Área relativa das duas bandas centradas em 660 (Banda 1) e 720 nm (Banda 2) para as amostras (a) SBCHo0Nb, (b) SBCHo2Nb, (c) SBCHo4Nb, (d) SBCHo6Nb e (e) SBCHo8Nb. (f) FIR para as amostras da série com exceção de SBCHo6Nb.	107
Figura 4.49: Tempo de vida em função da temperatura para a série SBCHoNb onde $x = 0\%$, 2% , 4% , 6% e 8% em peso de Nb. As barras representam o desvio padrão em cada uma das medidas.	109
Figura 4.50: Espectro de PL em função da temperatura para a amostra com 1% de Er^{3+} . O <i>inset</i> mostra a intensidade de PL para os comprimentos de onda de 690 e 1530 nm.	111
Figura 4.51: Espectro de PL em função da temperatura para a amostra com 2% de Er^{3+} . O <i>inset</i> mostra a intensidade de PL para os comprimentos de onda de 690 e 1530 nm.	112
Figura 4.52: (a) Espectro de PL em função da temperatura para a amostra com Er^{3+} . O <i>inset</i> mostra a intensidade de PL para os comprimentos de onda de 690 e 1530 nm.	112
Figura 4.53: Intensidade de PL em função da temperatura para a amostra com 1% de Er^{3+} em peso percentual para os comprimentos de onda de 690 e 1530 nm. O resultado do ajuste linear e o valor de FIR_0 são colocados.	115
Figura 4.54: Intensidade de PL em função da temperatura para a amostra com 2% de Er^{3+} em peso percentual para os comprimentos de onda de 690 e 1530 nm. O resultado do ajuste linear e o valor de FIR_0 são colocados.	115
Figura 4.55: Temperatura medida em função da temperatura calculada. A linha azul representa a linha ideal enquanto os pontos preto e vermelho representam a temperatura calculada para as amostras de 1 e 2% de Er^{3+} respectivamente.	116
Figura 4.56: Teste de repetibilidade bem com a determinação da incerteza na temperatura δT para as amostras com (a) 1 e (b) 2 de peso percentual de Er^{3+}	117
Figura 0.1: a) Espectro de fotoluminescência para a amostra PBC2Nb. Da deconvolução destas curvas são extraídos os dados de b) posição central da gaussiana, c) área relativa da banda e d) largura à meia altura.	122

Figura 0.2: a) Espectro de fotoluminescência para a amostra PBC4Nb. Da deconvolução destas curvas são extraídos os dados de b) posição central da gaussiana, c) área relativa da banda e d) largura à meia altura.	123
Figura 0.3: a) Espectro de fotoluminescência para a amostra PBC6Nb. Da deconvolução destas curvas são extraídos os dados de b) posição central da gaussiana, c) área relativa da banda e d) largura à meia altura.	124
Figura 0.4: a) Espectro de fotoluminescência para a amostra PBC8Nb. Da deconvolução destas curvas são extraídos os dados de b) posição central da gaussiana, c) área relativa da banda e d) largura à meia altura.	125
Figura 0.5: a) Espectro de fotoluminescência para a amostra PBC10Nb. Da deconvolução destas curvas são extraídos os dados de b) posição central da gaussiana, c) área relativa da banda e d) largura à meia altura.	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Nomenclatura das amostras.	35
Tabela 4.1: Modos Raman que podem ser observados nos espectros.	62
Tabela 4.2: Sensibilidade relativa máxima para termômetros ópticos em matrizes vítreas. ..	113
Tabela 0.1: Resultados da deconvolução do espectro Raman para a série SBCxNb. Para facilitar a leitura da tabela em negrito são colocados o centro da banda.	127

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	1
1. Importância do sistema estudado.....	2
1.1 As perovskitas de CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I)	2
1.2 Os íons de terra-rara (Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+})	5
1.3 O vidro borossilicato (SNAB)	8
1.4 O Nióbio (Nb).....	9
1.5 Motivação e objetivos.....	10
CAPÍTULO II.....	12
2. Aspectos teóricos.....	13
2.1 Perovskita e sua estrutura	13
2.2 Parâmetros estruturais.....	15
2.3 Substituição iônica.....	17
2.4 Defeitos estruturais	19
2.5 Processos de relaxação em semicondutores	21
2.5.1 Recombinação radiativa direta	21
2.5.2 Recombinação Auger	22
2.5.3 Recombinação Shockley-Read-Hall.....	23
2.6 Tolerância a defeitos.....	30
CAPÍTULO III	33
3. Síntese e técnicas experimentais.....	34
3.1 Síntese das amostras	34
3.2 Técnicas experimentais.....	36
3.2.1 Absorção óptica	36
3.2.2 Fotoluminescência	38
3.2.3 Tempo de vida	39

3.2.4.	Sistema de criogenia.....	40
3.2.5.	Espectroscopia Raman confocal.....	40
3.2.6.	Difração de raios X.....	41
CAPÍTULO IV		43
4.	Análise, discussão e conclusão parcial.....	44
4.1.	Série de amostras dopadas com Nd^{3+}	44
4.2.	Série de amostras dopadas com Er^{3+}	48
4.3.	Série SBCxNb	54
4.3.1.	Absorção óptica	54
4.3.2.	Difração de raios X.....	59
4.3.3.	Espectroscopia Raman.....	60
4.3.4.	Fotoluminescência	68
4.3.5.	Conclusão parcial	72
4.4.	Série SBCNdxNb.....	74
4.4.1.	Absorção óptica	74
4.4.2.	Difração de raios X.....	76
4.4.3.	Espectroscopia Raman.....	77
4.4.4.	Microscopia de eletrônica de varredura.....	78
4.4.5.	Fotoluminescência	79
4.4.6.	Tempo de vida	83
4.4.7.	Conclusão parcial	86
4.5.	Série SBCErxNb.....	88
4.5.1.	Absorção óptica	88
4.5.2.	Difração de raios X.....	90
4.5.3.	Fotoluminescência	90
4.5.4.	Conclusão parcial	92
4.6.	Série SBCSmxNb	93

4.6.1.	Absorção óptica	93
4.6.2.	Difração de raios X.....	94
4.6.3.	Espectroscopia Raman.....	95
4.6.4.	Fotoluminescência	96
4.6.5.	Tempo de vida	99
4.6.6.	Conclusão parcial	101
4.7.	Série SBCHoxNb.....	103
4.7.1.	Absorção óptica	103
4.7.2.	Difração de raios X.....	104
4.7.3.	Espectroscopia Raman.....	105
4.7.4.	Fotoluminescência	105
4.7.5.	Tempo de vida	108
4.7.6.	Conclusão parcial	109
4.8.	Aplicação termométrica.....	110
4.8.1.	Aparato experimental	110
4.8.2.	Fotoluminescência em função da temperatura	110
4.8.3.	Avaliando um termômetro.....	114
4.8.4.	Conclusão parcial	117
CAPÍTULO V		118
5.	Conclusões.....	119
APÊNDICE		121
Apêndice A		122
Deconvolução dos espectros de fotoluminescência.....		122
1	Série PBCxNb	122
Apêndice B		127
Tabela de dados de espectroscopia Raman.....		127
Apêndice C		129

Artigos relacionados publicados.....	129
Apêndice D	130
Demais artigos publicados.....	130
BIBLIOGRAFIA	135

CAPÍTULO I

1. Importância do sistema estudado

Sistemas vítreos dopados com pontos quânticos (PQ) e íons de terras-raras (TR^{3+}) têm despertado grande interesse científico devido às suas notáveis propriedades ópticas. Por exemplo, os PQs destacam-se por sua emissão sintonizável e ampla faixa espectral, tornando-os promissores como detectores e emissores de luz ¹. Por sua vez, os íons TR^{3+} apresentam transições eletrônicas intra-configuração 4f, que resultam em alta luminescência e estabilidade espectral ². Além disso, a matriz vítrea contribui com estabilidade físico-química e processabilidade, tornando esses sistemas atrativos para aplicações fotônicas e optoeletrônicas ³.

Neste contexto, vamos explorar um pouco mais sobre o sistema a ser estudado.

1.1 As perovskitas de CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I)

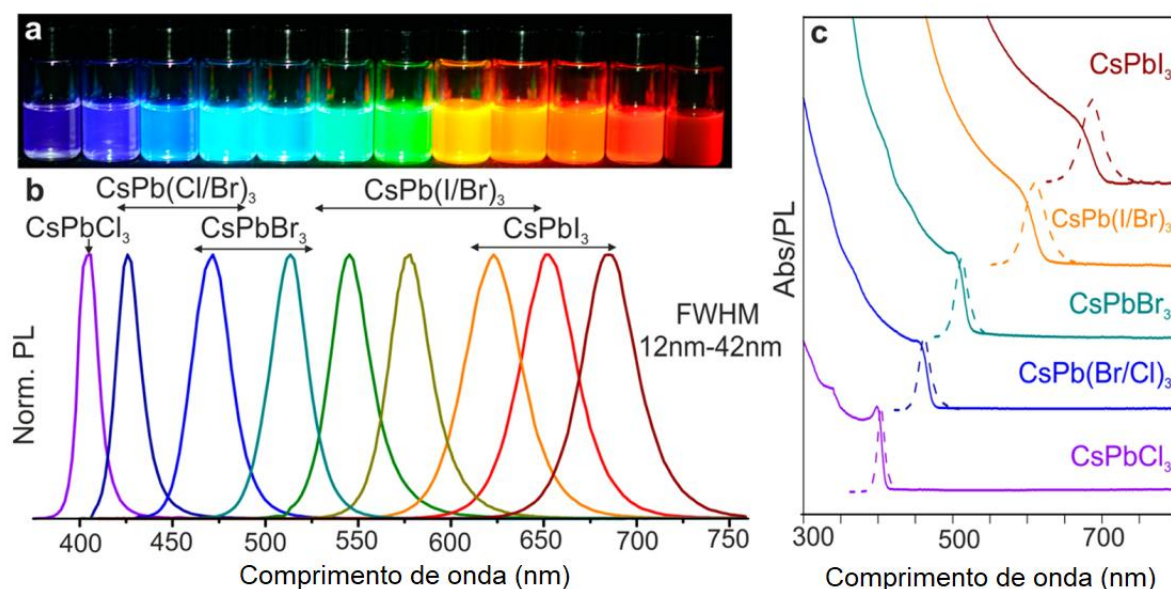
Ao longo do último século, as propriedades físico-químicas das perovskitas têm sido extensivamente estudadas por meio da substituição dos três sítios cristalográficos da estrutura ABO_3 por diferentes átomos, o que possibilita a descoberta e o aprimoramento de diversas propriedades físicas. Dentre as propriedades físicas interessantes verificadas, podemos citar as propriedades ferroelétricas do BaTiO_3 ⁴, ferromagnetismo de SrRuO_3 ⁵, supercondutividade em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ⁶, alta condutividade térmica induzido devido ao transporte de éxciton em LaCoO_3 ⁷, fluorescência compatível com ação laser $\text{LaAlO}_3: \text{Nd}^{3+}$ ⁸ e propriedades de transporte de interesse para geração termoelétrica em altas temperaturas como La_2CuO_4 ⁹.

Esses exemplos evidenciam a ampla gama de aplicações associadas a materiais com estrutura do tipo perovskita. No entanto, foi apenas no início da década passada que esses materiais ganharam grande notoriedade com o surgimento das perovskitas híbridas (organo-inorgânicas), voltadas para aplicações fotovoltaicas, destacando-se compostos como MAPbI_3 e FAPbI_3 ¹⁰.

As perovskitas inorgânicas de haleto de chumbo, em especial CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I) começaram a ser investigadas na década de 1950, com as primeiras sínteses realizadas em meio aquoso ^{11,12}. Nesses estudos iniciais, observou-se que a fase cristalina dessas perovskitas é sensível à temperatura, apresentando transições estruturais em função da temperatura. Essas mudanças estruturais influenciam diretamente as propriedades ópticas dos materiais, uma vez que cada fase cristalina exibe características luminescentes distintas, relacionadas à simetria e ao confinamento eletrônico dos íons constituintes.

Para elucidar com maior profundidade as propriedades ópticas das perovskitas CsPbX_3 , diversos estudos têm sido conduzidos envolvendo a substituição no sítio do ânion haleto (X), onde X pode ser Cl^- , Br^- , I^- ou ainda uma combinação destes ^{13–15}. A substituição ou mistura de haletos no sítio X permite a modulação da energia do *bandgap* da perovskita, resultando em uma sintonia controlada das propriedades luminescentes. Tais modificações estruturais impactam diretamente o comprimento de onda da emissão fotoluminescente, a largura da banda de emissão e a eficiência quântica, como mostra a Figura 1.1, tornando essas perovskitas promissoras para aplicações em dispositivos optoeletrônicos e sensores.

Figura 1.1: (a) CsPbX_3 com X = (Cl, Br e I) em solução, mostrando diferentes cores e tonalidades devido a alteração do ânion, bem como (b) o espectro de emissão das amostras. Além disso (c) o espectro de absorção também sobre deslocamento com a alteração do sítio do ânion. Figura adaptada de Protesescu *et al.* ¹⁴.



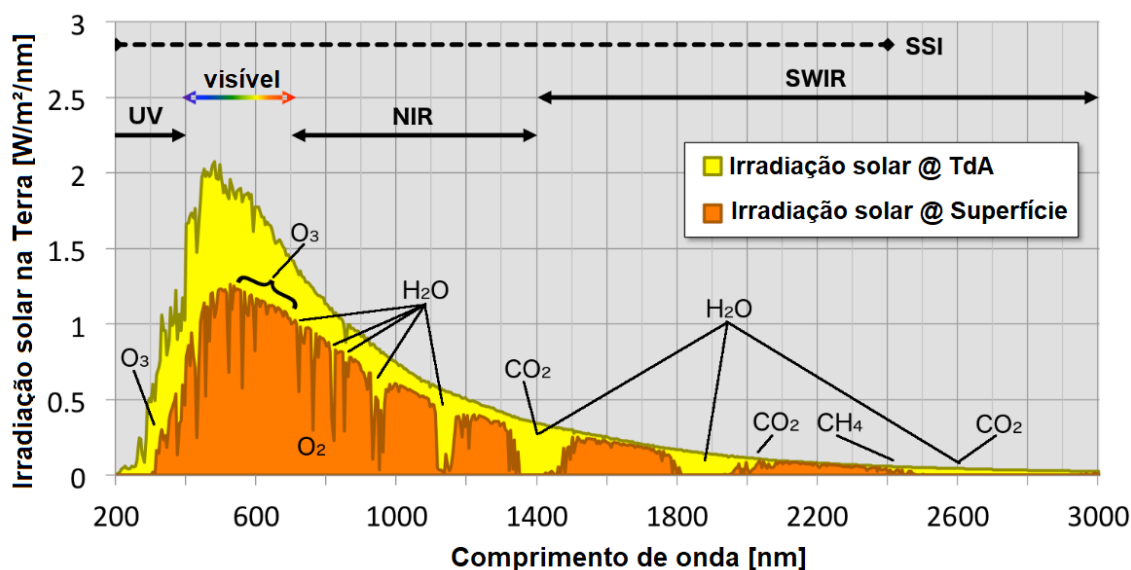
É possível afirmar que as aplicações tecnológicas contribuíram significativamente para impulsionar os estudos das propriedades optoeletrônicas das perovskitas de haleto de chumbo. O aumento do consumo de dispositivos com telas emissoras de luz favoreceu o desenvolvimento e o aprimoramento das tecnologias baseadas em LEDs. Os LEDs fabricados a partir de perovskitas de haleto de chumbo apresentaram um notável aumento de eficiência, passando de aproximadamente 1% em 2014 para mais de 23% em 2020 ¹⁶. Nesse mesmo contexto, o avanço na eficiência dos painéis fotovoltaicos, aliado à sua crescente acessibilidade, também impulsionou o interesse pelas perovskitas como materiais promissores para células solares. A evolução na compreensão dos mecanismos fotoluminescentes e estruturais desses

materiais possibilitou o aumento da eficiência de dispositivos fotovoltaicos de 3,8% em 2009¹⁷ para 25,2% em 2020¹⁸ para as perovskitas de haleto de chumbo.

Pensando na aplicação em painéis fotovoltaicos, o princípio básico de funcionamento está na capacidade do material em absorver a energia luminosa e convertê-la em movimento de cargas elétricas. Sob essa perspectiva, maximizar o processo de absorção da luz solar é essencial para aumentar a eficiência desses dispositivos.

Nesse contexto, as perovskitas de CsPbX_3 destacam-se por apresentarem bandas de absorção na região do espectro visível e no ultravioleta (UV – *ultraviolet*). A Figura 1.2 apresenta o espectro de irradiação solar no topo da atmosfera (TdA), evidenciando que ele se estende até aproximadamente 3000 nm. Quando observamos o espectro na superfície terrestre, como esperado, há regiões de atenuação associadas à absorção por diversos constituintes atmosféricos, como ozônio (O_3), oxigênio (O_2), vapor de água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4).

Figura 1.2: Espectro de irradiação solar no topo da superfície terrestre e na superfície da atmosfera.
Figura adaptada de Nasa¹⁹.



É evidente, portanto, que o espectro de irradiação solar (*SSI – spectral solar irradiance*) abrange também o infravermelho próximo (*NIR – near infrared*) e o infravermelho de ondas curtas (*SWIR – shortwave infrared*), regiões nas quais as perovskitas não apresentam absorção significativa, como pode ser visto na Figura 1.1. Isso implica em uma parcela considerável do espectro solar que não é aproveitada, o que limita a eficiência dos dispositivos. Diante disso, estratégias como a estabilização artificial ou a dopagem com íons específicos tornam-se

alternativas promissoras para ampliar a faixa espectral de absorção e, consequentemente, melhorar o desempenho fotovoltaico. Neste contexto, a incorporação de íons TR^{3+} apresenta-se como uma abordagem viável, capaz de melhorar o aproveitamento das regiões espectrais não absorvidas, em especial no NIR e SWIR.

1.2 Os íons de terra-rara (Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+})

Os íons de terra-rara trivalentes (TR^{3+}) possuem diversas aplicações como memória para computadores, DVDs, baterias recarregáveis, smartphones, conversores catalíticos, ímãs, iluminação fluorescente, dispositivos ópticos dentre outras ^{20,21}.

Os átomos de TR^{3+} possuem uma configuração eletrônica bastante particular. Os átomos desta classe possuem em sua configuração eletrônica neutra a distribuição eletrônica do gás nobre Xenônio ($(\text{Xe}) = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$) acrescido de elétrons nas camadas $6s^2$ ou $5d^6 6s^2$ com o nível $4f$ semipreenchido que depende do átomo analisado com exceção do Escândio e o Ítrio que não possuem elétrons na cada $4f$.

De modo geral, os lantanídeos despertam grande interesse científico em virtude dos efeitos associados à blindagem eletrônica e à repulsão intereletrônica ^{21,22}. À medida que o número atômico aumenta ao longo da série, ocorre o preenchimento progressivo dos orbitais $4f$, que são mais internos e apresentam baixa eficiência de blindagem. Como resultado, a repulsão coulombiana entre elétrons é superada pelo aumento da atração nuclear efetiva.

Consequentemente, a força atrativa do núcleo sobre os orbitais $5s$ e $5p$ (e $6s$, no caso dos átomos neutros) torna-se mais intensa, promovendo a redução gradual do raio atômico ao longo da série. Esse fenômeno é denominado contração lantanídica.

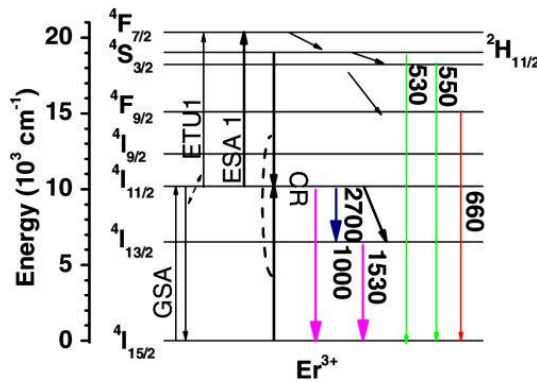
Além disso a blindagem reduz significativamente a interação dos elétrons $4f$ com o ambiente ao redor, conferindo aos íons TR^{3+} propriedades ópticas únicas, como transições eletrônicas internas bem definidas e relativamente insensíveis ao meio hospedeiro ^{23,24}.

Como esperado, cada íon TR^{3+} apresenta uma configuração eletrônica distinta, o que resulta em propriedades ópticas específicas e, consequentemente, em diferentes potenciais de aplicação. Diante disso, serão discutidos a seguir os quatro íons de (TR^{3+}) utilizados neste trabalho, com ênfase em suas características espectroscópicas e relevância tecnológica.

Os íons Er^{3+} são amplamente estudados devido às suas transições intraconfiguracionais no orbital $4f$, que, apesar de parcialmente proibidas por regras de seleção, tornam-se opticamente ativas por acoplamento com campos cristalinos e vibrações de rede. A principal emissão observada ocorre na faixa do SWIR, em torno de $1,5 \mu\text{m}$, e está associada à transição

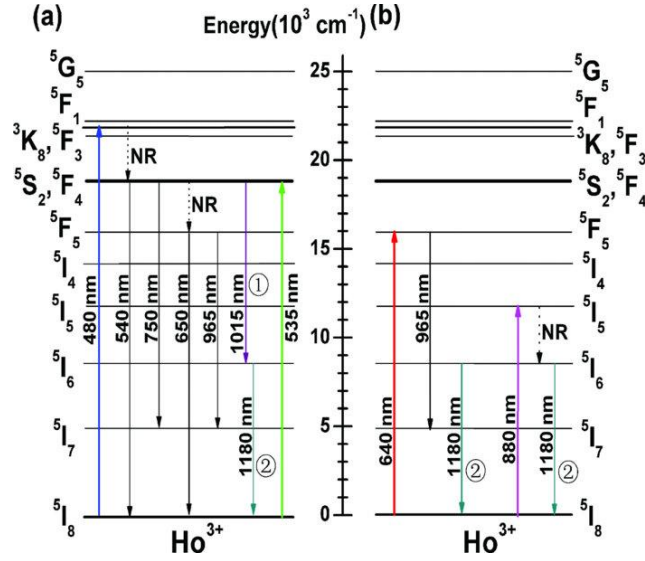
radiativa do estado excitado $^4I_{13/2}$ para o estado fundamental $^4I_{15/2}$. Além dessa emissão predominante, os íons de érbio também apresentam diversas outras transições ópticas, inclusive na faixa do visível, como evidenciado na Figura 1.3, o que amplia significativamente seu espectro de aplicações em fotônica e optoeletrônica. O íon de Er^{3+} apresenta ampla aplicabilidade em dispositivos fotônicos, destacando-se como meio ativo em amplificadores ópticos ²⁵, laser de fibra dopada ²⁶, sistema LIDAR ²⁷ e em procedimentos de medicina dermatológica ²⁸.

Figura 1.3: Diagrama de energias em cm^{-1} para o íon de Er^{3+} . Figura extraída de Qiu *et al.* ²⁹.



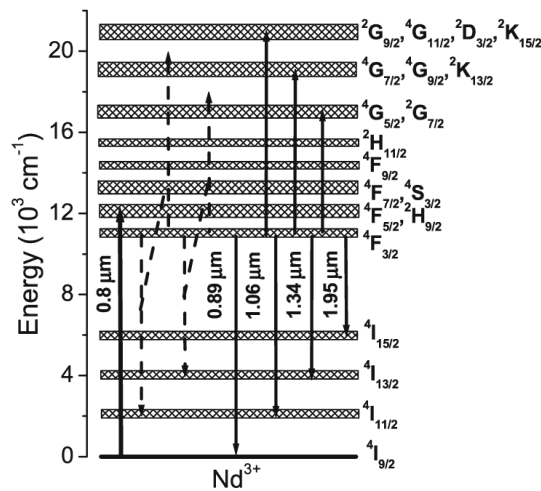
Os íons de Ho^{3+} apresentam propriedades espectroscópicas notáveis, com destaque para a emissão intensa na região do infravermelho de ondas curtas (SWIR), particularmente no intervalo de 2,0 a 2,1 μm . Essa emissão está associada à transição eletrônica do estado excitado 5I_7 para o estado fundamental 5I_8 , ambos pertencentes à configuração $4f$. É possível citar também que há emissões na região do visível, como pode ser visto na Figura 1.4. A eficiência dessa transição confere ao Ho^{3+} grande relevância em aplicações como imageamento óptico ³⁰, sensoriamento remoto ³¹ e amplificadores ópticos operando na região do SWIR ³².

Figura 1.4: Diagrama de energias em cm^{-1} para o íon de Ho^{3+} , utilizando duas fontes de bombeio diferente (a) 480 nm e (b) 640 nm. Figura extraída de Yu *et al.* ³³.



Já os íons de Nd^{3+} apresentam transições eletrônicas intraconfiguracionais 4f–4f intensas tanto na região do NIR quanto no espectro visível. Sua emissão mais proeminente ocorre em torno de 1,06 μm , sendo atribuída à transição no nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$ para o nível fundamental $^4\text{I}_{11/2}$, a qual é largamente explorada em tecnologias de emissão coerente. Devido à sua alta eficiência de emissão, o Nd^{3+} é amplamente utilizado como meio ativo em lasers de estado sólido ³⁴, atuando também como elemento chave em amplificadores ópticos ³⁵ e como fonte de bombeio óptico em dispositivos fotônicos de alta potência ³⁶.

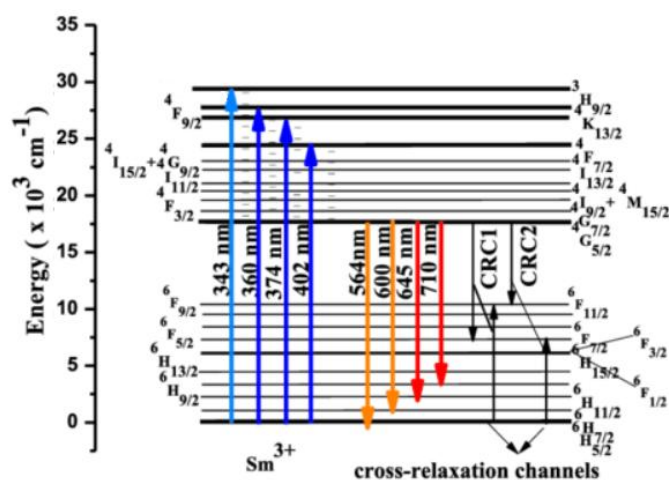
Figura 1.5: Diagrama de energias em cm^{-1} para o íon de Nd^{3+} . Figura extraída de De Camargo *et al.* ³⁷.



Por último os íons Sm^{3+} exibem transições eletrônicas intraconfiguracionais no orbital 4f que resultam em emissões intensas na região do visível, particularmente entre 600 e 650 nm,

correspondentes às transições do nível $^4G_{5/2}$ para os níveis não fundamentais $^6H_{7/2}$ e $^6H_{9/2}$, respectivamente. Essas transições dão origem a emissões nas tonalidades laranja-avermelhadas, o que torna o Sm^{3+} especialmente atrativo para aplicações fosforescentes e materiais luminescentes ³⁸, termômetros ópticos ³⁹ e imageamento biomédico ⁴⁰.

Figura 1.6: Diagrama de energias em cm^{-1} para o íon de Sm^{3+} . Figura adaptada de Gupta *et al.* ⁴¹.



A combinação das propriedades ópticas dos íons TR^{3+} com as perovskitas pode gerar resultados promissores, especialmente no contexto de aplicações optoeletrônicas. No entanto, para que essa interação ocorra de forma eficiente, é necessário um meio adequado de incorporação. Neste estudo, a utilização de uma matriz vítrea é adotada como opção e estratégia.

1.3 O vidro borossilicato (SNAB)

Os vidros são materiais sólidos amorfos, cuja estrutura interna carece de ordenamento cristalino de longo alcance. Sua descoberta e manufatura remontam a cerca de 4500 a.C., sendo documentadas inicialmente nas regiões da Mesopotâmia e do Egito antigo ⁴². Desde então, os vidros têm desempenhado papel central em múltiplos contextos históricos, científicos e tecnológicos. Essa ampla aplicabilidade deve-se à sua versatilidade composicional e a propriedades físico-químicas singulares, como transparência óptica, resistência térmica, estabilidade química e facilidade de moldagem em diferentes formas. Essas características fazem dos vidros materiais estratégicos em áreas como construção civil, óptica, eletrônica, farmacologia e tecnologias avançadas ^{43,44}.

Os vidros borossilicatos deste trabalho, denominados SNAB, são formados com a combinação dos óxidos formadores de rede como o SiO_2 e B_2O_3 . Este tipo de óxido se

caracteriza por permitirem a formação de uma estrutura tridimensional devido a capacidade de montar cadeias e possuírem ligações iônicas de alta energia isto acaba conferindo ao vidro alta viscosidade e alta temperatura de fusão. Especificamente, o SiO_2 contribui para a transparência óptica da matriz vítrea e aumenta sua estabilidade térmica, enquanto o B_2O_3 atua na redução da temperatura de fusão e favorece a homogeneização do material fundido, minimizando a formação de bolhas durante o processo de fabricação.

Para alterar e melhorar algumas das características do vidro são adicionados os óxidos intermediários Al_2O_3 e modificadores como Na_2O e que possuem energia de ligação menor que na estrutura permitem a quebra ligações químicas e evitam a formação de cadeias longas permitindo uma redução na temperatura de fusão. O óxido Al_2O_3 contribui para o aumento da resistência química do vidro, reduz a densidade de grupos hidroxila (OH^-) e melhora as propriedades mecânicas da matriz vítrea. Por sua vez, o Na_2O atua na diminuição do ponto de fusão, auxilia no controle da viscosidade e contribui para a estabilidade térmica e a resistência química do material.

Esse tipo de vidro é amplamente utilizado na fabricação de utensílios de laboratório, como béqueres e balões de fundo redondo, o que evidencia sua versatilidade e suas excelentes propriedades físico-químicas, tais como alta resistência térmica ⁴⁵, estabilidade e resistência química ^{46,47} e baixa dilatação térmica ⁴⁸.

É possível a otimização de outras propriedades com a adição de outros óxidos modificadores, em especial o nióbio é conhecido na literatura por aumentar o índice de refração dos vidros ⁴⁹ e reduzir a energia de fônon ⁴⁹, o que reduz a probabilidade de decaimentos radiativos que levam a redução da eficiência quântica de fotoluminescência.

1.4 O Nióbio (Nb)

O nióbio (Nb), na forma de óxido de nióbio (Nb_2O_5), é amplamente utilizado como modificador em matrizes vítreas, visando alterar e aprimorar suas propriedades físico-químicas. A incorporação de Nb_2O_5 tende a aumentar a temperatura de transição vítrea (T_g) e, consequentemente, a estabilidade térmica da matriz vítrea. Estudos demonstraram que concentrações elevadas de Nb_2O_5 , superiores a 20% em mol, inibem significativamente o ataque ácido e básico, além de retardar a cristalização das amostras tratadas termicamente, mesmo após exposição prolongada a temperaturas acima de 600°C ⁵⁰.

Outra característica interessante que o Nb melhora nas matrizes vítreas é a redução na energia de fônon que está relacionada às vibrações da rede cristalina, e valores mais baixos

dessa energia reduzem a probabilidade de transições não radiativas, favorecendo as transições radiativas. Isso ocorre porque, em materiais com menor energia de fônon, a energia dos estados excitados dos íons dopantes é menos propensa a ser dissipada por vibrações da rede, aumentando assim a eficiência da emissão de luz ⁵¹.

Além disso, a adição de deste óxido modificador contribui para o aumento do índice de refração linear (n_0) da matriz vítrea. Esse incremento é atribuído à maior polarizabilidade eletrônica introduzida pelo Nb ⁵², que, ao se integrar à rede vítrea, aumenta a densidade de ligações e a conectividade do material, resultando em propriedades ópticas aprimoradas ⁵³. No que tange ao índice de refração não linear (n_2), vidros contendo Nb₂O₅ apresentam valores elevados.

1.5 Motivação e objetivos

Considerando a combinação entre PQ, íons de TR³⁺ e matriz vítrea dopada com Nb, o presente trabalho apresenta um sistema com elevado potencial para a exploração de propriedades ópticas e estruturais inovadoras visto que a primeira síntese das perovskitas de CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) embebidas em matrizes vítreas de fluorofosfato data de 2021 ⁵⁴ onde foi utilizado o método de fusão convencional e observada uma estabilidade das propriedades luminescentes do material em temperaturas de até 400°C. Dentre as vantagens que podem ser citadas, a vantagem da resistência químico-mecânica que as matrizes vítreas proporcionam aumentando consequentemente a estabilidade e reduzindo a degradação e aumentando a vida útil das perovskitas neste sistema. Além do controle de tamanho das nanoestruturas devido a taxa de resfriamento e a possibilidade de um controle mais fino da composição e concentração das perovskitas.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo, em um primeiro momento, investigar os efeitos da dopagem com diferentes íons de terras-raras (Er³⁺ e Nd³⁺) sobre as propriedades ópticas e estruturais das amostras, bem como avaliar a influência do tempo de recozimento na formação e estabilidade estrutural das perovskitas de CsPbI₃. Em uma segunda etapa, busca-se analisar o impacto da inserção de Nb na matriz vítrea, com o intuito de compreender como este óxido modificador altera as propriedades ópticas e estruturais das perovskitas dopadas com distintas terras-raras (Er³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺ e Ho³⁺), especialmente em função da temperatura, pois o Nb é conhecido com um óxido modificador em matrizes vítreas é a redução na energia de fônon na matriz que tende a dificultar processos de decaimento não radiativos que potencialmente aumentam a eficiência quântica de luminescência.

Para a caracterização deste material, foram empregadas diversas técnicas experimentais, incluindo para a caracterização estrutural, difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), para a análise térmica foi empregada a análise térmica diferencial (DTA) e para a caracterização óptica foi utilizada a espectroscopia de absorção óptica (OA), além de medidas de tempo de vida (LT) e espectroscopia de fotoluminescência (PL) em função da temperatura.

Os capítulos deste trabalho foram estruturados da seguinte forma:

No CAPÍTULO II são apresentados os aspectos estruturais das perovskitas, com ênfase na organização cristalina e nas implicações dessa estrutura para as propriedades eletrônicas e ópticas do material. O entendimento desses aspectos é fundamental, uma vez que defeitos estruturais e processos de decaimento não radiativo, frequentemente induzidos por substituição iônica (dopagem), podem comprometer significativamente a eficiência quântica dos semicondutores.

No CAPÍTULO III são descritos os procedimentos de síntese e apresentadas as amostras estudadas neste trabalho. Além disso, são discutidos os princípios de funcionamento das técnicas empregadas, bem como os parâmetros experimentais e as configurações dos aparatos e equipamentos utilizados nas caracterizações.

O CAPÍTULO IV é subdividido de modo a apresentar e discutir individualmente cada uma das sete séries de amostras estudadas. Para cada série, são analisados e interpretados os resultados obtidos por meio das diferentes técnicas de caracterização empregadas, seguidos por uma conclusão parcial, na qual são sumarizados os principais resultados observados. Ao final, uma das amostras é explorada em maior detalhe, avaliando-se seu potencial para aplicação em termometria óptica.

O CAPÍTULO V apresenta as conclusões deste trabalho e as perspectivas de estudos futuros.

CAPÍTULO II

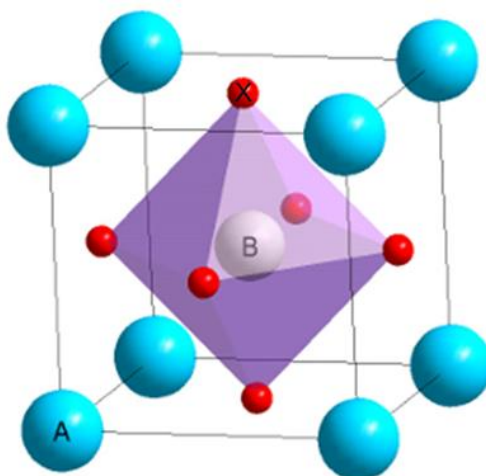
2. Aspectos teóricos

Este capítulo tem como objetivo discutir os fundamentos teóricos que embasam o comportamento estrutural e óptico das perovskitas de CsPbI_3 , com ênfase nas modificações induzidas por dopagem com TR^{3+} e sua inserção em matrizes vítreas além da dopagem com Nb^{5+} .

2.1. Perovskita e sua estrutura

O titanato de cálcio (CaTiO_3) é um mineral que desempenha um papel fundamental na ciência dos materiais devido à sua estrutura cristalina única, conhecida como estrutura perovskita ⁵⁵. Esta estrutura é observada nas perovskitas de haleto de chumbo e está representada na Figura 2.1. A estrutura perovskita é caracterizada por uma rede cúbica onde os cátions grandes (A) ocupa os vértices do cubo, o cátion menor (B) está no centro do cubo, e ânions (X), geralmente oxigênio ou haletos, que estão nas faces do cubo formando o octaedro ao redor cátion menor, resultando na fórmula geral ABX_3 , que define uma ampla classe de materiais com propriedades físico-químicas versáteis e funcionalmente relevantes.

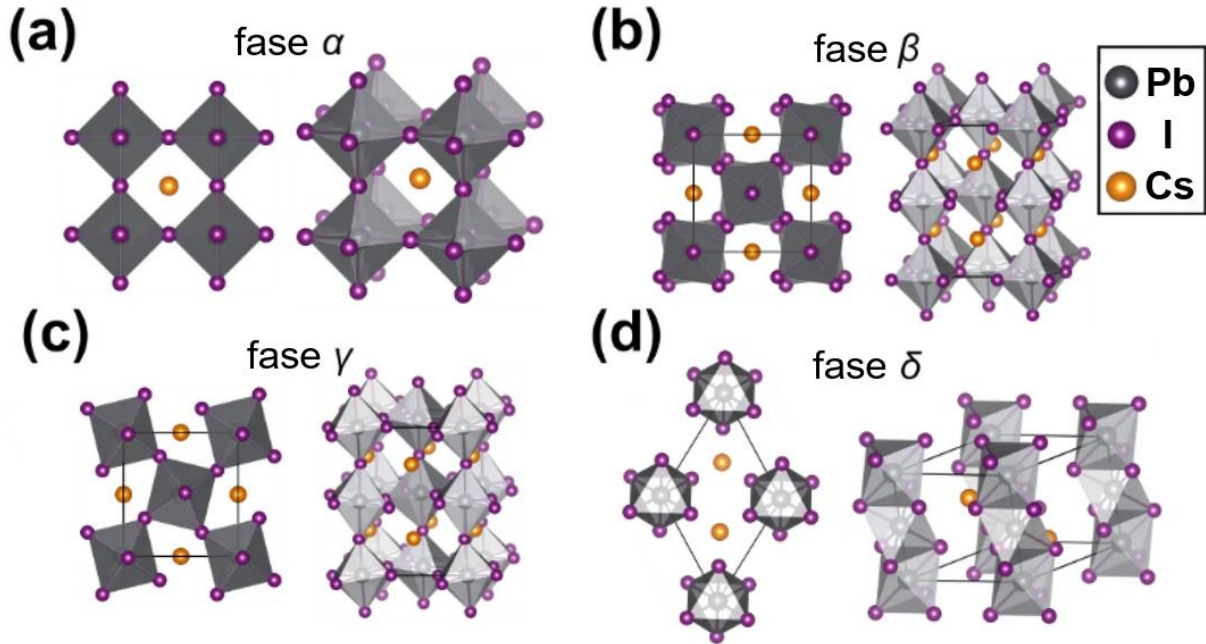
Figura 2.1: Célula primitiva de uma estrutura cúbica da perovskita. Figura extraída de Hermet ⁵⁶.



Essa célula unitária é característica da estrutura cúbica ideal; no entanto, distorções estruturais podem ocorrer em função de fatores como temperatura, pressão ou composição química, dando origem a diferentes fases cristalinas. No caso da perovskita CsPbI_3 , são observadas quatro configurações principais: a fase cúbica (α), a fase tetragonal (β), a fase ortorrômbica (γ) e a fase ortorrômbica distorcida (δ), esta última também conhecida como fase

não-perovskita, devido à perda da conectividade tridimensional característica da estrutura perovskita. A Figura 2.2 ilustra essas quatro possíveis fases cristalinas, que serão discutidas em detalhes na sequência deste capítulo.

Figura 2.2: Estruturas cristalinas observadas na perovskita de CsPbI_3 , fase (a) cúbica (α), (b) tetragonal (β), (c) ortorrômbica (γ) e (d) ortorrômbica de fase não perovskita (δ). Figura adaptada de Kim ⁵⁷.



A fase α representa a estrutura ideal da perovskita CsPbI_3 , caracterizada por uma rede tridimensional de octaedros PbI_6 completamente conectados, com ângulos de ligação I–Pb–I próximos de 180° , com mostra a Figura 2.2 (a). Trata-se de uma fase cristalina opticamente ativa e altamente desejada para aplicações fotovoltaicas, devido à presença de uma largura do *bandgap* direta de aproximadamente 1,73 eV ⁵⁸. No entanto, essa fase cristalina é termodinamicamente estável apenas em temperaturas superiores a 300°C , tornando-se instável em condições ambiente ⁵⁸. Em razão disso, torna-se necessária a adoção de estratégias de estabilização artificial, como dopagem química, uso de substratos com efeito de tensão, ou a redução do tamanho das partículas à escala nanométrica, entre outras abordagens.

A fase β , por sua vez, apresenta uma estrutura semelhante à cúbica, porém levemente distorcida no plano equatorial, mantendo, entretanto, a conectividade tridimensional dos octaedros PbI_6 , ilustrado na Figura 2.2 (b). A fase β também é opticamente ativa e considerada promissora para aplicações fotovoltaicas, apresentando uma largura do *bandgap* na faixa de 1,75–1,80 eV ^{58,59}. Trata-se de uma fase metaestável, que pode ser estabilizada em temperaturas inferiores às requeridas pela fase α , além de ser passível de estabilização artificial por métodos semelhantes.

A fase γ apresenta uma estrutura semelhante à tetragonal, mas com distorções adicionais ao longo do eixo axial, mantendo, ainda assim, a conectividade tridimensional dos octaedros PbI_6 , visto na Figura 2.2 (c). Apesar de apresentar uma largura do *bandgap* em torno de 1,80 eV^{58,59}, continua sendo considerada viável para aplicações fotovoltaicas. A fase γ é levemente metaestável, o que significa que pode ser estabilizada com ainda mais facilidade que a fase β , seja por controle de temperatura, seja por métodos de estabilização artificial.

As três fases descritas acima (α , β e γ) são comumente denominadas "fases pretas" em razão da coloração escura característica das amostras, derivada do pequeno *bandgap* que possibilita a absorção eficiente da luz visível. Por exemplo, um *bandgap* de 1,80 eV corresponde a um fóton com comprimento de onda de aproximadamente 689 nm, o que permite que esses materiais absorvam a maior parte do espectro solar visível.

Por fim, a fase δ (ou fase não-perovskita) apresenta uma estrutura ortorrômbica, na qual os octaedros PbI_6 se organizam em cadeias unidimensionais (1D), resultando em uma rede altamente distorcida, como mostrado na Figura 2.2 (d), porém termodinamicamente mais estável e facilmente encontrada em temperatura ambiente. Apesar disso, a fase δ apresenta propriedades ópticas e eletrônicas significativamente inferiores, sendo considerada opticamente inativa para aplicações fotovoltaicas. Com uma largura do *bandgap* na ordem de 2,8 eV⁵⁸⁻⁶² (equivalente a um fóton com comprimento de onda de 443 nm), essa estrutura exibe coloração amarelada, por este motivo é chamada de "fase amarela" e é ineficiente na absorção da radiação solar visível, o que limita severamente seu uso em dispositivos fotovoltaicos.

Dessa forma, a busca pela estabilização das chamadas "fases pretas" (α , β e γ), com maior potencial de absorção e conversão fotônica, torna-se de extrema importância. No intuito de compreender melhor os fatores que favorecem essas fases desejáveis, discutiremos a seguir a influência da substituição atômica na rede cristalina, bem como os defeitos estruturais mais comuns e suas respectivas implicações nas propriedades optoeletrônicas dos materiais.

2.2. Parâmetros estruturais

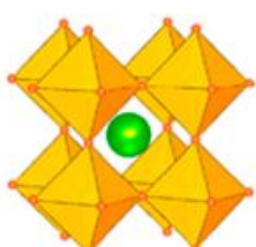
As perovskitas com fórmula geral ABX_3 podem ser formadas por uma ampla variedade de elementos químicos ou combinações entre eles, desde que os raios iônicos dos constituintes sejam compatíveis com a geometria da estrutura perovskita. A estabilidade estrutural do arranjo depende da razão entre os tamanhos dos íons nos sítios A, B e X, comumente descrita pelo fator de tolerância de Goldschmidt^{59,63}.

A Figura 2.3 apresenta uma tabela periódica codificada por cores, indicando os elementos potencialmente adequados para ocupar cada um dos três sítios cristalográficos da estrutura perovskita:

- o sítio A, geralmente ocupado por um cátion de maior raio (como Cs^+ , MA^+ ou FA^+);
- o sítio B, ocupado por um cátion de menor raio (como Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+});
- e o sítio X, tipicamente preenchido por ânions haletos (I^- , Br^- , Cl^-) ou oxigênio (O^{2-}), dependendo da classe da perovskita.

Figura 2.3: Compêndio de elementos da tabela periódica que podem ocupar os três sítios de perovskitas do tipo ABX_3 , baseada nos dados de Landolt-Börnstein ⁶⁴. Figura extraída e adaptada de Schlom ⁶³

Perovskitas ABX_3



IA																		Noble					
H	He																	He					
IIA																		VIIA					
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
III																		Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg																						
IVB		VB		VIB		VIIB		VIIIB		IB		IIB											
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
Cs	Ba	†	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
Fr	Ra	‡	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt															

†	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
‡	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Essa diversidade de combinações possíveis é um dos principais fatores que explicam a versatilidade funcional das perovskitas, permitindo a modulação de suas propriedades ópticas, eletrônicas, estruturais e térmicas por meio da engenharia de composição. Devido a este ponto, é importante conhecer um pouco mais sobre a tolerância de Goldschmidt.

O fator de tolerância de Goldschmidt (T) é uma grandeza amplamente empregada para avaliar a estabilidade geométrica e o grau de distorção estrutural de materiais cristalinos do tipo perovskita, com base no empacotamento iônico de seus constituintes. Esse parâmetro relaciona os raios iônicos dos átomos que ocupam os sítios A, B e X da estrutura ABX_3 , sendo definido pela equação:

$$T = \frac{(R_A + R_X)}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (2.1)$$

onde R_A , R_B e R_X onde representam os raios iônicos dos elementos situados nos sítios A, B e X, respectivamente.

Quando $T \approx 1$, a estrutura tende a assumir uma geometria cúbica ideal, altamente simétrica e estável. No entanto, desvios significativos em relação a esse valor ideal indicam incompatibilidades dimensionais entre os íons, levando a deformações geométricas e, conseqüentemente, a distorções cristalográficas, como é o caso das fases β e γ ou até a formação da fase δ , menos desejáveis para determinadas aplicações.

Outro parâmetro estrutural relevante é o fator octaédrico (μ)⁶⁵, definido como a razão entre os raios iônicos do cátion B e do ânion X no octaedro BX_6 , conforme a equação:

$$\mu = \frac{R_B}{R_X} \quad (2.2)$$

De acordo com as regras de Pauling, o número de coordenação (n) está intimamente relacionado à razão entre os raios iônicos do cátion e do ânion. No caso das perovskitas, essa razão determina a estabilidade da coordenação octaédrica. A estrutura octaédrica ideal tende a se formar quando $0,414 < \mu < 0,92$ ⁶⁰, intervalo no qual a geometria octaédrica é energeticamente favorecida.

2.3. Substituição iônica

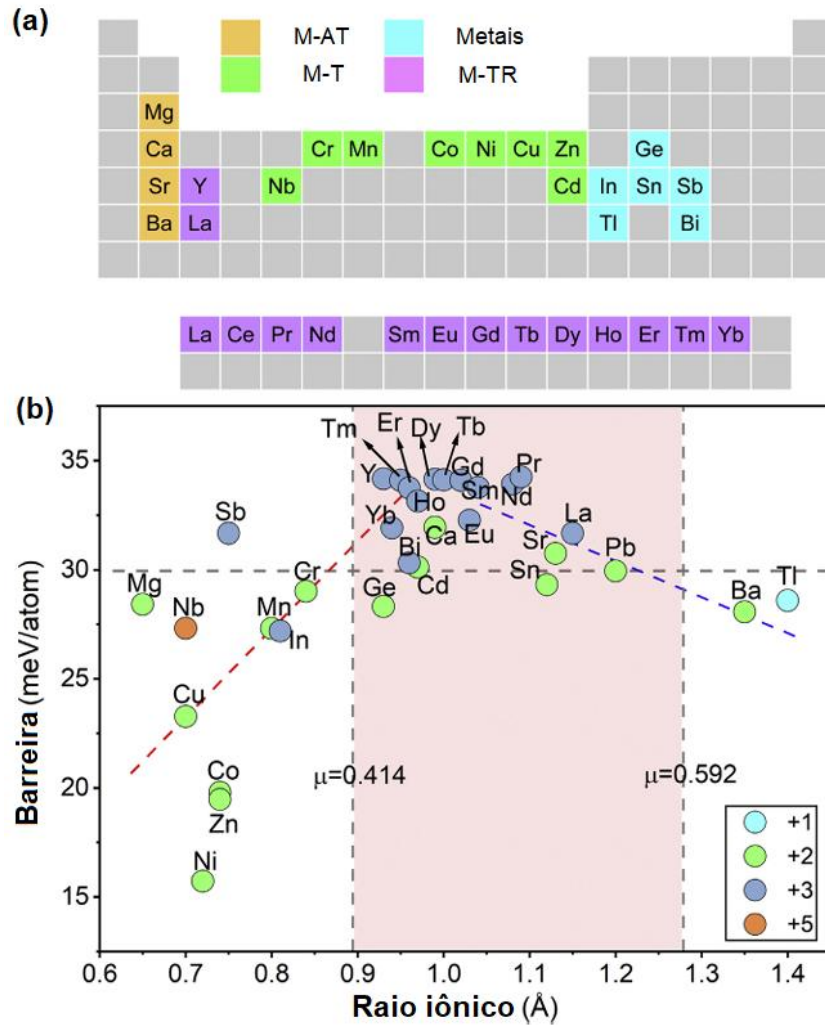
É possível substituir o cátion do sítio B por outros elementos com raios iônicos compatíveis, sem comprometer a estabilidade da rede. A Figura 2.4(a) apresenta 32 elementos candidatos à substituição do Pb^{2+} em $CsPbI_3$, incluindo metais, metais alcalino-terrosos (M-AT), metais de transição (M-T) e terras-raras (M-TR).

A Figura 2.4 (b) relaciona, no eixo das abscissas, os raios iônicos dos cátions em suas configurações mais estáveis com o parâmetro μ , sendo a faixa ideal para formação do octaedro destacada em rosa. No eixo das ordenadas, é apresentada a energia de coesão (E_C), a qual representa a energia necessária para dissociar o sólido em átomos neutros isolados no vácuo, definida por⁶⁰:

$$E_C = -\alpha \frac{q_M q_I e^2}{r_0} \quad (2.3)$$

onde α é a contante de Madelung, q_M e q_I são as cargas de valência do metal no sítio B e do elemento intersticial presente no sítio X e r_0 é a distância média de ligação de equilíbrio que é aproximadamente igual à soma dos raios iônicos nos sítios B e X.

Figura 2.4: (a) Possíveis cátions que podem substituir o átomo de Pb na estrutura CsPbI_3 , sendo M-AT (metais alcalino terrosos), M-T (metais de transição) e M-TR (metais terras-raras). (b) Valor da energia de coesão em função do raio iônico. Figura extraída e adaptada de Chen *et.al* ⁶⁰.



As linhas-guia em vermelho e azul na Figura 2.4(b) ilustram a tendência da barreira de transição: à medida que o raio iônico aumenta, a energia de coesão inicialmente cresce, atinge um valor máximo e, em seguida, decresce — comportamento que se assemelha a um gráfico em forma de “vulcão”. Este perfil reflete a dependência da energia de coesão tanto do denominador r_0 , quanto das valências q_M e q_I , no numerador da Equação (2.3). Como consequência, elementos com maior carga efetiva tendem a gerar maiores energias de coesão. Altos valores de energia de coesão estão relacionados à maior estabilidade estrutural, menor

mobilidade iônica e maior resistência à fotodegradação, características desejáveis para dispositivos optoeletrônicos.

Esse resultado sugere que vários íons de TR^{3+} constituem candidatos promissores para estabilizar a estrutura octaédrica. Vale ressaltar que os dados apresentados em Figura 2.4 (b) são oriundos de simulações teóricas, mas mostram boa concordância com estudos experimentais reportados nos arquivos suplementares de Chen *et al.* ⁶⁰, com exceção dos íons Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , devido ao seu raio iônico reduzido, os quais podem se acomodar preferencialmente em sítios intersticiais (X), em vez de substituir diretamente o Pb^{2+} no sítio B.

2.4. Defeitos estruturais

As propriedades optoeletrônicas dos nanomateriais são fortemente influenciadas pela presença de defeitos estruturais, fato amplamente documentado na literatura especializada ^{66,67}. A introdução de tais defeitos frequentemente resulta na formação de níveis eletrônicos dentro do *bandgap*, os quais favorecem processos de relaxação não radiativos mediados por fônons, convertendo energia em calor e, conseqüentemente, suprimindo o desempenho optoeletrônico do material.

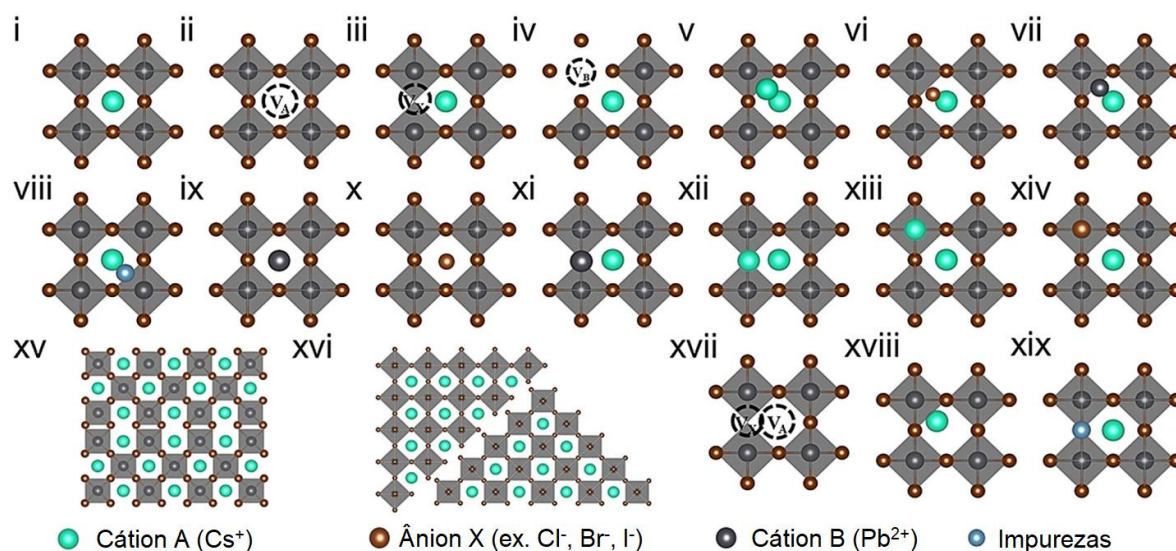
Em dispositivos cujas funcionalidades dependem diretamente de processos radiativos, ou seja, da emissão de fótons, a presença de defeitos pode limitar significativamente a eficiência óptica. Embora a eliminação de imperfeições estruturais seja uma das metas principais durante a síntese dos nanomateriais, é comum que a superfície continue apresentando uma elevada densidade de defeitos, devido à quebra de periodicidade inerente à interface.

Dessa forma, estratégias que envolvem a adição de estruturas auxiliares ou agentes passivantes tornam-se essenciais. Tais abordagens visam não apenas a estabilização da estrutura cristalina, mas também a funcionalização da superfície, contribuindo para a redução da densidade de defeitos e promovendo uma melhoria nas propriedades ópticas do material ⁶⁸⁻⁷⁰.

Em especial os semicondutores como o silício cristalino ⁷¹⁻⁷³ apresentam elevada sensibilidade a defeitos estruturais, os quais suprimem de forma significativa suas propriedades ópticas. Essa limitação tem motivado extensos estudos voltados à compreensão dos mecanismos de formação de defeitos e ao desenvolvimento de estratégias para sua supressão.

As perovskitas de $CsPbX_3$ nano estruturadas ou em filmes finos por sua vez podem apresentar duas categorias de defeitos: os pontuais (nativos) ou estruturais (estendidos), como pode ser observado na Figura 2.5.

Figura 2.5: Tipos de defeitos em perovskitas de haleto de chumbo: i) cristais perfeitos ii) vacância no sítio A iii) vacância no sítio X iv) vacância no sítio B v) intersticial do sítio A vi) intersticial do sítio X vii) intersticial do sítio B viii) intersticial de impureza ix) antissítio A_B (A no sítio de B) x) antissítio A_X xi) antissítio X_B xii) antissítio X_A xiii) antissítio B_A xiv) antissítio B_X xv) discordâncias reticulares (deslocamento na rede) xvi) defeitos em contornos de grão xvii) defeito de Schottky (vacâncias de ânion e cátion ocorrendo simultaneamente) xviii) defeito de Frenkel (intersticial e vacância criados a partir do mesmo íon) xix) substituição por impureza. Figura extraída e adaptada de Ye *et.al* ⁷⁴.



Os defeitos pontuais são imperfeições localizadas na rede cristalina, originadas pela ausência ou substituição de átomos em seus respectivos sítios ou pela ocupação de posições intersticiais. Entre os principais, destacam-se:

- Vacâncias, caracterizadas pela ausência de átomos nos sítios da rede cristalina (Figura 2.5, ii–iv);
- Defeitos intersticiais, quando átomos se posicionam em locais intersticiais da estrutura, ou seja, fora dos sítios regulares da rede (Figura 2.5, v–viii);
- Defeitos de antissítio, nos quais um átomo ocupa o sítio cristalográfico destinado a uma espécie química distinta (Figura 2.5, ix–xiv).

Por outro lado, os defeitos estruturais correspondem a imperfeições que afetam o ordenamento cristalino em escalas mais amplas. Dentre os mais relevantes, citam-se:

- Discordâncias reticulares, que envolvem a distorção linear da rede atômica (Figura 2.5, xv);
- Defeitos em contornos de grão, associados à interface entre regiões cristalinas de diferentes orientações (Figura 2.5, xvi).

Além desses, há defeitos compostos de maior complexidade, como:

- O defeito de Schottky, formado por um par de vacâncias de cátion e ânion (Figura 2.5, xvii);

- O defeito de Frenkel, caracterizado pela combinação de uma vacância e um intersticial gerados a partir do deslocamento de um mesmo íon (Figura 2.4, xviii).

Apesar da ampla variedade de defeitos pontuais que podem ocorrer em estruturas do tipo perovskita, os mais comumente observados são as vacâncias nos sítios A (cátions como Cs^+) e X (ânions haletos, como I^- ou Br^-). Tais defeitos são classificados como defeitos rasos, pois introduzem níveis de energia próximos às bordas do *bandgap* e, portanto, não impactam significativamente o desempenho óptico dos dispositivos, especialmente nas perovskitas halogenadas à base de bromo ou iodo.

Por outro lado, defeitos profundos, como os intersticiais ou defeitos de antissítio, são energeticamente desfavoráveis em perovskitas devido à elevada energia de formação da estrutura cristalina. Como consequência, esses defeitos são raramente observados em materiais de alta qualidade ⁷⁵.

Ainda assim, os principais desafios relacionados à estabilidade óptica e eficiência dos dispositivos fotônicos baseados em perovskitas estão associados à presença de íons Pb^{2+} descoordenados e defeitos de superfície, que atuam como centros de recombinação não radiativa ^{75,76}. Esses defeitos os mais relevantes durante as etapas de síntese e exigem estratégias eficazes de passivação para sua mitigação.

2.5. Processos de relaxação em semicondutores

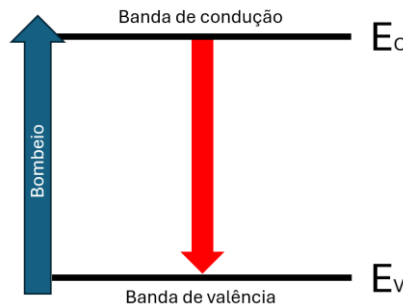
Os elétrons podem ser conduzidos para a banda de valência em semicondutores e o processo de relaxação ou recombinação de portadores se dá por diferentes mecanismos. Neste ponto vamos explorar e compreender um pouco mais sobre os três principais processos de decaimento

2.5.1. Recombinação radiativa direta

A recombinação radiativa direta é caracterizada pelo decaimento do elétron presente na banda de condução para a banda de valência com a emissão de um fóton com energia proporcional a diferença de energia do *bandgap*. Esse processo é dominante em semicondutores de *bandgap* direto, como o GaAs, e é desejável em dispositivos optoeletrônicos, como LEDs e lasers ^{77,78}.

O mecanismo de recombinação radiativa direta está representado esquematicamente na Figura 2.6.

Figura 2.6: Representação esquemática de uma transição de *bandgap* direto, onde o decaimento dos elétrons ocorre da banda de condução diretamente para a banda de valência.



Nesse processo, elétrons podem ser excitados da banda de valência para a banda de condução mediante a absorção de um fóton cuja energia seja igual ou superior ao *bandgap* de energia do material. Após a excitação, os elétrons relaxam energeticamente em direção ao fundo da banda de condução por meio da emissão de fônons (processo não radiativo intrabanda). Uma vez no mínimo da banda de condução, o elétron pode se recombinar com uma lacuna situada no topo da banda de valência, liberando um fóton com energia próxima ao *bandgap* do material.

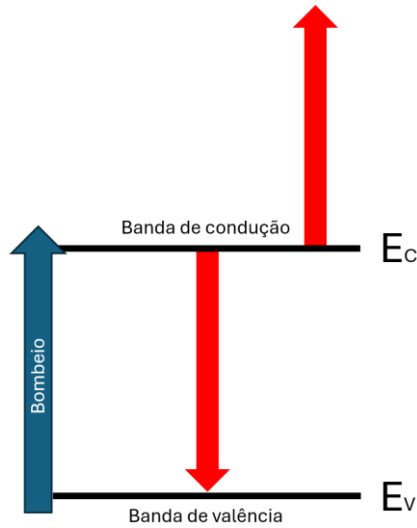
Esse processo é denominado recombinação direta porque envolve uma transição entre estados nos quais os vetores de onda do elétron e da lacuna são aproximadamente iguais, o que assegura a conservação de momento cristalino sem necessidade de interação com fônons.

2.5.2. Recombinação Auger

A recombinação Auger, por sua vez, é um processo não radiativo onde a energia liberada pela recombinação elétron-lacuna é transferida para um terceiro portador (elétron ou buraco), que é excitado para um estado de energia mais alto. Este mecanismo torna-se relevante sob altas concentrações de portadores, como em regimes de forte injeção ^{79,80}.

O mecanismo de recombinação Auger está representado esquematicamente na Figura 2.7.

Figura 2.7: Representação esquemática de um processo de recombinação Auger, no qual o fóton emitido durante o decaimento de um elétron é reabsorvido por outro portador de carga. Este, por sua vez, dissipa a energia absorvida por meio de processos intrabanda, principalmente através da emissão de fônons.



Nesse processo, um elétron excitado para a banda de condução, por meio de uma fonte de bombeio, decai para a banda de valência, liberando energia. Diferentemente da recombinação radiativa, essa energia não resulta na emissão de um fóton, mas é diretamente transferida a um terceiro portador (geralmente outro elétron na banda de condução), que absorve essa energia e é promovido a um nível energético mais alto dentro da mesma banda (processo intrabanda). Posteriormente, esse portador relaxa para estados de energia mais baixos, dissipando a energia absorvida na forma de fônons, caracterizando, assim, um processo não radiativo que contribui para o aquecimento do sistema.

2.5.3. Recombinação Shockley-Read-Hall

Por fim, a recombinação Shockley–Read–Hall (SRH) ocorre via níveis de armadilha dentro do *bandgap*, geralmente introduzidos por defeitos estruturais ou impurezas no cristal.

A presença de defeitos estruturais em semicondutores pode afetar significativamente os processos de transição radiativa dentro do *bandgap*. Tais defeitos introduzem níveis eletrônicos intermediários no *bandgap* de energia, favorecendo recombinações não radiativas ou transições radiativas com menor energia. Como consequência, a energia dos fótons emitidos é reduzida, e uma fração maior da energia excitada é dissipada na forma de calor, aumentando a geração de fônons e, consequentemente, a perda térmica no material.

Entretanto, conforme discutido na seção anterior, as perovskitas de haleto de chumbo apresentam elevada tolerância à presença de defeitos pontuais, especialmente vacâncias rasas,

os quais não afetam de forma significativa o desempenho óptico do material. Ainda assim, é importante compreender de forma mais aprofundada os mecanismos físicos associados à geração de calor induzida por recombinações não radiativas, uma vez que esse processo contribui para perdas térmicas e pode afetar a eficiência de dispositivos optoeletrônicos.

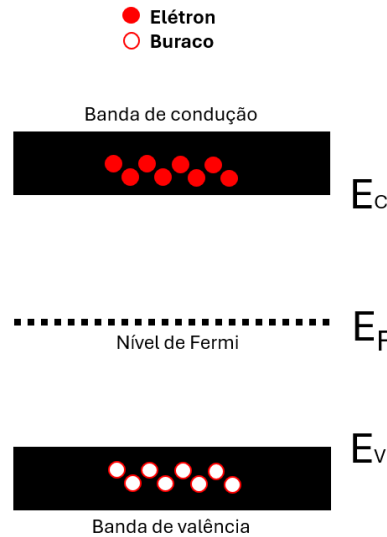
Para modelar este processo, utiliza-se a equação de recombinação SRH ⁸¹, a qual descreve a taxa de recombinação de portadores de carga (elétrons e buracos) mediados por níveis de armadilha introduzidos no *bandgap* em decorrência da presença de defeitos ou impurezas estruturais.

Considerando um sistema em equilíbrio térmico, a probabilidade de ocupação de um nível de energia E por um elétron é descrita pela estatística de Fermi-Dirac:

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/K_B T}} \quad (2.4)$$

onde E é a energia do nível em questão, E_F energia do nível de Fermi, K_B a constante de Boltzmann e T temperatura do sistema estudado. Para facilitar a visualização, a Figura 2.8 representa a banda de condução ocupada por elétrons e a banda de valência ocupada por buracos, sendo que no meio do *bandgap* há um nível de armadilha com energia E_F .

Figura 2.8: Representação esquemática de um *bandgap* de um semiconductor com um nível de armadilha



Quando admitimos o sistema fora do equilíbrio, elétrons (portadores tipo n) e buracos (portadores tipo p) vão se distribuir cada um destes portadores de carga obedece a estatística de Fermi Dirac, sendo a probabilidade de ocupação do nível de Fermi por elétrons (f_{FDe}) continua sendo dada pela Equação (2.4).

Já a probabilidade de ocupação do nível de Fermi por buracos (f_{FDh}) é dada por:

$$f_{FDb}(E) = 1 - f_{FDe}(E)$$

$$f_{FDb}(E) = \frac{1}{1 + e^{-(E-E_F)/k_B T}} \quad (2.5)$$

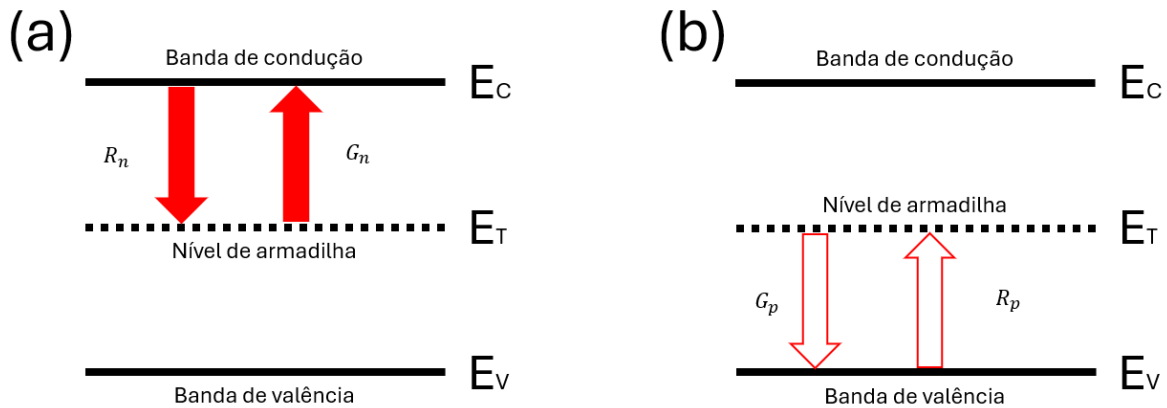
Com base nas probabilidades de ocupação determinadas pela estatística de Fermi-Dirac, é possível descrever as taxas de transição entre estados de energia — tanto as ascendentes (ganho de energia) quanto as descendentes (perda de energia) — sob a suposição de estado estacionário.

Essa condição, fundamental para a aplicação do modelo de recombinação SRH, implica que a taxa com que os portadores de carga são promovidos a estados de maior energia deve ser igual à taxa com que retornam a estados de menor energia. Essa condição pode ser expressa como:

$$R_n + G_p = R_p + G_n \quad (2.6)$$

onde R_n e G_n são, respectivamente, as taxas de captura e emissão de elétrons (entre a banda de condução e o nível de armadilha), e R_p e G_p são as taxas correspondentes para lacunas (entre a banda de valência e o nível de armadilha). A Figura 2.9 apresenta esquematicamente os quatro processos de recombinação possíveis, discriminando as transições envolvidas para elétrons e lacunas.

Figura 2.9: (a) Esquema de recombinação para elétrons: R_n representa a captura de um elétron da banda de condução pelo nível de armadilha, enquanto G_n corresponde à emissão térmica do elétron do nível de armadilha de volta à banda de condução. (b) Esquema de recombinação para lacunas: R_p representa a captura de uma lacuna (equivalentemente, a entrada de um elétron da armadilha na banda de valência), enquanto G_p descreve a emissão térmica de uma lacuna, ou seja, a transição de um elétron da banda de valência para ocupar o nível de armadilha.



A evolução temporal da densidade de portadores de carga, isto é, a equação da taxa líquida de recombinação, pode ser escrita, para elétrons, como:

$$\frac{dn_n}{dt} = R_n - G_n \quad (2.7)$$

e, analogamente, para buracos:

$$\frac{dn_p}{dt} = R_p - G_p \quad (2.8)$$

No estado estacionário, não há variação temporal na densidade de portadores, ou seja $dn_n/dt = dn_p/dt = 0$. Isso implica:

$$R_n - G_n = R_p - G_p \quad (2.9)$$

Podemos agora explicitar as expressões para as taxas de transição de elétrons. A taxa de captura de elétrons da banda de condução por um nível de armadilha é dada por:

$$R_n = v_{term,n} \sigma_n n N_t (1 - f_t) \quad (2.10)$$

onde $v_{term,n}$ velocidade térmica dos elétrons, σ_n é a secção de choque de captura de elétrons, n a concentração de elétrons livres fora do equilíbrio térmico, N_t é a densidade de níveis de armadilha e f_t a probabilidade de ocupação do nível de armadilha por um elétron.

A concentração de elétrons livres fora do equilíbrio térmico, n , representa concentração de elétrons livres na banda de condução de um semiconductor, respeita a estatística de Fermi e é expressa por:

$$n = N_C e^{-(E_C - E_F / k_B T)} \quad (2.11)$$

onde N_C é a densidade efetiva de estados na banda de condução, e E_C a energia do bordo inferior da banda de condução.

A taxa de emissão térmica de elétrons do nível de armadilha para a banda de condução é expressa por:

$$G_n = v_{term,n} \sigma_n n_1 N_t f_t \quad (2.12)$$

onde n_1 concentração efetiva de elétrons que existiria caso o nível de Fermi coincidissem com o nível de armadilha E_T .

A concentração efetiva de elétrons no nível de Fermi, n_1 , é expresso de forma análoga a Equação (2.11), logo:

$$n_1 = n_i e^{-(E_C - E_T / k_B T)} \quad (2.13)$$

onde assumimos N_C sendo igual população intrínseca de portadores n_i .

Analogamente a taxa de captura de elétrons, podemos escrever para a taxa de captura para os buracos como:

$$R_p = v_{term,p} \sigma_p p N_t f_t \quad (2.14)$$

onde $v_{term,p}$ velocidade térmica dos buracos, σ_p é a secção de choque de captura de buracos, p a concentração de buracos em condição arbitrária, ou seja, fora do equilíbrio térmico.

De forma análoga a expressão presente na Equação (2.11), a concentração de buracos livres fora do equilíbrio térmico, p , representa concentração de buracos livres na banda de valência de um semiconductor, é expressa por:

$$p = N_V e^{-\left(\frac{E_T - E_V}{K_B T}\right)} \quad (2.15)$$

onde N_V é a densidade efetiva de estados na banda de valência, e E_V a energia do bordo superior da banda de valência.

De modo análogo à emissão de elétrons, podemos expressar a taxa de emissão térmica de lacunas (ou buracos) do nível de armadilha para a banda de valência como:

$$G_p = v_{term,p} \sigma_p p_1 N_t (1 - f_t) \quad (2.16)$$

onde p_1 contração hipotética de buracos que existiriam se o nível de Fermi estivesse alinhado com o nível de energia da armadilha.

A concentração efetiva de buracos no nível de Fermi, p_1 , é expresso de forma análoga a Equação (2.15), logo:

$$p_1 = p_i e^{-\left(\frac{E_T - E_V}{K_B T}\right)} \quad (2.17)$$

onde assumimos N_V sendo igual população intrínseca de portadores p_i .

Utilizando as expressões obtidas nas Equações (2.10), (2.12), (2.14) e (2.16) podemos substitui-las na Equação (2.9) obtendo:

$$\begin{aligned} v_{term,n} \sigma_n n N_t (1 - f_t) - v_{term,n} \sigma_n n_1 N_t f_t \\ = v_{term,p} \sigma_p p N_t f_t - v_{term,p} \sigma_p p_1 N_t (1 - f_t) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Vamos a partir desta equação reescrever f_t , logo:

$$\begin{aligned} v_{term,n} \sigma_n n (1 - f_t) - v_{term,n} \sigma_n n_1 f_t &= v_{term,p} \sigma_p p f_t - v_{term,p} \sigma_p p_1 (1 - f_t) \\ v_{term,n} \sigma_n n + v_{term,p} \sigma_p p_1 &= f_t (v_{term,n} \sigma_n n + v_{term,n} \sigma_n n_1 + v_{term,p} \sigma_p p + v_{term,p} \sigma_p p_1) \\ v_{term,n} \sigma_n n + v_{term,p} \sigma_p p_1 &= f_t (v_{term,n} \sigma_n (n + n_1) + v_{term,p} \sigma_p (p + p_1)) \\ v_{term,n} \sigma_n n + v_{term,p} \sigma_p p_1 &= f_t (v_{term,n} \sigma_n n + v_{term,n} \sigma_n n_1 + v_{term,p} \sigma_p p + v_{term,p} \sigma_p p_1) \\ v_{term,n} \sigma_n n + v_{term,p} \sigma_p p_1 &= f_t (v_{term,n} \sigma_n (n + n_1) + v_{term,p} \sigma_p (p + p_1)) \\ f_t &= \frac{v_{term,n} \sigma_n n + v_{term,p} \sigma_p p_1}{v_{term,n} \sigma_n (n + n_1) + v_{term,p} \sigma_p (p + p_1)} \end{aligned} \quad (2.19)$$

De posse da probabilidade de ocupação do nível de armadilha, podemos reescrever a equação de taxa líquida de recombinação, vista na Equação (2.7) como:

$$\begin{aligned}
 R &= R_{nt} - G_n \\
 R &= v_{term,n}\sigma_n(nN_t(1 - f_t) - n_1N_tf_t) \\
 R &= N_tv_{term,n}\sigma_n(n(1 - f_t) - n_1f_t) \\
 R &= N_tv_{term,n}\sigma_n(n - f_t(n + n_1))
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

Agora vamos substituir no valor de f_t obtido na Equação (2.19) na Equação (2.20), logo teremos:

$$\begin{aligned}
 R &= N_tv_{term,n}\sigma_n \times \left(n - (n + n_1) \frac{v_{term,n}\sigma_n n + v_{term,p}\sigma_p p_1}{v_{term,n}\sigma_n(n + n_1) + v_{term,p}\sigma_p(p + p_1)} \right) \\
 R &= N_tv_{term,n}\sigma_n \\
 &\times \left(\frac{(v_{term,n}\sigma_n(n + n_1) + v_{term,p}\sigma_p(p + p_1))n - (v_{term,n}\sigma_n n + v_{term,p}\sigma_p p_1)(n + n_1)}{v_{term,n}\sigma_n(n + n_1) + v_{term,p}\sigma_p(p + p_1)} \right) \\
 R &= N_tv_{term,n}\sigma_n \times \left(\frac{v_{term,p}\sigma_p(p + p_1)n - v_{term,p}\sigma_p p_1(n + n_1)}{v_{term,n}\sigma_n(n + n_1) + v_{term,p}\sigma_p(p + p_1)} \right) \\
 R &= N_tv_{term,n}\sigma_n \times \left(\frac{v_{term,p}\sigma_p(np + np_1) - v_{term,p}\sigma_p(np_1 + n_1p_1)}{v_{term,n}\sigma_n(n + n_1) + v_{term,p}\sigma_p(p + p_1)} \right) \\
 R &= N_tv_{term,n}\sigma_n \times \left(\frac{v_{term,p}\sigma_p(np - n_1p_1)}{v_{term,n}\sigma_n(n + n_1) + v_{term,p}\sigma_p(p + p_1)} \right)
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

Admitindo que o produto das concentrações efetivas de elétrons e buracos ocupando o nível de Fermi n_1 e p_1 é igual ao quadrado da concentração intrínseca dos portadores de carga n_i , tem-se:

$$n_1p_1 = n_i^2 \tag{2.22}$$

Substituindo essa relação na Equação (2.21), obtemos a seguinte expressão para a taxa líquida de recombinação:

$$R = N_tv_{term,n}\sigma_n \times \left(\frac{v_{term,p}\sigma_p(np - n_i^2)}{v_{term,n}\sigma_n(n + n_1) + v_{term,p}\sigma_p(p + p_1)} \right) \tag{2.23}$$

Para simplificar a equação, é usual introduzir os tempos de vida efetivos de elétrons e lacunas:

$$\tau_n = \frac{1}{(v_{term,n}\sigma_n N_t)} \tag{2.24}$$

$$\tau_p = \frac{1}{(v_{term,p}\sigma_p N_t)} \tag{2.25}$$

Substituindo as Equações (2.24) e (2.25) na Equação (2.23) e reorganizando os termos, obtemos a forma clássica da equação de recombinação de Shockley-Read-Hall:

$$\begin{aligned}
 R &= \frac{N_t \frac{1}{N_t \tau_n} \frac{1}{N_t \tau_p} (np - n_i^2)}{(n + n_1) \frac{1}{N_t \tau_n} + (p + p_1) \frac{1}{N_t \tau_p}} \\
 R &= \frac{\frac{1}{\tau_n} \frac{1}{\tau_p} (np - n_i^2)}{(n + n_1) \frac{1}{\tau_n} + (p + p_1) \frac{1}{\tau_p}} \\
 R &= \frac{(np - n_i^2)}{\tau_p (n + n_1) + \tau_n (p + p_1)} \quad (2.26)
 \end{aligned}$$

Para facilitar discussões futuras, a taxa de recombinação de Shockley-Read-Hall (SRH), descrita na Equação (2.26) será sumarizada a seguir juntamente com os termos fundamentais para sua compreensão, apresentados nas Equações (2.13), (2.17), (2.24) e (2.25), conforme mostrado na equação abaixo:

$$\begin{aligned}
 R &= \frac{(np - n_i^2)}{\tau_p (n + n_1) + \tau_n (p + p_1)} \quad (a) \\
 \tau_n &= \frac{1}{(v_{term,n} \sigma_n N_t)} \text{ e } \tau_p = \frac{1}{(v_{term,p} \sigma_p N_t)} \quad (b) \\
 n_1 &= n_i e^{-(E_C - E_T)/K_B T} \text{ e } p_1 = p_i e^{-(E_T - E_V)/K_B T} \quad (c)
 \end{aligned} \quad (2.27)$$

Essa equação fornece a taxa líquida de recombinação de portadores como função das concentrações instantâneas de elétrons (n) e lacunas (p), dos parâmetros efetivos n_1 e p_1 , que dependem da posição energética do nível de armadilha, bem como dos tempos de vida dos portadores (τ_n e τ_p), os quais estão relacionados à densidade de armadilhas e às seções de choque de captura associadas a cada tipo de portador.

O numerador da Equação (2.27)(a), expresso pelo termo $np - n_i^2$, representa a força motriz termodinâmica do processo de recombinação via armadilhas. Esse termo quantifica o desvio do sistema em relação à condição de equilíbrio térmico, na qual o produto das concentrações de elétrons e buracos é igual ao quadrado da concentração intrínseca de portadores. Quando $np > n_i^2$, o excesso de portadores favorece uma recombinação líquida, enquanto a condição oposta, $np < n_i^2$, corresponde a um regime de geração líquida mediada por níveis de defeito. Assim, o numerador não descreve diretamente o número de portadores ocupando o nível de armadilha, mas sim o desequilíbrio estatístico entre as populações eletrônica e de lacunas nas bandas, sendo esse desequilíbrio o fator responsável por direcionar o fluxo líquido de portadores entre as bandas e os centros de recombinação.

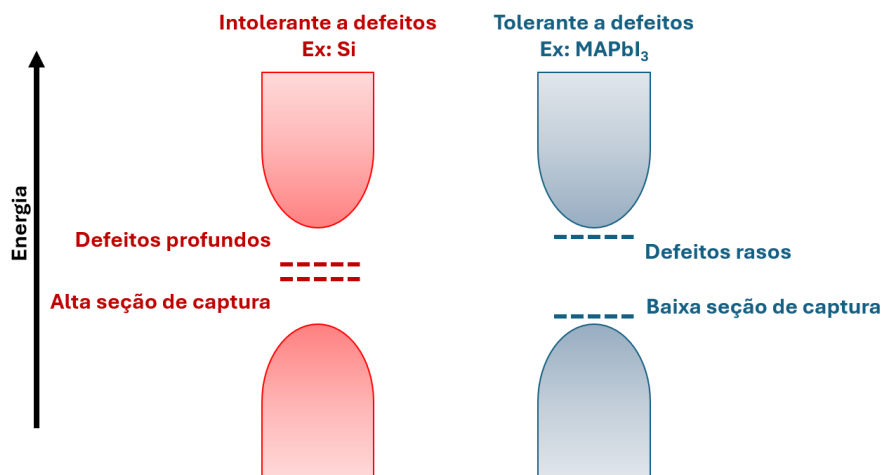
Por outro lado, o denominador Equação (2.27)(a) representa o tempo efetivo imposto pela cinética de captura dos portadores de carga pelos centros de recombinação. Os termos associados aos tempos característicos τ_n e τ_p vistos na Equação (2.27)(b) incorporam a eficiência do defeito em capturar, respectivamente, elétrons e buracos, sendo diretamente dependentes da densidade de armadilhas e das seções de choque correspondentes. As quantidades $n + n_1$ e $p + p_1$ refletem tanto a disponibilidade real de portadores livres nas bandas quanto a ocupação térmica intrínseca do nível de armadilha, visto na Equação (2.27)(c), determinada por sua posição energética no *bandgap*. Dessa forma, o denominador expressa a soma dos tempos médios necessários para que o centro de armadilha capture sequencialmente os dois portadores envolvidos no processo, de modo que a recombinação efetiva é governada pela etapa cineticamente mais lenta. Assim, mesmo na presença de elevado excesso de portadores, a taxa de recombinação SRH permanece limitada pela probabilidade de captura do portador minoritário ou pela ocupação estatística do nível de defeito.

2.6. Tolerância a defeitos

Todo semiconductor possui em maior ou menor proporção defeitos estruturais ou de superfície que podem introduzir no meio do *bandgap* níveis de armadilha e estas transições intermediária dentro do *bandgap* podem suprimir suas propriedades luminescentes.

Neste ponto, é interessante compreender os conceitos de sistemas tolerantes a defeitos bem como os sistemas intolerantes. A Figura 2.10 ilustra os dois tipos de defeitos, sendo assim vamos observar cada um deles com cuidado.

Figura 2.10: Diagrama ilustrando a esquerda um sistema intolerante a defeitos com Si e a direita um sistema tolerante defeitos como MAPbI₃ ⁷⁴.



O sistema à esquerda da figura representa um material intolerante a defeitos, como é o caso do silício. Nesse tipo de semicondutor, os orbitais atômicos dos átomos que constituem a perovskita tendem a se localizar energeticamente dentro do *bandgap*, de modo que a introdução de defeitos cristalinos leva à formação de estados eletrônicos profundos no interior do *bandgap*. Tais estados, denominados níveis de armadilha profunda, situam-se a uma distância energética significativa das bordas das bandas de condução e valência. Essa configuração favorece a captura de portadores (elétrons ou lacunas), os quais permanecem por longos períodos nos níveis de armadilha, devido à baixa probabilidade de retorno térmico à banda de origem. Como consequência, esses defeitos apresentam alta seção de choque de captura, promovendo recombinação não radiativa eficiente entre elétrons e lacunas, processo especialmente bem descrito pela teoria de recombinação SRH.

O sistema ilustrado à direita na Figura 2.10 representa um material tolerante a defeitos, como o iodeto de chumbo metilamônio (MAPbI₃), uma perovskita haleto amplamente estudada. Nessa classe de materiais, os orbitais atômicos dos elementos constituintes (como Pb 6s, Pb 6p e I 5p) encontram-se energeticamente próximos às bordas das bandas de valência e de condução. Como consequência, os defeitos estruturais introduzidos durante a síntese ou processamento tendem a originar níveis de armadilha rasos, ou seja, localizados próximos das bordas das bandas permitidas. Esses níveis possuem baixa profundidade energética e, portanto, reduzida seção de choque de captura, o que limita os processos de recombinação não radiativa via mecanismo SRH. Essa tolerância a defeitos favorece a preservação da fotoluminescência e, consequentemente, melhora significativamente as propriedades ópticas e eletrônicas desses materiais.

Sob essa perspectiva, a Equação (2.27) evidencia que os sistemas de haleto de chumbo, como as perovskitas baseadas em CsPbX₃, apresentam alta tolerância a defeitos estruturais. O estudo de Kang ⁸² demonstra, através de cálculos de Teoria do Funcional da Densidade, que nas perovskitas CsPbBr₃, os estados de defeitos pontuais mais comuns (como vacâncias) tendem a se localizar dentro das bandas ou muito próximos às bordas da banda de condução ou valência.

Ao se analisar a Equação (2.27)(c), nota-se que a diferença de energia entre o nível de armadilha e as bandas de condução ou valência é pequena, o que implica que os termos exponenciais tendem a se aproximar da unidade e o mesmo argumento vale quando a temperatura do sistema é aumentada. Isso significa que as concentrações efetivas de portadores n_1 ou p_1 não se tornam excessivamente grandes, reduzindo o denominador da equação SRH e, portanto, limitando a taxa de recombinação não radiativa. O mesmo efeito é intensificado com

o aumento da temperatura, já que a energia térmica ($K_B T$) atua como denominador nos expoentes, suavizando a sensibilidade dessas concentrações ao posicionamento do nível E_T .

Além disso, de acordo com a Equação (2.27)(b), os sistemas de haleto de chumbo apresentam seções de choque de captura reduzidas, o que resulta em tempos de vida mais longos para os portadores de carga. Isso permite que elétrons permaneçam por mais tempo na banda de condução, aumentando a probabilidade de recombinação radiativa com lacunas na banda de valência. Como consequência, a recombinação não radiativa por meio de armadilhas é ainda mais suprimida, contribuindo para o alto desempenho optoeletrônico observado nesses materiais.

Neste contexto podemos perceber que nem todo defeito é prejudicial. O dano depende de onde o defeito se localiza no *bandgap* e da sua interação com portadores.

CAPÍTULO III

3. Síntese e técnicas experimentais

Neste capítulo serão discutidas a síntese das amostras, técnicas experimentais de caracterização utilizadas, abordando os princípios básicos de funcionamento de cada uma delas bem como a montagem experimental utilizada.

3.1. Síntese das amostras

A matriz de borossilicato foi sintetizada utilizando uma composição nominal $40\text{SiO}_2-39\text{B}_2\text{O}_3-1\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{Cs}_2\text{O}-5\text{PbI}_2-10\text{NaI}$ (mol%) dopada com Nd^{3+} nas concentrações de 0, 2 e 5 em peso percentual, outro grupo foi dopada com Er^{3+} nas concentrações de 0, 1 e 2 em peso percentual. Um segundo grupo de amostras foi obtido dopando com íons de TR^{3+} (Nd^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} e Ho^{3+}) na concentração de 1 em peso percentual e variando a concentração de 0, 2, 4, 6 e 8 % em peso de Nb. Os reagentes utilizados na síntese têm pureza próxima de 99,9% e foram adquiridos na Sigma-Aldrich. Para a formação da matriz foram utilizados dois óxidos formadores de rede, SiO_2 e B_2O_3 , além do uso de Al_2O_3 e Nb_2O_5 como óxido formados intermediário. O óxido de SiO_2 é opticamente transparente e aumenta a estabilidade térmica. O óxido de B_2O_3 reduz o ponto de fusão e melhora a homogeneização do sistema vítreo, minimizando defeitos e bolhas. O óxido de Al_2O_3 é incorporado para aumentar a resistência química, reduzir a densidade de grupos hidroxila (OH^-) e aprimorar as propriedades mecânicas do material. O óxido de Nb_2O_5 confere a matriz alto índice de refração linear e não linear, elevada constante dielétrica e alta transmitância. Além disso, os reagentes Cs_2O , PbI_2 e NaI foram usados como precursores para a formação de nanocristais da perovskita CsPbI_3 .

As amostras aqui estudadas foram sintetizadas pelo grupo de professor doutor Ricardo Souza da Silva vinculado ao Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação da Universidade Federal do triângulo Mineiro (UFTM).

O processo de preparação da amostra começa com a mistura dos reagentes em um cadinho de alumina, seguida pela fusão em um forno mufla a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos. O material fundido é então rapidamente resfriado à temperatura ambiente para formar uma matriz vítrea. Posteriormente, é realizado um tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, permitindo a mobilidade e difusão dos íons Pb^{2+} , Cs^+ , I^- , TR^{3+} , resultando na formação de nanocristais $\text{CsPbI}_3:\text{Tr}^{3+}$. As amostras foram sintetizadas pelo professor Dr. Ricardo Souza da Silva do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação (ICENE) da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

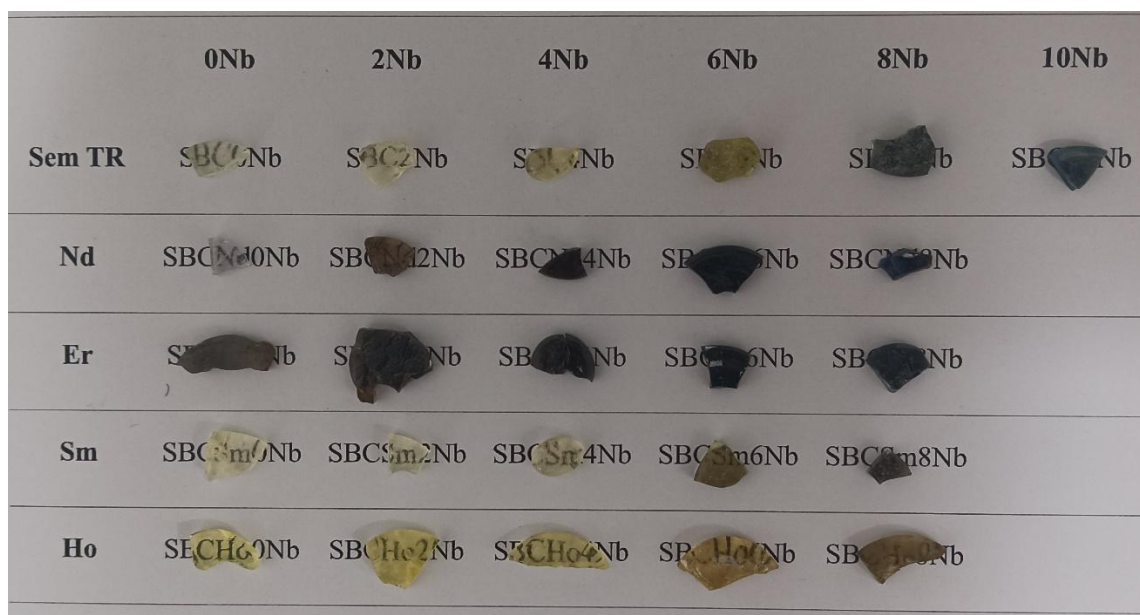
Para facilitar a identificação das amostras dopadas com Nb, a nomenclatura será definida começando com SB, representando a matriz de borossilicato, seguida por C, indicando a presença da perovskita CsPbI₃. Em seguida, será incluído o símbolo do elemento de TR³⁺ contido na matriz, seguido por um número que indica a concentração de nióbio e o sufixo Nb. Logo todas as amostras serão:

Tabela 3.1: Nomenclatura das amostras.

	0Nb	2Nb	4Nb	6Nb	8Nb	10Nb
Sem TR	SBC0Nb	SBC2Nb	SBC4Nb	SBC6Nb	SBC8Nb	SBC10Nb
Nd	SBCNd0Nb	SBCNd2Nb	SBCNd4Nb	SBCNd6Nb	SBCNd8Nb	
Er	SBCEr0Nb	SBCEr2Nb	SBCEr4Nb	SBCEr6Nb	SBCEr8Nb	
Sm	SBCSm0Nb	SBCSm2Nb	SBCSm4Nb	SBCSm6Nb	SBCSm8Nb	
Ho	SBCHo0Nb	SBCHo2Nb	SBCHo4Nb	SBCHo6Nb	SBCHo8Nb	

A Figura 3.1 mostra uma foto das amostras obtidas possuem coloração castanha tendendo a preta e a qualidade óptica não permite que medidas transmitivas tenham grande sucesso.

Figura 3.1: Foto das amostras obtidas pelo processo de síntese. Na vertical observamos a mudança do terra-rara e na horizontal a variação da concentração de Nb.



Já as amostras sem o Nb como codopante vão ser identificadas pela concentração de TR que elas contêm, pois são apenas seis amostras.

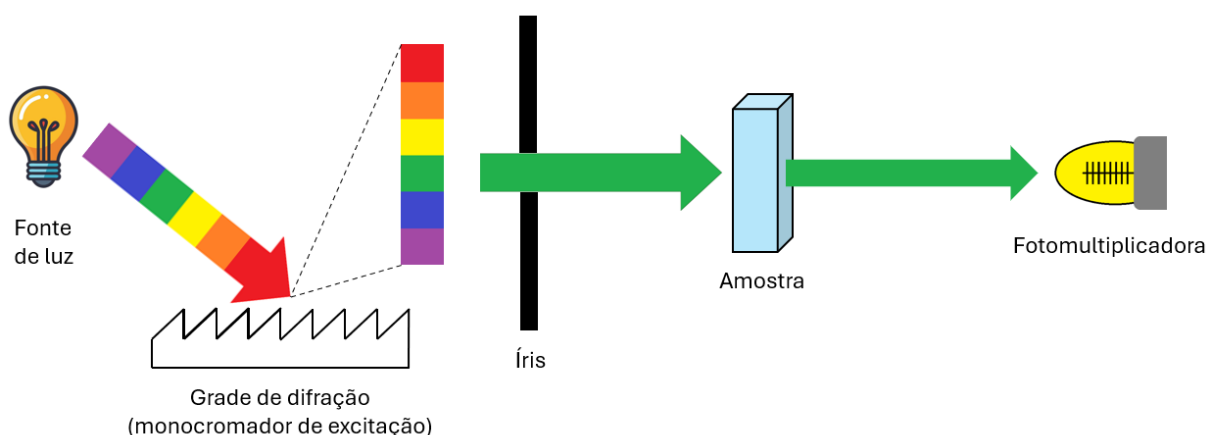
3.2. Técnicas experimentais

Ao longo do trabalho serão apresentados resultados de técnicas de caracterização estrutural e óptica dos materiais estudados. Neste contexto vamos citar características dos equipamentos utilizados e descrever quando necessário algum aparato.

3.2.1. Absorção óptica

É uma técnica conceitualmente simples, mas essencial para a escolha apropriada dos comprimentos de onda a serem empregados na irradiação de materiais. Mesmo substâncias consideradas altamente transparentes exibem absorção em determinadas regiões do espectro eletromagnético. Isso se deve ao fato de que, em certos comprimentos de onda, a energia da radiação incidente pode ser suficiente para promover transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução, caracterizando a absorção de fótons.⁸³ Os dados apresentados neste trabalho foram obtidos com o aparelho comercial Shimadzu UV-2600i⁸⁴. O equipamento utilizado opera na faixa espectral de 200 a 900 nm, com resolução espectral de 1 nm, permitindo a aquisição de espectros de absorção óptica com boa definição na região do ultravioleta ao infravermelho próximo.

Figura 3.2: Princípio básico de funcionamento de um espectrômetro óptico.



Em monocromadores comerciais, é comum que a fonte de luz seja composta por duas ou mais lâmpadas, a fim de cobrir todo o espectro eletromagnético desejado. Como ilustrado

na Figura 3.2, a radiação de excitação gerada por essas fontes é direcionada para uma grade de difração, responsável por decompor o espectro em diferentes comprimentos de onda. Em seguida, uma fenda seletiva permite a passagem de uma faixa espectral estreita, que incide sobre a amostra.

A radiação que atravessa ou é refletida pela amostra é então detectada por um tubo fotomultiplicador, que amplifica o sinal recebido. Esse tipo de detector é especialmente necessário para registrar sinais de baixa intensidade, comuns em regiões do espectro onde a amostra apresenta baixa transmitância ou alta absorção, os quais poderiam não ser detectados por sensores convencionais.

A determinação da absorbância (A) da amostra é feita por meio do logaritmo da razão entre a intensidade da luz incidente sem a amostra (I_0) e a intensidade da luz transmitida após a interação com a amostra (I), conforme expresso nas equações:

Para se determinar a absorbância (A) de uma amostra é necessária fazer o logaritmo da razão da intensidade luminosa sem a amostra (I_0) e intensidade luminosa transmitida pela amostra (I) visto matematicamente por:

$$A = -\log T \quad (3.1)$$

onde:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.2)$$

Nessa modalidade de análise, a absorbância é normalmente plotada em função do comprimento de onda. Essa abordagem permite identificar as regiões espectrais de maior absorção, bem como aquelas em que a amostra é transparente à radiação, sendo, portanto, de grande relevância para o entendimento das propriedades ópticas do material.

Essa técnica também possibilita a obtenção de uma informação adicional extremamente relevante para as análises ópticas: o coeficiente de absorção linear. Enquanto a absorbância é uma grandeza extensiva, ou seja, depende da espessura da amostra, o coeficiente de absorção é uma grandeza intensiva, permitindo estimar a transmitância de amostras com diferentes espessuras a partir de um único valor.

O coeficiente de absorção linear (α) pode ser calculado utilizando a seguinte equação:

$$\alpha = \frac{\ln(T)}{L} \quad (3.3)$$

onde L a espessura da amostra

Essa expressão considera não apenas a fração da radiação transmitida, mas também as perdas por reflexão nas superfícies da amostra. Dessa forma, o valor de α reflete com maior precisão a capacidade intrínseca do material de absorver luz ao longo de sua espessura.

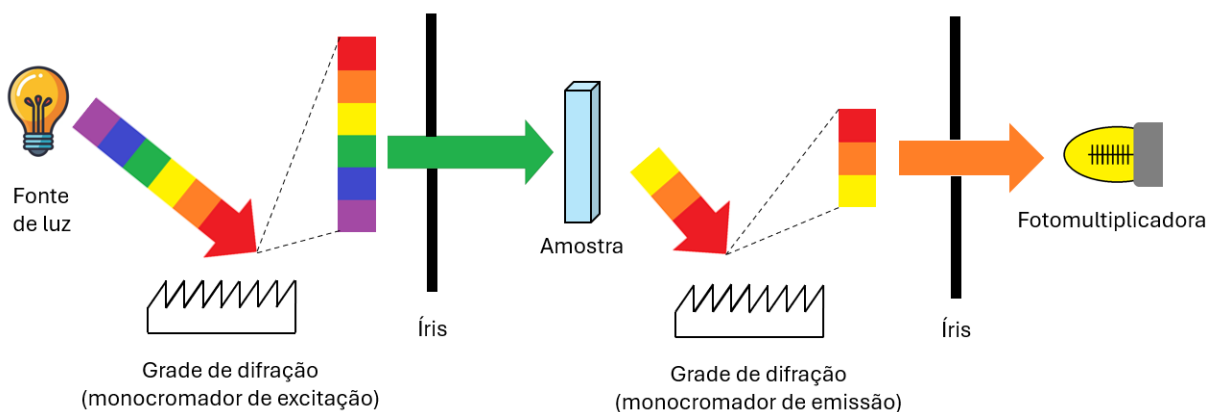
3.2.2. Fotoluminescência

A fotoluminescência (PL) é uma técnica de grande relevância na caracterização óptica de materiais, pois se baseia na emissão de fótons decorrente da transição de elétrons excitados para estados de menor energia. Quando um material é irradiado com uma fonte de excitação apropriada, seus elétrons podem ser promovidos a níveis excitados dentro da estrutura eletrônica. Posteriormente, esses elétrons relaxam para estados de menor energia, e a energia excedente é emitida na forma de um fóton com energia igual à diferença entre os níveis envolvidos na transição.

A análise do espectro de emissão permite identificar as transições eletrônicas responsáveis pela luminescência, possibilitando a atribuição espectral a espécies químicas específicas, ou mesmo a identificação de centros emissores e impurezas em materiais desconhecidos. Dessa forma, a técnica é amplamente empregada para investigar a composição e a estrutura eletrônica local de diferentes sistemas. Referências adicionais que aprofundam os fundamentos da fotoluminescência podem ser encontradas na literatura especializada ⁸³.

Os dados de PL obtidos neste trabalho foram adquiridos utilizando-se fontes de excitação a laser e um espectrômetro óptico comercial da Thorlabs, modelo CCS200, o qual opera na faixa espectral de 200 a 1000 nm, com resolução espectral de 4 pixels/nm, cobrindo desde o ultravioleta até o infravermelho próximo.

Figura 3.3: Esquema simplificado de um aparato de coleta de dados de PL.



A Figura 3.3, mostra esquematicamente de forma simplificada do aparato experimental utilizado para as medidas de PL. Quando se utilizam fontes policromáticas, é necessária a inserção de uma grade de difração ou monocromador para a seleção de um comprimento de onda específico. Contudo, é bastante comum o uso de fontes a laser, que apresentam emissão monocromática, além de geralmente fornecerem maior intensidade luminosa.

A luz de excitação incide sobre a amostra, promovendo transições eletrônicas do estado fundamental para níveis excitados, tipicamente localizados na banda de condução. Após um tempo de vida característico, esses elétrons relaxam para estados de menor energia e, ao retornarem à banda de valência, ocorre a emissão de fótons, que constitui o sinal de fotoluminescência a ser analisado.

Duas configurações experimentais principais são comumente empregadas para a detecção do sinal de emissão: a primeira utiliza um monocromador, que separa os diferentes comprimentos de onda da emissão. O sinal é então detectado por um fotodetector ou um tubo fotomultiplicador (PMT). Já a segunda configuração envolve o uso de um espectrômetro com sensor CCD (*Charge-Coupled Device*), capaz de registrar simultaneamente a intensidade em diversos comprimentos de onda, permitindo a aquisição de todo o espectro óptico de forma direta, sem necessidade de varredura espectral.

3.2.3. Tempo de vida

Quando a intensidade de PL é monitorada em função do tempo a partir do instante em que a excitação óptica é interrompida, torna-se possível determinar o tempo de vida experimental dos estados excitados (τ_{exp}). Esse tempo de vida pode ser extraído por meio do ajuste da curva de decaimento com uma função exponencial, conforme descrito pela Equação (3.4):

$$\frac{I(t)}{I_0} = 1 + Ae^{-t/\tau_{exp}} \quad (3.4)$$

Para a realização das medidas de PL resolvida no tempo, foi utilizado um laser de operação contínua (CW) como fonte de bombeio, sendo que a modulação do feixe foi realizada por meio de um *chopper* mecânico. A escolha do comprimento de onda da excitação e da frequência de modulação foi ajustada de acordo com as características espectroscópicas do íon de TR^{3+} presente na amostra.

Para a aquisição do sinal de emissão, foram utilizados dois detectores distintos, ambos fabricados pela Thorlabs, selecionados de acordo com a região espectral de interesse. O

primeiro foi um fotodetector de silício modelo DET36A/M, indicado para a região do visível, com alta sensibilidade entre aproximadamente 350 e 1100 nm. Já o segundo foi um fotodetector de InGaAs modelo DET10AN, apropriado para a região do infravermelho próximo, cobrindo a faixa espectral de 500 a 1700 nm.

3.2.4. Sistema de criogenia

Parte das análises realizadas neste trabalho foi conduzida em função da temperatura, a fim de investigar os efeitos térmicos nas propriedades ópticas dos materiais. Para esse fim, utilizou-se um criostato aberto de nitrogênio líquido, do tipo dedo frio, fabricado pela Janis Research, modelo VPF-100.

O sistema opera em uma faixa de temperatura que varia de 77 K, correspondente à temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, até 480 K, que representa o limite operacional do equipamento.

O controle e a estabilização da temperatura durante os experimentos foram realizados por meio de um controlador de temperatura da marca Lakeshore, modelo 335, que possibilita um controle preciso da temperatura.

3.2.5. Espectroscopia Raman confocal

O sistema experimental utilizado para a obtenção dos espectros Raman é composto por um aparato óptico de excitação e coleta, que permite a análise dos modos vibracionais do material por meio da dispersão inelástica da luz. O aparato é um equipamento comercial da marca Horiba, modelo LabRAM HR Evolution, ilustrado na Figura 3.4.

Figura 3.4: Imagem do equipamento do LabRAM HR Evolution.



A fonte de excitação é um laser monocromático de 532 nm com 50 mW de potência (atualmente a única fonte disponível), cuja emissão é dirigida ao sistema óptico por meio de espelhos dieletricos e lentes de focalização, resultando em um feixe focalizado sobre a superfície da amostra. A intensidade do feixe é frequentemente controlada por filtros neutros, a fim de evitar efeitos térmicos ou danos no material.

A amostra é posicionada sobre uma platina fixa ou móvel, e a luz espalhada é coletada na geometria de retroespalhamento, por meio de um conjunto óptico colimador que recolhe a radiação espalhada pela amostra.

A luz filtrada é então dirigida a um monocromador acoplado a uma grade de difração, que dispersa o feixe segundo os comprimentos de onda. A detecção é realizada por um sensor CCD refrigerado, que registra a intensidade da luz Raman como função do número de onda (cm^{-1}).

Todo o sistema é controlado pelo software HORIBA Scientific's LabSpec para aquisição e análise, que permite a calibração espectral, correção de fundo e ajuste de parâmetros experimentais como tempo de integração e número de acumulações.

3.2.6. Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) é amplamente empregada para a análise da estrutura cristalina de materiais. Essa técnica baseia-se na interação dos raios X com a amostra, permitindo a obtenção de informações relativas ao espaçamento interplanar, à composição química e às fases cristalinas presentes.

Para a coleta dos dados experimentais, utilizou-se o equipamento comercial Shimadzu XRD-6000 visto na, operando com corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. A varredura foi realizada em passos de $0,02^\circ$ (2θ), com tempo de aquisição de 2 segundos por ponto, abrangendo uma faixa angular entre 15° e 40° (2θ).

Devido à natureza vítrea das amostras, as amostras são pulverizadas e a análise é feita em porta-amostra de Si não-orientado. Tal procedimento é necessário, uma vez que a utilização do material em pó aumenta a probabilidade de ocorrência de reflexões nos planos cristalinos, promovendo interferência construtiva e, conseqüentemente, favorecendo o surgimento dos picos característicos nos padrões de difração de raios X.

CAPÍTULO IV

4. Análise, discussão e conclusão parcial

Este capítulo é dedicado à apresentação, análise, discussão e interpretação crítica dos resultados experimentais obtidos ao longo de todo o trabalho desenvolvido.

Optou-se por uma organização por séries de amostras, permitindo que cada conjunto de resultados seja tratado de forma individual. Ao final de cada série, é apresentada uma conclusão parcial, com o objetivo de facilitar a compreensão e a correlação entre os resultados experimentais e os efeitos observados.

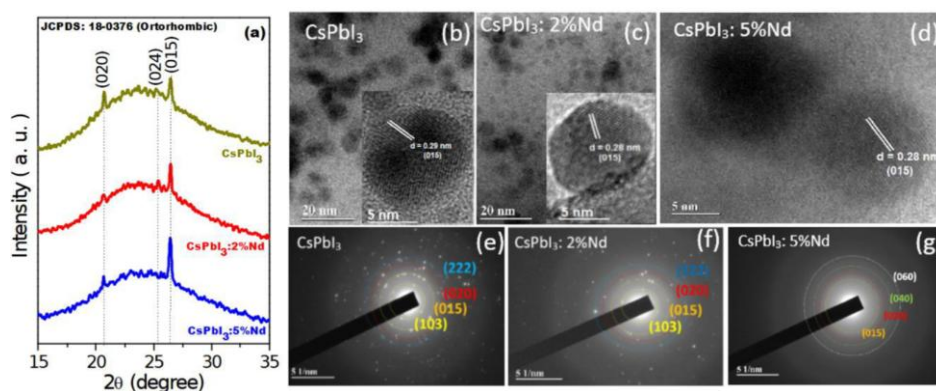
4.1. Série de amostras dopadas com Nd^{3+}

A série de amostras composta pela matriz vítrea borossilicato contendo nanocristais de perovskita CsPbI_3 , dopada com 0, 2 e 5 de peso percentual de Nd^{3+} . Os resultados que serão apresentados a seguir foram publicados ⁸⁵ e analisadas as medidas de DRX, TEM, difração de elétrons, PL e TV. Estas amostras foram o ponto de partida para o início da pesquisa que deu origem ao trabalho.

A Figura 4.1(a) apresenta o padrão de difração de raios X, no qual são observados picos característicos da fase δ da perovskita CsPbI_3 . Esse resultado é corroborado pela Figura 4.1(b), (c) e (d), que exibem imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), nas quais são identificadas distâncias interplanares compatíveis com a fase δ .

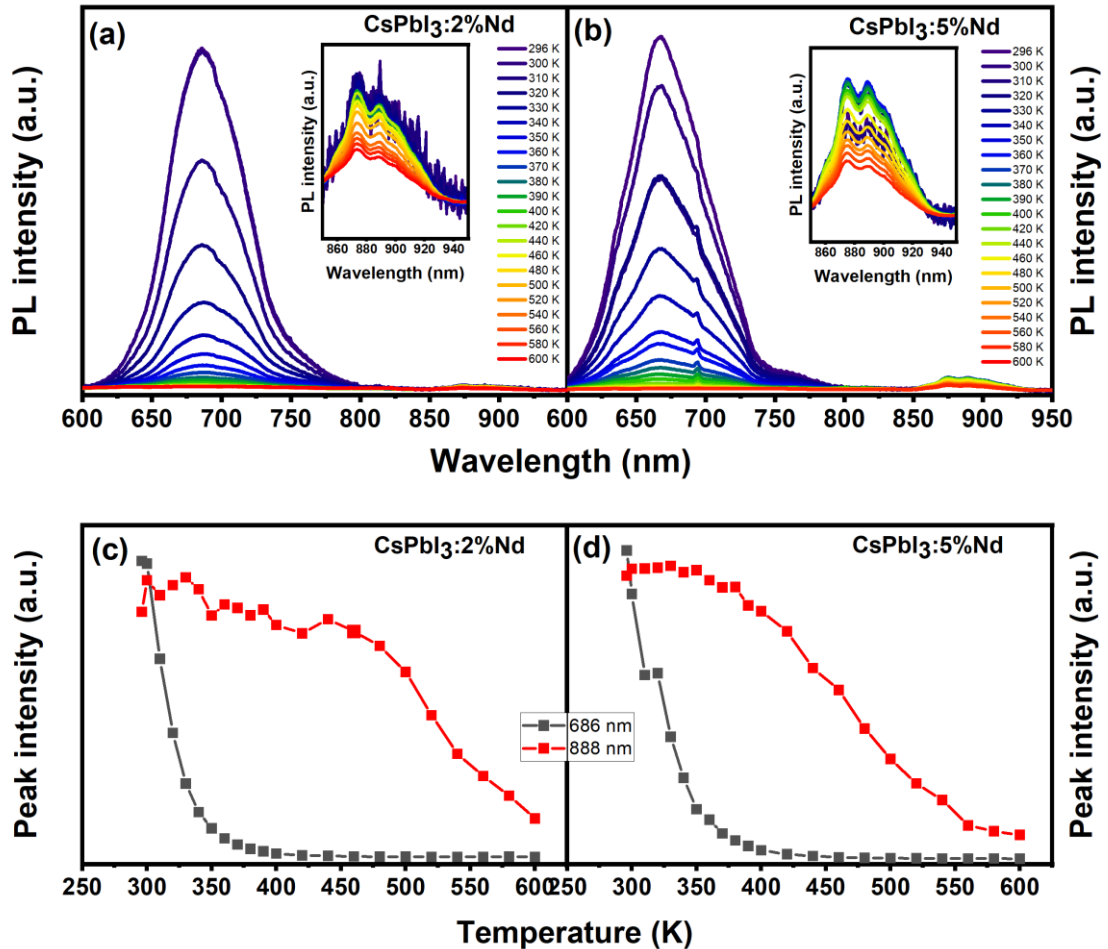
Adicionalmente, a Figura 4.1(e), (f) e (g) mostra os padrões de difração de elétrons por área selecionada das mesmas amostras, confirmando a presença de planos cristalinos coerentes com a estrutura ortorrômbica da fase δ , reforçando a consistência dos dados obtidos por diferentes técnicas de caracterização estrutural.

Figura 4.1: (a) Padrões de difração de raios X; (b), (c) e (d) imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão; e (e), (f) e (g) padrões de difração de elétrons por área selecionada correspondentes às amostras contendo 0%, 2% e 5% em peso de Nd^{3+} , respectivamente. Imagem extraída de Silva *et. al* ⁸⁵.



A análise das propriedades fotoluminescentes das amostras dopadas com íons Nd^{3+} , excitadas a 405 nm, evidencia a ocorrência de um processo de transferência de energia da perovskita para o Nd^{3+} . Isso pode ser percebido pois o íon de Nd^{3+} não absorve o comprimento de onda usado na excitação e a presença da emissão característica do Nd^{3+} pode ser explicada pela transferência de energia entre o NC e o íon. Além disso, a variação da temperatura revela comportamentos característicos tanto da perovskita quanto do íon de Nd^{3+} , como pode ser observado nas Figura 4.2(a) e (b).

Figura 4.2: Intensidade de luminescência com fonte de excitação em 405 nm para as amostras com (a) 2 e (b) 5% em peso de Nd^{3+} iniciando em temperatura ambiente e indo até 600 K. A máxima amplitude do pico em 686 nm relativa à emissão da perovskita e do pico em 888 nm relativa à transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ do íon de Nd^{3+} para as amostras com (c) 2 e (d) 5% em peso de Nd^{3+} . Imagem extraída e adaptada de Silva *et al.*⁸⁵.



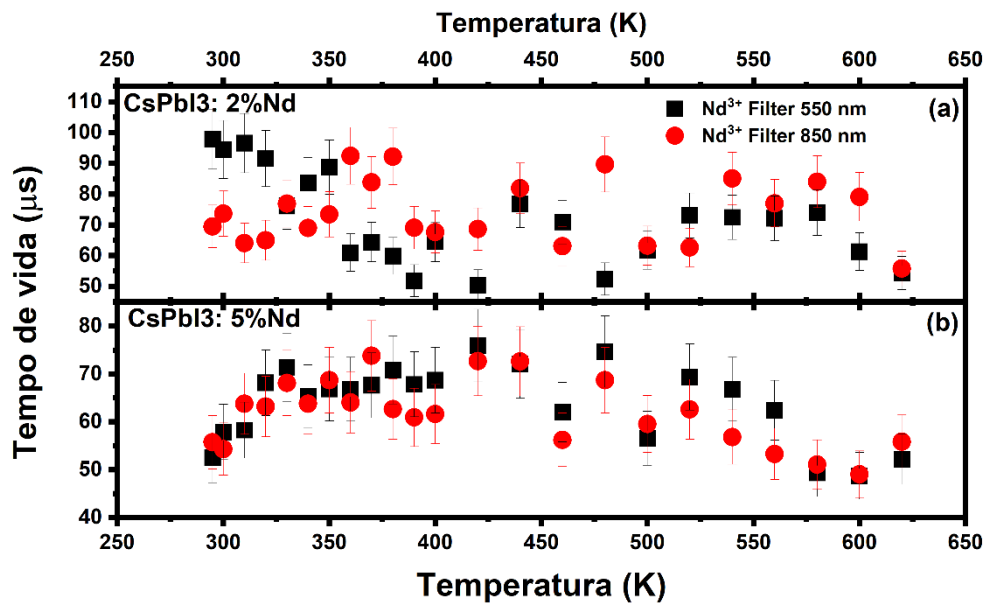
Nas Figura 4.2(a) e Figura 4.2 (b) são apresentados os espectros de emissão das amostras contendo 2 e 5 em peso percentual de Nd^{3+} , respectivamente. Observa-se uma supressão progressiva da luminescência da perovskita (emissão centrada em 686 nm) com o aumento da

temperatura enquanto há uma estabilidade na intensidade de emissão da transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} , centrada em 888 nm.

Esse efeito é analisado com mais clareza nas Figura 4.2 (c) e (d), que mostram a evolução da intensidade dos picos de emissão em 686 nm e 888 nm em função da temperatura. A partir de aproximadamente 400 K, a emissão da perovskita encontra-se praticamente suprimida, o que reduz a eficiência do processo de transferência de energia para o Nd^{3+} , impactando diretamente a luminescência do íon.

Outro parâmetro analisado neste estudo é o tempo de vida experimental do estado excitado do íon Nd^{3+} utilizando um bombeio sintonizado em 532 nm. As Figura 4.3(a) e (b) mostram a evolução desse parâmetro em função da temperatura para as amostras contendo 2 e 5 em peso percentual de Nd^{3+} , respectivamente.

Figura 4.3: Tempo de vida do íon de Nd^{3+} para as amostras com (a) 2 e (b) 5% em peso de Nd^{3+} iniciando em temperatura ambiente e indo até 600 K. Imagem adaptada de Silva *et. al* ⁸⁵.



Observa-se que o tempo de vida permanece relativamente estável ao longo da faixa de temperatura investigada

. A amostra com 2% de Nd^{3+} apresenta valores médios de tempo de vida superiores em comparação com a amostra dopada com 5%, o que está de acordo com o comportamento reportado na literatura para materiais dopados com TR^{3+} . A blindagem minimiza a interação elétron-fônon, resultando em propriedades ópticas que variam pouco com o ambiente térmico, a menos que existam estados de armadilha muito próximos ou processos de relaxação multi-fônon muito eficientes no hospedeiro ⁸⁶.

Essa diferença é atribuída à ocorrência de processos de transferência de energia entre íons Nd^{3+} , os quais se tornam mais frequentes à medida que a concentração aumenta. Como já reportado na literatura ⁸⁷, mostra que o aumento da densidade de dopantes reduz a distância interatômica, favorecendo processos de relaxação cruzada, que competem com a emissão radiativa e reduzem o tempo de permanência do íon no estado excitado

Um detalhe sutil, porém, relevante, refere-se ao uso de dois filtros ópticos passa-alta distintos durante as medições de tempo de vida. O filtro com corte em 550 nm permite a passagem tanto da emissão da perovskita quanto da emissão do Nd^{3+} , enquanto o filtro com corte em 850 nm isola exclusivamente a emissão do Nd^{3+} , bloqueando as contribuições da perovskita.

Isso mostra que a perovskita tem tempo de vida experimental inferior ao do íon de Nd^{3+} , o que deixa uma lacuna para uma análise de fotoluminescência resolvida no tempo para um estudo mais detalhado sobre o tempo de vida da perovskita. Como a duração da intensidade de fotoluminescência da perovskita (ordem de ns) é bem mais curta quando comparado a duração da intensidade de fotoluminescência do Nd^{3+} (ordem de μs), como ambos os sinais são coletados simultaneamente e apresentam ordens de grandeza temporais bastante distintas, a contribuição da emissão de curta duração associada à perovskita torna-se praticamente imperceptível durante a aquisição do transiente, pois o equipamento experimental é sensível apenas a sinais com duração maior que 25 μs .

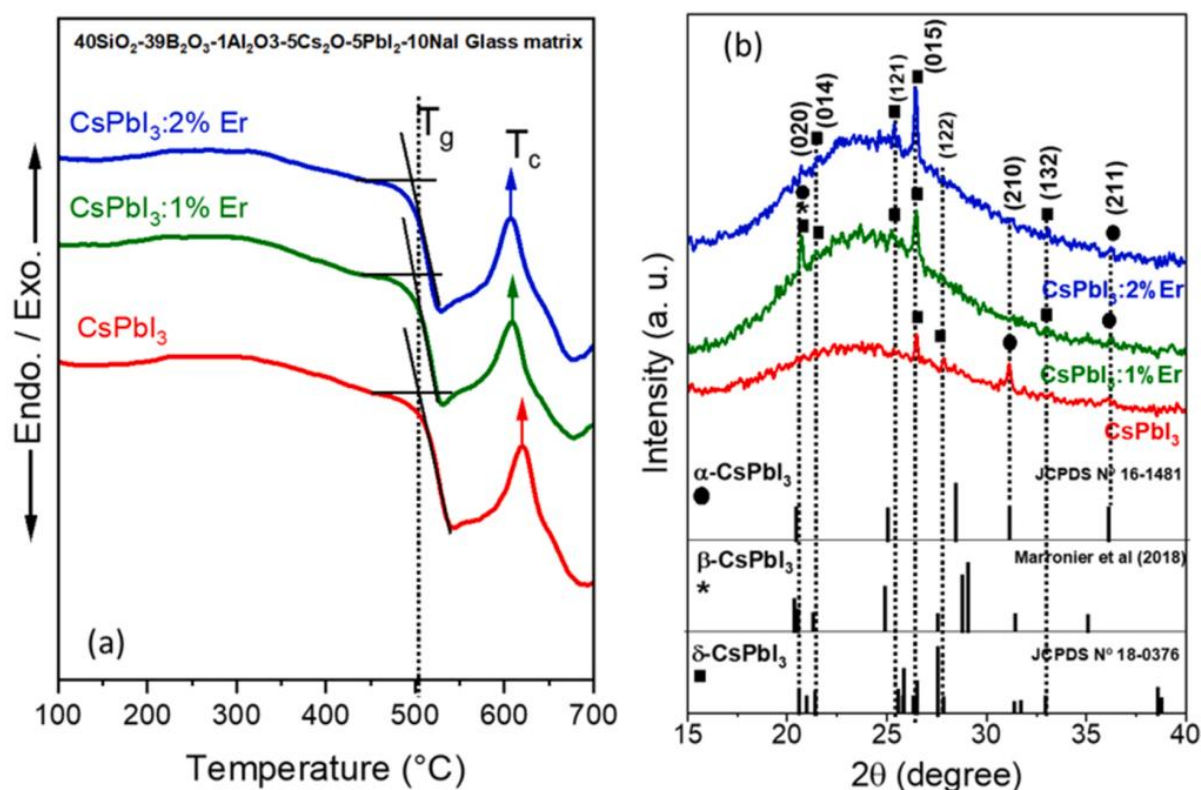
4.2. Série de amostras dopadas com Er^{3+}

A série de amostras composta pela matriz vítrea borossilicato contendo nanocristais de perovskita CsPbI_3 , dopada com 0, 1 e 2 de peso percentual de Er^{3+} . Os resultados que serão apresentados a seguir foram publicados ⁸⁸ e analisadas as medidas de análise térmica diferencial, DRX, TEM, PL, absorção óptica e TV.

Um estudo mais aprofundado sobre um conjunto de amostras com composição semelhante àquelas discutidas anteriormente, mantendo a matriz de borossilicato e a mesma perovskita (CsPbI_3), mas agora fazendo tratamentos térmicos nas amostras para induzir processos de modificação no sistema. No entanto, o íon TR^{3+} utilizado como dopante nesta parte do estudo foi o Érbio (Er^{3+}), em substituição ao Nd^{3+} .

A análise térmica diferencial (DTA) revelou que tanto a temperatura de transição vítrea (T_g), próxima de 500 °C, quanto a temperatura de cristalização (T_c), próxima de 618 °C, se mantêm praticamente constantes com o aumento da concentração de Er^{3+} , conforme ilustrado na Figura 4.4(a). Esses resultados indicam que, dentro da faixa de dopagem estudada (0 a 2% em peso), a presença do íon Érbio não altera significativamente a estabilidade térmica da matriz vítrea, pois devido ao raio iônico dos íons de TR^{3+} , estes não fazem parte da formação da estrutura da matriz vítrea.

Figura 4.4: (a) Análise térmica diferencial e (b) padrão de difração de raios X para as amostras com 0%, 1% e 2% de peso Er^{3+} . Imagem extraída de Silva *et. al* ⁸⁸.

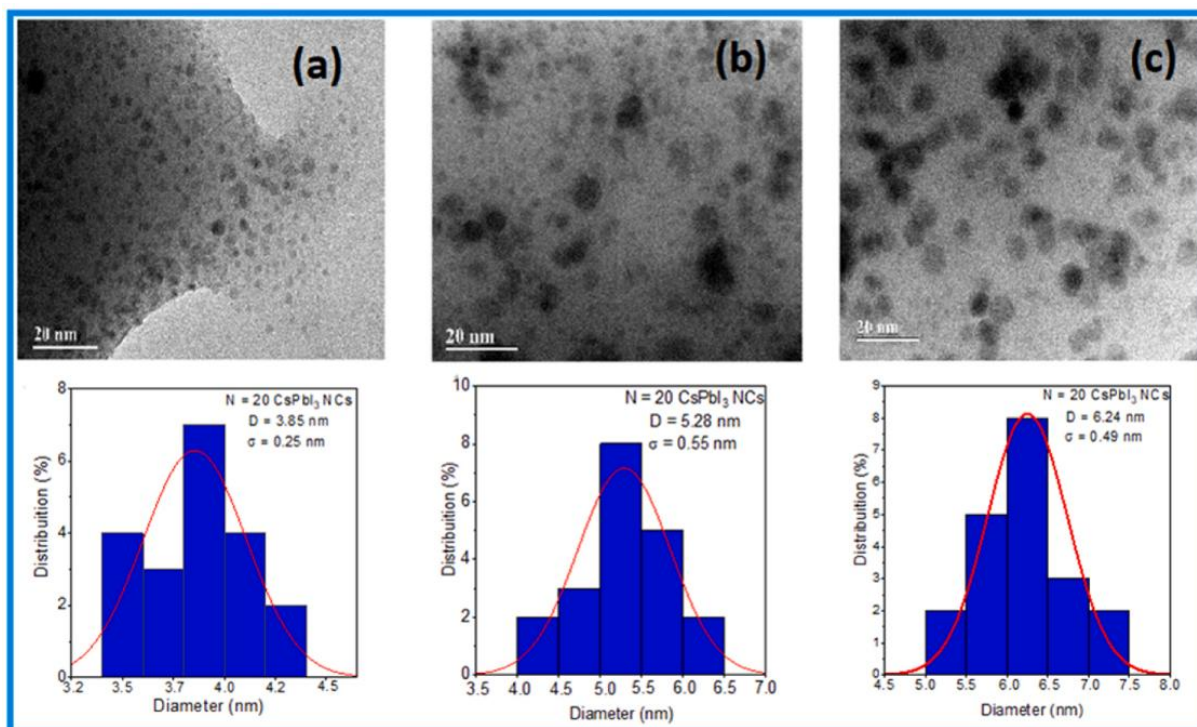


Em contrapartida, a Figura 4.4(b) mostra os padrões de difração de raios X das mesmas amostras, revelando variações nos picos de difração de raios-X entre os diferentes teores de Er^{3+} . Esse comportamento sugere que a incorporação desse íon TR^{3+} pode induzir a formação de fases cristalinas distintas da perovskita de CsPbI_3 , indicando que o dopante induzir diferentes fases, sendo observadas as fases α , β e δ .

Aprofundando a investigação estrutural, foi realizado um processo de recozimento térmico a 500 °C, com tempos de tratamento adicional de 1, 3 e 6 horas, a fim de avaliar a influência do tempo de recozimento sobre as propriedades morfológicas da perovskita.

As imagens de microscopia eletrônica de alta resolução apresentadas na Figura 4.5 evidenciam a formação de nanoestruturas cristalinas, cujo diâmetro médio aumenta progressivamente com o tempo de recozimento ⁸⁹. Este fenômeno é regido pela teoria de Lifshitz-Slyozov-Wagner, que descreve o amadurecimento de Ostwald como o mecanismo condutor para o aumento do tamanho médio das partículas visando a redução da energia de interface ⁹⁰. Além disso, a redução da viscosidade da matriz acima da T_g potencializa o coeficiente de difusão iônica, acelerando a incorporação de precursores à fase cristalina ⁹¹.

Figura 4.5: Microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução para as mostras sem Er^{3+} recozidas em 500 °C por (a) 1h, (b) 3h e (c) 6h o gráfico de barras abaixo mostra o tamanho médio das nanoestruturas. Imagem extraída de Silva *et. al* ⁸⁸.

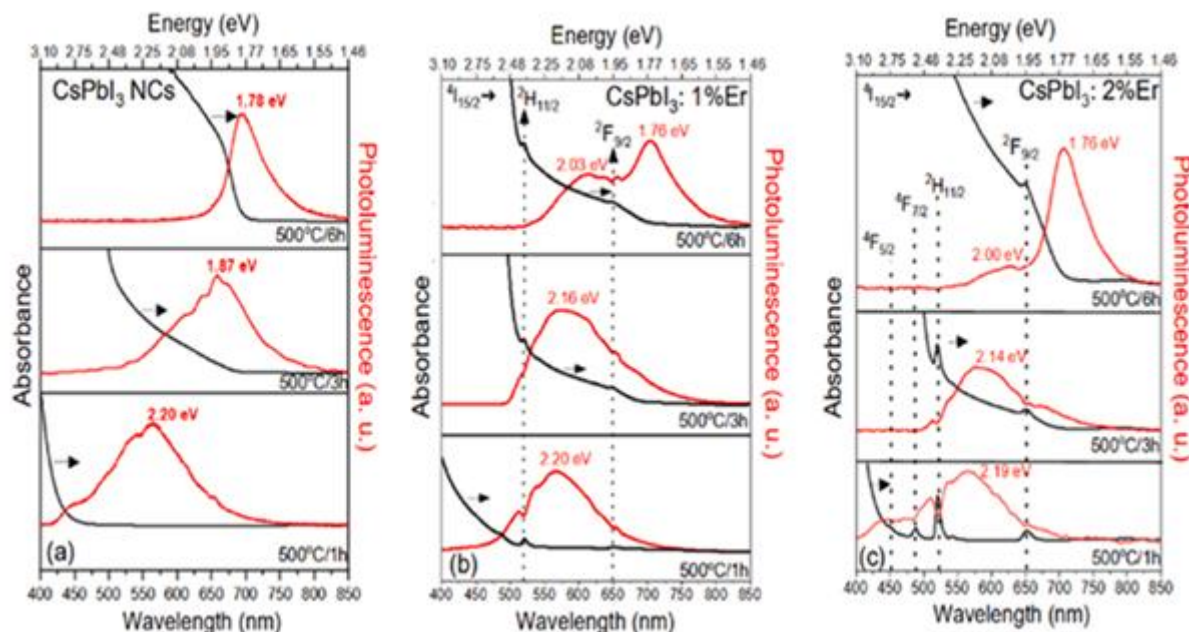


A parte inferior da Figura 4.5 destaca um histograma com um diâmetro das nanopartículas formadas, indicando diâmetros médios de 3,85 nm, 5,28 nm e 6,24 nm para as amostras submetidas a recozimento adicional por 1, 3 e 6 horas, respectivamente.

O aumento do diâmetro das nanoestruturas resultante do recozimento térmico tem implicações diretas sobre as propriedades ópticas do material, principalmente devido à redução do efeito de confinamento quântico. À medida que os domínios cristalinos crescem, os níveis de energia discretos tornam-se mais próximos do comportamento de um semiconductor a granel (*bulk*).

Embora, à primeira vista, a Figura 4.6 pareça ilustrar apenas uma comparação convencional de espectros de absorção óptica e fotoluminescência, ela revela uma série de efeitos interdependentes relevantes, desde a modificação do *bandgap*, alteração de estruturas e processos de transferência de energia, que são aspectos centrais na compreensão do comportamento óptico e estrutural do sistema híbrido.

Figura 4.6: Espectros de absorção óptica (linhas pretas) e fotoluminescência (linhas vermelhas) com excitação de 355 nm para as amostras contendo (a) 0%, (b) 1% e (c) 2% em peso de Er^{3+} , recozidas a 500 °C por 1 h, 3 h e 6 h, dispostos de baixo para cima, respectivamente. Imagem extraída de Silva *et. al* ⁸⁸.



A Figura 4.6(a) revela que o aumento do tempo de recozimento faz com que a banda de absorção como a de fotoluminescência sofram um *redshift*. Tal resultado mostra que o aumento do tempo de recozimento induz dois efeitos, o crescimento dos PQ evidenciado na Figura 4.5, bem como o deslocamento do pico de fotoluminescência para uma energia característica da fase α da perovskita ($\sim 1,78$ eV).

Com a adição de 1% de peso de Er^{3+} , Figura 4.6(b), apresenta as mesmas características de *redshift* para a absorbância e fotoluminescência com o aumento do tempo de recozimento das amostras. Percebemos para o tratamento de 6 horas há uma divisão da banda de luminescência em duas bandas distintas com energia de 2,03eV e 1,76 eV. Esta divisão é atribuída a dois tipos de perovskitas distintas podendo ser atribuídas a tipo de estrutura ou diâmetro distintos. Em relação a estrutura, não foram usadas técnicas de caracterização estrutural que afirmassem de forma definitiva as estruturas, mas a emissão com menor energia é compatível com a fase α . Adicionalmente, podemos notar vales no espectro de fotoluminescência que coincidem com os picos de absorção do íon de Er^{3+} , evidenciando um processo de transferência de energia.

Finalmente a adição de 2% de peso de Er^{3+} , Figura 4.6(c), mostra o mesmo comportamento para a amostra com de 1% de peso de Er^{3+} , mas com um destaque para o tempo de recozimento de 6 horas, onde a diferença de intensidade e área abaixo do picos de 2,0 eV e

1,76 eV, revelam que a proporção de estruturas na fase α é favorecida com o aumento na concentração de Er^{3+} .

Podemos concluir que o tratamento térmico induz um *redshift* para a fotoluminescência e a absorção óptica. O recozimento favorece a formação de fase cristalina α e β o que faz as amostras tenderem ao que é conhecido na literatura como fase preta, associada a alta absorção de luz na faixa da região do visível. A adição de Er^{3+} para o recozimento de 6 horas induz a formação da fase α da perovskitas.

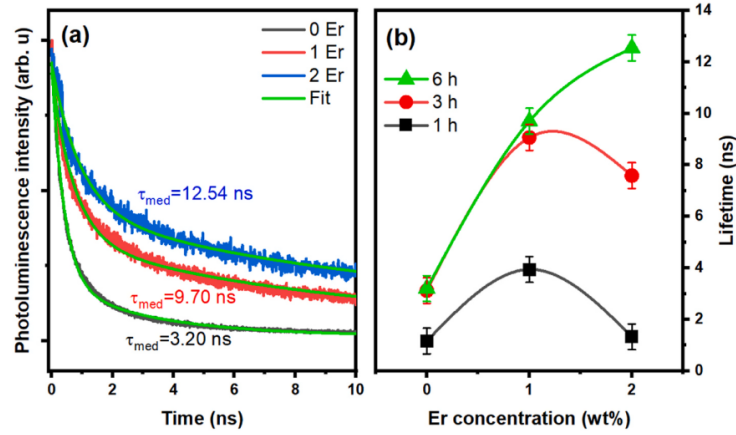
Assim, o pico em 1,76 eV (704 nm) observado nas perovskitas com 2% de Er^{3+} recozidos por 6 h pode ser atribuído ao aumento da fração da fase α , acompanhado da redução das fases δ e β de CsPbI_3 . Esse comportamento explica o aumento da intensidade de fotoluminescência (PL) nas amostras com 1% e 2% de Er^{3+} tratadas a 500 °C por 6 h.

Observa-se ainda uma competição entre as emissões das fases tetragonal (β) e cúbica (α) nas amostras recozidas por 6 h. Como as bandas de absorção do Er^{3+} se sobrepõem espectralmente às emissões das fases ortorrômbica e tetragonal, os íons podem mediar processos de transferência de energia, favorecendo a fase α . Para essas amostras, o nível $^4\text{F}_{9/2}$ do Er^{3+} encontra-se energeticamente posicionado entre as emissões das fases β e α , o que pode intensificar a transferência de energia da fase β para a fase α com o aumento da concentração de Er^{3+} .

Como já discutido no tópico Parâmetros estruturais, íons com raios iônicos semelhantes podem promover a substituição iônica. O átomo de Pb^{2+} que se encontra no centro do octaedro pode ser substituído pelo íon Er^{3+} que possui raio iônico de 89 pm, similar ao raio iônico do Pb^{2+} com valor de 119 pm. Quando o fator de tolerância de Goldschmidt, visto na Equação (2.1), está dentro da faixa de 0,8 a 1, a formação da fase α é favorável. A perovskita CsPbI_3 possui o fator de tolerância de 0,807, enquanto o fator para composição CsErI_3 possui o fator com valor de 0,886, ou seja, uma potencial substituição com Er^{3+} aumenta a estabilidade de formação da estrutura cúbica. Além disso, é necessário observar o fator do octaedro, visto na Equação (2.2), para a perovskita de composição CsPbI_3 , este fator é 0,712 e para a perovskita com composição CsErI_3 o valor decresce para 0,533 e o decréscimo deste parâmetro sugere um aumento na estabilidade estrutural. Esta análise sugere que há uma substituição no sítio B da perovskita, pois o aumento de Er^{3+} favorece a formação da fase α .

Para verificar se realmente há formação de uma segunda fase estrutural, uma análise de fotoluminescência resolvida no tempo foi realizada para as amostras desta série e em função do tempo de recozimento, como mostra a Figura 4.7.

Figura 4.7: (a) Transientes de fotoluminescência, com ajustes exponenciais, para as amostras contendo 0%, 1% e 2% em peso de Er^{3+} , recozidas por 6 h; (b) tempos de vida experimental da emissão da perovskita em função da concentração de Er^{3+} para os diferentes tempos de recozimento térmico estudados. Imagem extraída de Silva *et. al* ⁸⁸.



A Figura 4.7(a) mostra o transiente de fotoluminescência para as amostras com Er^{3+} recozidas por 6 horas. Os dados experimentais foram ajustados com uma exponencial de decaimento duplo, pois há dois decaimentos distintos nestes dados, ou seja, o ajuste sugere que há dois níveis de decaimento distintos o que pode ser atribuído a duas fases cristalinas distintas. O valor apresentado na figura é o tempo de vida experimental médio obtido por $\tau_{\text{med}} = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2) / (A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$.

As amostras recozidas por 6 horas apresentam valor de tempo de vida médio de 3,20, 9,70 e 12,54 ns para as concentrações de Er^{3+} de 0, 1 % e 2 % respectivamente. O tempo de vida experimental médio para todas as amostras estudadas estão dispostos na Figura 4.7(b). O aumento inicial do tempo de vida com o aumento do tempo de recozimento de 1h para 3h reflete a redução da densidade de estados de armadilha superficiais conforme os nanocristais de CsPbI_3 crescem e sua cristalinidade é otimizada ⁹². Entretanto, o decréscimo observado em 6h sugere o início de processos de supressão por concentração ou a formação de defeitos estruturais induzidos pelo crescimento excessivo, fenômeno em que a proximidade entre os íons dopantes favorece decaimentos não-radiativos ⁹³.

Os dados analisados para este grupo de amostras revelam que o íon e o tratamento térmico podem ser determinantes nas propriedades ópticas da perovskita.

4.3. Série SBCxNb

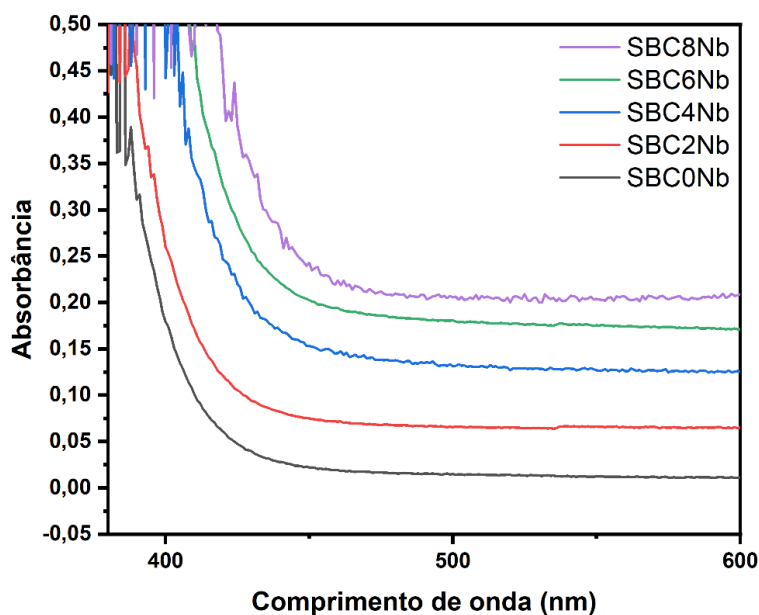
A série de amostras SBCxNb é composta por uma matriz vítrea borossilicato contendo nanocristais de perovskita CsPbI_3 , dopada com diferentes concentrações de Nb. A introdução de Nb tem o potencial de modificar a estrutura local da matriz vítrea, influenciando diretamente suas propriedades estruturais e ópticas.

A caracterização das amostras foi realizada por meio de um conjunto de técnicas complementares, incluindo absorção óptica, espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX), fotoluminescência estacionária e tempo de vida.

4.3.1. Absorção óptica

Os dados experimentais de absorbância para a série SBCxNb, apresentados na Figura 4.8, revelam que não há evidência de picos de absorção adicionais fora da borda de absorção óptica característica das amostras como visto na Figura 4.6 da sessão anterior. Este comportamento é consistente com o esperado para materiais vítreos contendo perovskitas de CsPbI_3 , nos quais a borda de absorção define a principal transição eletrônica associada ao *bandgap* da perovskita.

Figura 4.8: Absorbância para as amostras da série SBCxNb. Os espectros apresentados possuem um deslocamento vertical para facilitar a comparação das bordas de absorção.



Vale ressaltar que a amostra de SBC10Nb também foi submetida a análise de absorção óptica, entretanto o espectro obtido ficou bastante ruidoso e não foi apresentado na Figura 4.8. Observa-se, ainda, que o espectro de absorção da amostra SBC8Nb também apresenta ruído significativo.

Medidas em modo de transmissão são altamente sensíveis à qualidade óptica das amostras. Conforme ilustrado na Figura 3.1, as amostras analisadas não apresentam boa transparência e possuem espessura não homogênea, embora em torno de 2 mm, fatores que contribuem para uma baixa razão sinal-ruído nos espectros obtidos.

Uma análise importante a ser considerada é a obtenção da energia do *bandgap* através da borda da banda de absorção que pode ser obtido utilizando a equação de Tauc^{94,95}, definida por:

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad (4.1)$$

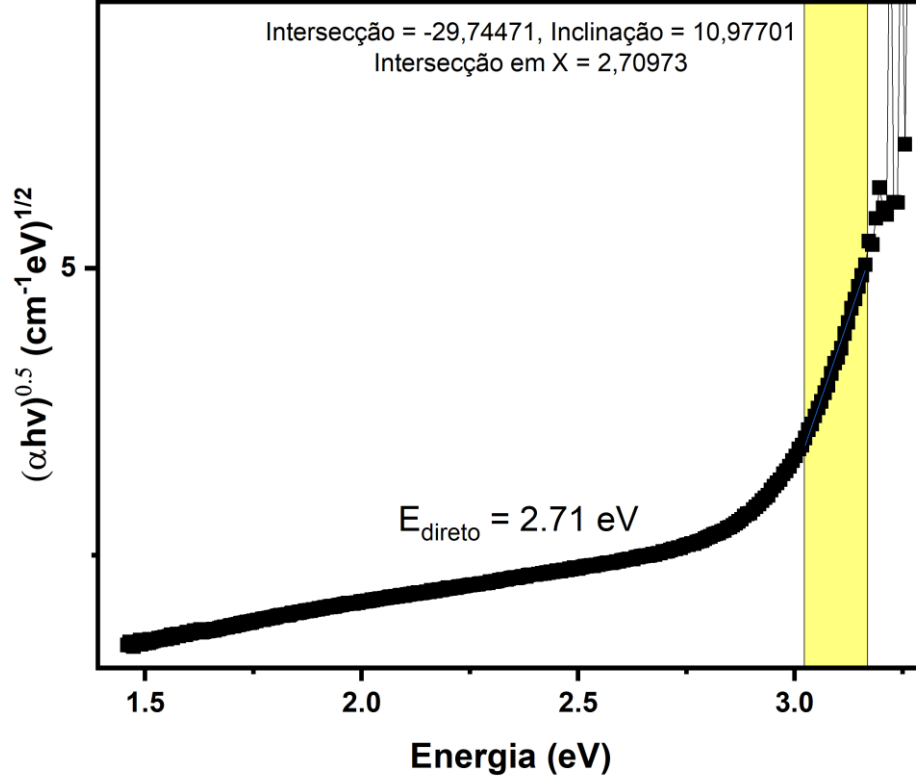
onde α é o coeficiente de absorção da amostra – definido por $\alpha = 2,303A/d$ sendo A a absorbância do material e d a espessura da amostra, $h\nu$ a energia do fóton incidente, B constante relacionada ao material, E_g a energia do *bandgap* e n o tipo de transição eletrônica relacionada ao material, sendo o valor $\frac{1}{2}$ associado a transição direta permitida e 2 associado a transição indireta permitida.

Como já conhecido e indicado na literatura⁹⁶⁻⁹⁸ o tipo de transição eletrônica no *bandgap* é do tipo direto, ou seja, a recombinação elétron-buraco é feita diretamente entre os níveis em que estão, logo o valor associado neste tipo de sistema é $n = \frac{1}{2}$.

Para estimar E_g o procedimento é bastante simples, basta montar o gráfico de $(\alpha h\nu)^n$ contra a energia em eV, identificar a região linear do gráfico e extrapolar a reta até a interseção com o eixo das abscissas, assim teremos o valor de E_g .

A Figura 4.9 ilustra o ajuste para a amostra PBC0Nb para uma transição direta. O ajuste linear na faixa amarela destacada retorna um valor de intersecção de 2,71 eV. A região acima de 3,2 eV não é apresentada, pois nesta região a absorção é bastante intensa e o sinal experimental fica saturado, logo não é possível analisar esta região.

Figura 4.9: Método de Tauc para uma transição direta para a amostra PBC0Nb. A faixa amarela destaca a região de ajuste e os parâmetros são destacados na parte de cima, onde o GAP direto tem valor de 2,71 eV.



Outra informação importante que pode ser extraída da borda de absorção é a energia de Urbach, a qual está relacionada à presença de estados eletrônicos localizados no *bandgap*. Esses estados são frequentemente atribuídos à desordem estrutural e à presença de defeitos em semicondutores.

A dependência da absorção óptica (α) com a energia do fóton incidente ($h\nu$) nas proximidades da borda de absorção é descrita pela equação empírica conhecida como lei de Urbach^{99,100}:

$$\alpha = \alpha_0 e^{h\nu/E_u} \quad (4.2)$$

onde α_0 é uma contante associada ao material e E_u a energia de Urbach.

Para facilitar nossa análise vamos linearizar aplicando o logaritmo natural, resultando na expressão:

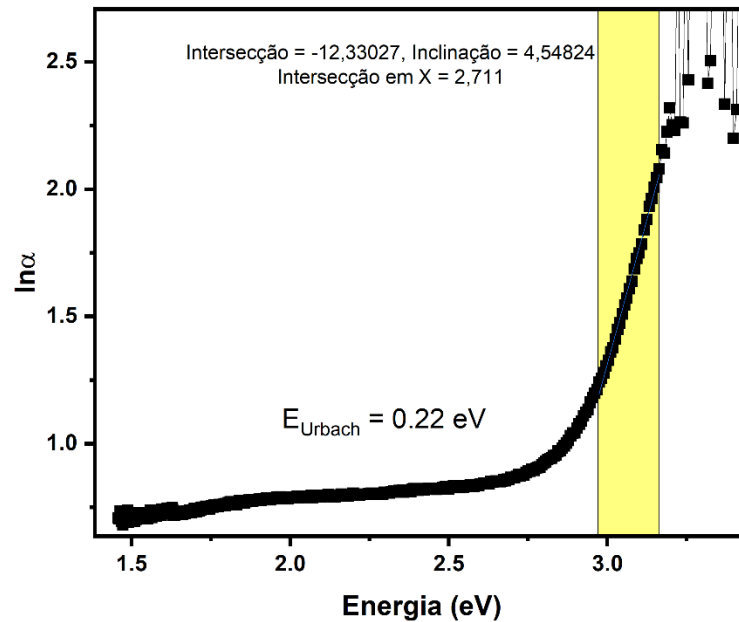
$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + h\nu/E_u \quad (4.3)$$

Desta forma, para determinar E_u , o procedimento é similar ao adotado para a determinação do *bandgap*. Basta construir o gráfico de $\ln \alpha$ em função da energia do fóton ($h\nu$), identificar a região linear da curva em baixas energias e ajuste uma reta a essa região. O coeficiente de inclinação desta reta é o inverso do valor absoluto de E_u .

Essa análise é de grande interesse, pois valores elevados de E_u indicam maior grau de desordem estrutural no material, enquanto valores baixos são típicos de sistemas mais ordenados e com menor densidade de defeitos eletrônicos.

Na Figura 4.10, o gráfico de $\ln \alpha$ contra a energia em eV para a amostra PBC0Nb traz o ajuste linear dos dados dentro da faixa amarela destacada e os parâmetros obtidos estão na parte superior da figura. De posse do inverso do coeficiente angular é obtida uma energia de 0,22 eV para a energia de Urbach para esta amostra. Este valor é relativamente pequeno quando comparado a outros semicondutores em matrizes vítreas que se encontram na faixa de 200 a 500 meV^{101,102}.

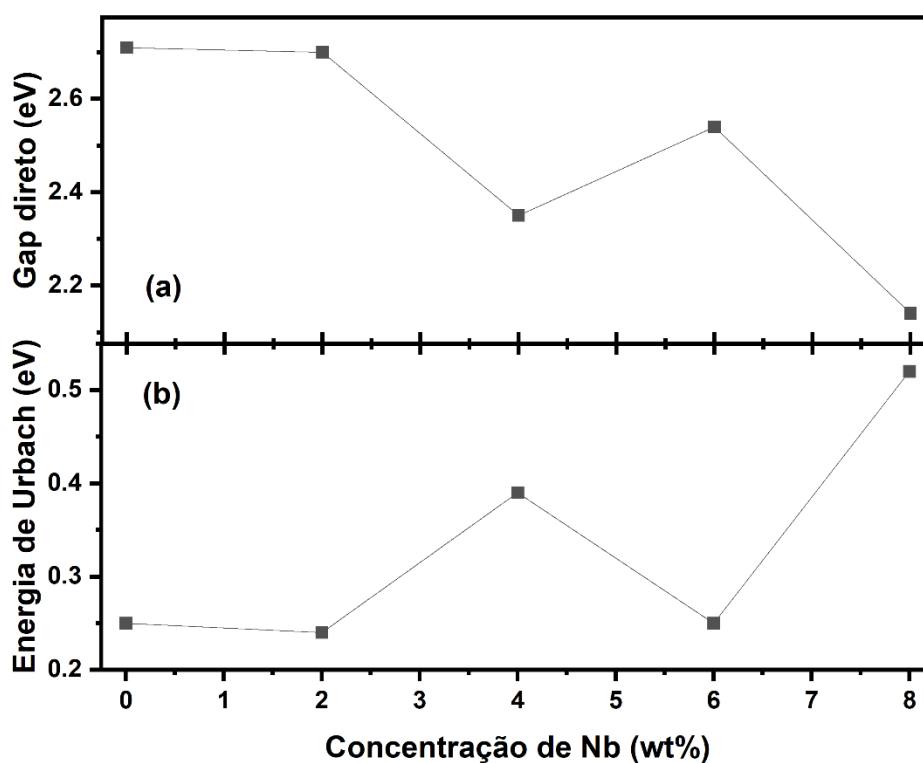
Figura 4.10: Usando o logaritmo natural do coeficiente de absorção contra a energia em eV é feito um ajuste linear na região em amarela em destaque para a amostra PBC0Nb. O inverso do coeficiente angular indica uma energia de Urbach de 0,22 eV.



O mesmo procedimento é feito para todas as amostras das séries estudadas neste trabalho e a partir deste ponto, os resultados obtidos pelos ajustes serão apresentados de forma resumida como visto na Figura 4.11.

Na Figura 4.11(a) que mostra a evolução da energia do *bandgap* direto em função da concentração de Nb em peso percentual. Percebe-se uma tendência de redução na energia de *bandgap* direto, o que é razoável, pois percebemos um *redshift* na Figura 4.8 com o aumento na concentração de Nb. Este comportamento indica o material reduz a energia do *bandgap*, isso pode ser associado a redução no confinamento quântico ou a alteração da fase cristalina da perovskita. Além disso uma energia próxima de 2,6 eV encontrada é característico de fase δ , o que é esperado, pois há sobreposição das bandas de absorção de todas as fases, mas a banda que fica evidente e ajustável é aquela com maior energia.

Figura 4.11: Resumo para a energia de (a) transição direta e (b) energia de Urbach para a série PBCxNb .



Os resultados de energia de Urbach vistos na Figura 4.11(b) evidenciam, em duas concentrações, um desvio da tendência observada nas demais. As amostras com 8% de Nb tem pouca transparência, logo os resultados vistos na Figura 4.8 tem uma certa incerteza no seu valor. A amostra com 4% de Nb nesta e em séries também não apresentaram resultados consistentes, pois as diversas medidas realizadas apresentaram um grande desvio padrão, mostrando o impacto da baixa transmissividade da amostra. Diversas tentativas em diferentes pontos e em frações diferentes das amostras foram testadas e o melhor resultado foi apresentado neste trabalho.

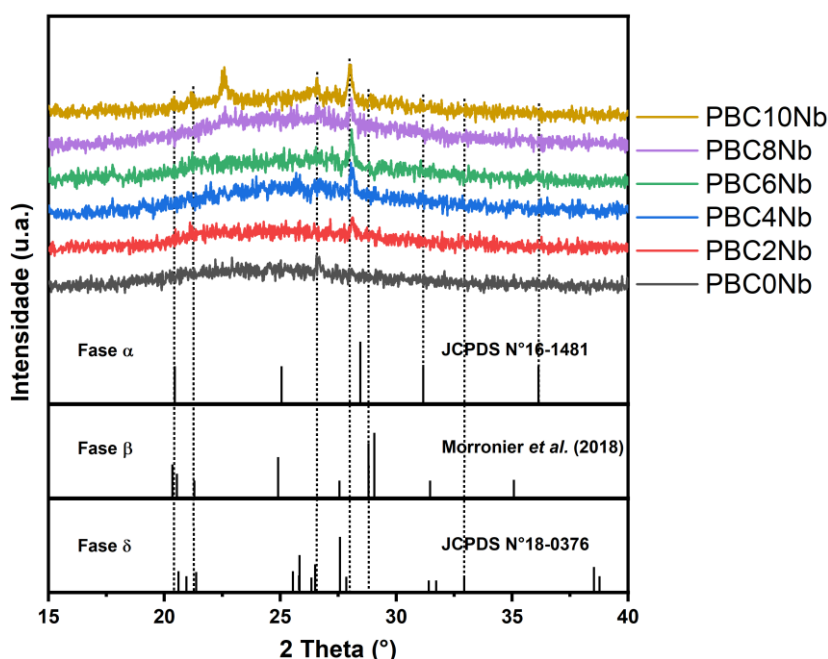
Neste ponto, se desprezarmos os dados com 4 e 8% de peso percentual de Nb, vemos que a adição de Nb não indica um aumento significativo na energia de Urbach, o que indica que os defeitos na estrutura da perovskita não estão sendo afetados pelo aumento da concentração de Nb.

4.3.2. Difração de raios X

As propriedades ópticas do sistema investigado neste trabalho estão intrinsecamente relacionadas às fases estruturais da perovskita CsPbI_3 , uma vez que a configuração cristalina determina diretamente as energias associadas às transições eletrônicas. Em particular, a natureza da fase (α , β , γ ou δ) influencia significativamente a posição da banda proibida e, conseqüentemente, o espectro de absorção e emissão do material.

Neste contexto, a série de amostras SBCxNb foi analisada por difração de raios X, e os respectivos difratogramas encontram-se apresentados na Figura 4.12. Com o objetivo de identificar as fases estruturais presentes, os padrões de referência das fases α (JCPDS N°16-1481), β (Morrionier *et al.* ¹⁰³) e δ (JCPDS N°18-0376) foram incluídos na mesma figura, dispostos de cima para baixo, respectivamente. Essa comparação permite avaliar de forma sistemática a presença de cada fase estrutural da perovskita CsPbI_3 nas diferentes amostras da série.

Figura 4.12: Padrão de difração de raios X para as amostras da série SBCxNb . Para comparação, de cima para baixo é apresentado o padrão das fases estruturais α (JCPDS N°16-1481), β (Morrionier *et al.*) e δ (JCPDS N°18-0376).



Os picos localizados aproximadamente em $20,4^\circ$ e $21,2^\circ$ conforme indicado pelo difratograma das estruturas, são resultantes da sobreposição das fases β e δ . O pico observado em $26,5^\circ$ é atribuído à fase δ e está presente em toda a série de amostras. Adicionalmente, o pico em $25,7^\circ$, também característico da fase δ , é identificado na amostra SBC4Nb. Já o pico em $28,0^\circ$ é igualmente associado à fase δ , enquanto o pico em $28,9^\circ$ é característico da fase β . Por fim, o pico em $36,1^\circ$, embora de baixa intensidade, é identificado em algumas amostras da série. Esses resultados indicam a coexistência de múltiplas fases estruturais, o que corrobora a presença de diferentes posições de pico no espectro de PL, resultado da sensibilidade das transições ópticas à estrutura cristalina.

O pico em $\sim 22,6^\circ$ claramente presente na amostra PBC10Nb e com evidências na amostra PBC8Nb não está relacionado a nenhuma das fases estruturais da perovskita de CsPbI_3 apresentadas para comparação. Entretanto este pico é reportado na literatura como sendo característico do plano cristalográfico (001) do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5)¹⁰⁴.

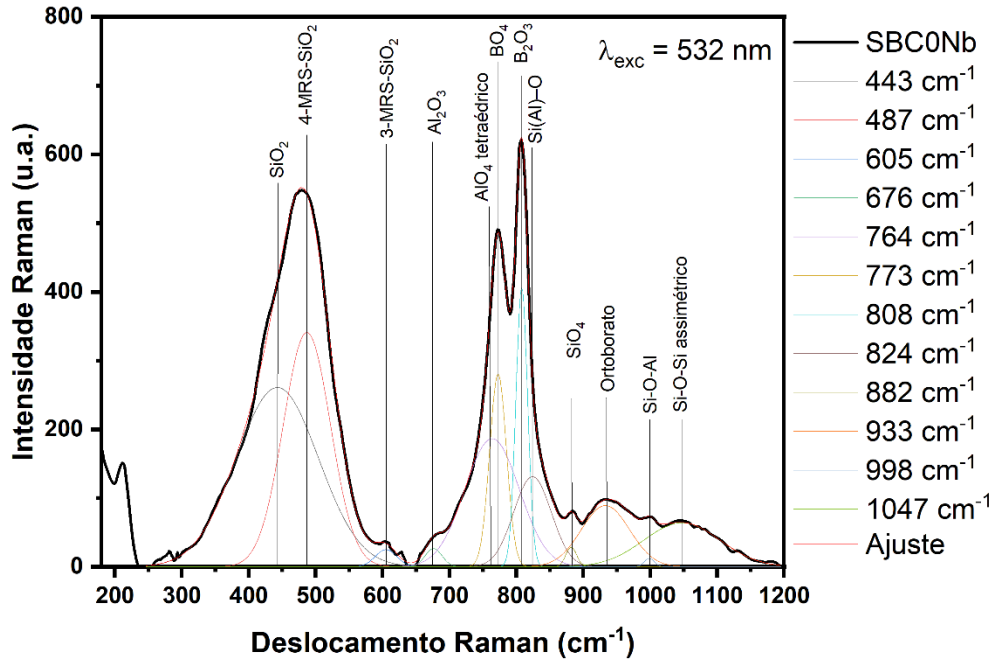
4.3.3. Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman serão iniciadas com a amostra SBC0Nb, a qual não contém Nb em sua composição, de modo que seus modos vibracionais característicos da matriz borossilicato com perovskita CsPbI_3 possam ser identificados com maior clareza.

Essa amostra servirá como referência para comparação sistemática com as amostras dopadas com Nb, cujos espectros serão analisados em seguida para avaliar as modificações induzidas pela introdução do dopante. Posteriormente, os resultados obtidos também serão utilizados como base de comparação para as amostras contendo íons de TR^{3+} , permitindo uma interpretação mais precisa dos efeitos estruturais promovidos por cada elemento incorporado à matriz vítrea.

Nesse contexto, a Figura 4.13 apresenta a deconvolução do espectro Raman da amostra SBC0Nb, evidenciando os modos vibracionais característicos da matriz de borossilicato com perovskita CsPbI_3 na ausência de dopantes.

Figura 4.13: Espectro Raman para a amostra SBC0Nb.



Os modos Raman associados a perovskita CsPbI_3 se encontram em uma região de número de onda do espectro inferior a 160 cm^{-1} conforme reportado na literatura ^{105,106}. No entanto, essa faixa apresenta baixa resolução espectral no presente conjunto experimental, o que inviabiliza uma análise confiável dos sinais correspondentes. Uma tentativa usando uma configuração diferente, com maior resolução nesta região foi feita, mas os resultados não se apresentaram adequados para a análise.

Diante disso, a análise Raman será concentrada na faixa de 240 a 1200 cm^{-1} , que abrange os modos vibracionais atribuídos à matriz borossilicato e aos grupos estruturais relacionados à presença do Nb^{5+} , permitindo uma investigação mais robusta dos efeitos induzidos por esse dopante na rede vítrea.

O ombro localizado em 442 cm^{-1} é atribuído a oscilação e flexão simétrica dos oxigênios ligados ao óxido SiO_2 ^{107–109}. As bandas localizadas em 487 cm^{-1} e 605 cm^{-1} são associadas ao modo de respiração do oxigênio do centro dos anéis 4 e 3, respectivamente e é observado em estruturas de SiO_2 polimorfas ^{110–113}.

A segunda região espectral, compreendida entre 650 e 1200 cm^{-1} , é composta por modos vibracionais atribuídos às diversas unidades estruturais formadas por óxidos de alumínio (Al), boro (B) e silício (Si).

Os dois ombros a esquerda nesta banda são associados a Al. Em 676 cm^{-1} O sinal em 676 cm^{-1} está associado à incorporação de Al_2O_3 durante o processo de síntese ^{109,114} enquanto o ombro em 763 cm^{-1} é relacionado aos tetraedros de AlO_4 , indicando a participação do alumínio na rede vítrea sob coordenação tetraédrica ^{114,115}.

Os picos mais intensos nesta banda são atribuídos a presença de B. O pico centrado em 772 cm^{-1} é associado a vibração simétrica de um anel de borato de seis membros com uma unidade BO_4 ¹¹⁶ enquanto o pico em 808 cm^{-1} é associado a formação trigonal de anéis de boroxol (B_2O_3) ^{114,116,117}. Além disso, o pico em 933 cm^{-1} também pode ser relacionado à presença de boro, sendo atribuído às unidades estruturais de ortoborato incorporadas à matriz ¹¹⁸.

Os demais picos são majoritariamente associados às vibrações envolvendo unidades estruturais de Si e Al. O pico em 824 cm^{-1} é associado as vibrações de alongamento Si(Al)-O no tetraedro de Si(Al)O_4 ^{109,119}. Em 882 cm^{-1} há uma pequena banda associada a SiO_4 com nenhum oxigênio ligado ¹²⁰⁻¹²². A banda já citada em 933 cm^{-1} também pode ser associada a Si_2O_7 com um oxigênio ligado ¹²⁰⁻¹²², ou seja, este pico pode estar associado a uma sobreposição de dois modos. Na posição de 999 cm^{-1} potencialmente há mais uma sobreposição devido as vibrações associadas a ligação Si-O-Al ^{109,114} ou ainda as vibrações de Si_2O_6 com dois oxigênios ligados ¹²⁰⁻¹²². Por último em 1047 cm^{-1} vibrações de alongamento de ligação assimétrica de Si-O-Si associadas a Si_2O_5 com um oxigênio ligado ^{112,120-122}.

Todos os modos vibracionais estão sumarizados na Tabela 4.1.

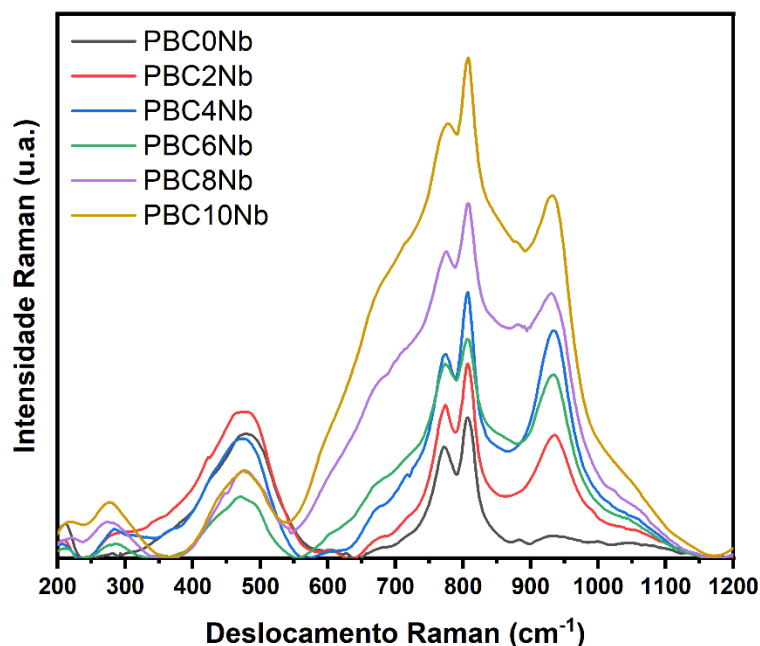
Tabela 4.1: Modos Raman que podem ser observados nos espectros.

Espectro Raman			
Deslocamento Raman (cm^{-1})			Modos vibracionais
SNAB	Nb	CsPbI ₃	
		40–160	Modos da perovskita ^{105,106}
200–300			B_2O_3 ^{114,116,117}
	262–305		Modo de vibração de flexão da ligação Nb–O–Nb ^{123,124}
	430–480		Modo vibracional da ligação O–Nb–O ^{125–127}
440			Flexão simétrica de SiO_2 ^{107–109}
480			Flexão do oxigênio no centro do anel 4 em SiO_2 ^{110–113}
605			Flexão do oxigênio no centro do anel 3 em SiO_2 ^{110–113}

620–670	Vibração de estiramento simétrico da ligação Nb–O no octaedro NbO ₆ ligado a cantos em uma estrutura de rede 3D ^{123,127–130}
650–750	Associado a presença de Al ₂ O ₃ ^{109,114}
700–800	Tetraedro de AlO ₄ ^{114,115}
772	Vibração simétrica de um anel de borato de seis membros com uma unidade BO ₄ ¹¹⁶
808	Deformação trigonal do anel de boroxol (B ₂ O ₃) ^{114,116,117}
800–890	Vibrações de alongamento Si(Al)–O no tetraedro de Si(Al)O ₄ ^{109,119}
850–880	SiO ₄ com nenhum oxigênio ligado ^{120–122}
820–865	Modos vibracionais das ligações Nb–O–Nb na ligação das cadeias octaédricas de NbO ₆ e ligações com heteroátomos X em ligações Nb–O–X ^{109,123,125,126,129,131,132}
900–920	Vibração das ligações curtas de Nb–O no octaedro de NbO ₆ com oxigênio não ligado e/ou muito distorcido (unidades octaédricas de NbO ₆ isoladas) ^{123,124,127–133}
900–930	Unidades de ortoborato ¹¹⁸
950–980	Si ₂ O ₆ com dois oxigênios ligados ^{120–122}
990	Si–O–Al ^{109,114}
1040–1060	Vibrações de alongamento de ligação assimétrica de Si–O–Si nas cadeias ^{112,120–122}

Adicionando Nb a matriz, um aumento na área da banda larga de 550-1200 cm⁻¹ é observado, sugerindo que o dopante traz alguma alteração a estrutura do material como pode ser visto na Figura 4.14. Entretanto quando observado com um maior cuidado, notamos o crescimento de uma banda em 930 cm⁻¹ e o restante do espectro sofre um aumento na intensidade, aparentemente devido a uma banda larga superposta na região. Esse comportamento é consistente com o relatado por Sirleto *et al.*¹³⁴, que analisaram espectros Raman de vidros fosfatados dopados com nióbio e observaram fenômeno semelhante, atribuído à formação de unidades estruturais contendo Nb–O dispersas na matriz.

Figura 4.14: Espectro Raman para as amostras da série SBCxNb onde $x = (0, 2, 4, 6, 8 \text{ e } 10)$.



Uma deconvolução similar à executada para a amostra PBC0Nb foi feita para todo resto da série, mas se diferenciando pela fixação inicial dos modos vibracionais da matriz e a inserção dos modos vibracionais observados na literatura para o Nb. Ao final do ajuste, todos os parâmetros foram variados a fim de verificar se há deslocamento de algum modo devido ao dopante.

Os ajustes revelam o surgimento de cinco bandas adicionais devido a presença do Nb. Em 286 cm^{-1} temos o modo de vibração de flexão da ligação Nb–O–Nb^{123,124}, já em 442 cm^{-1} temos o modo vibracional da ligação O–Nb–O^{125–127} e em 660 cm^{-1} temos o modo vibracional de estiramento simétrico da ligação Nb–O no octaedro NbO₆ ligado a cantos em uma estrutura de rede 3D^{123,127–130}. Um pouco fora da faixa encontrada na literatura temos 805 cm^{-1} relativo aos modos vibracionais das ligações Nb–O–Nb na ligação das cadeias octaédricas de NbO₆ e ligações com heteroátomos X em ligações Nb–O–X^{109,123,125,126,129,131,132} que pode indicar a ligação com algum óxido formador ou modificador da matriz. Já em 935 cm^{-1} temos o modo vibracional das ligações curtas de Nb–O no octaedro de NbO₆ com oxigênio não ligado e/ou muito distorcido (unidades octaédricas de NbO₆ isoladas)^{123,124,127–133}.

Os dados extraídos da deconvolução para a série PBCxNb podem ser visualizados na Tabela 0.1 encontrada no Apêndice B. A quantidade de dados é bastante grande e traz dificuldade na análise, por isso vamos sumarizar com gráficos os principais pontos de destaque.

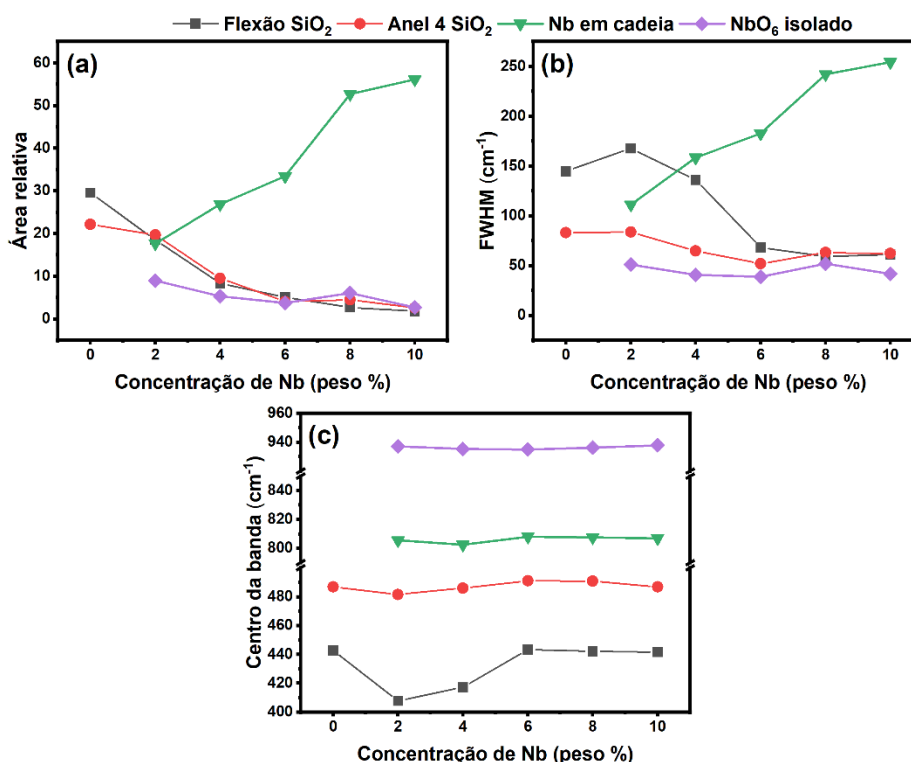
A Figura 4.15 mostra o comportamento de área relativa da banda (a), a largura à meia altura, do inglês *full width at half maximum* (FWHM), (b) e posição do centro da banda (c) para as cadeias ou óxidos formados por Si e Nb.

Analizando apenas as bandas de Nb presentes na Figura 4.15(a), é possível perceber que o aumento da concentração de Nb faz com que sejam formadas cadeias isoladas de NbO_6 , mas sua quantidade quase que permanece estável, mas em contrapartida o modo de Nb em cadeia sofre um grande aumento de área, indicando que há formação em cadeia com heteroátomos X em ligações do tipo Nb–O–X. Como a área relativa à formação de NbO_6 isolado não aumenta, o aumento da área de Nb em cadeia indica que o Nb está entrando na estrutura que compõe a matriz vítrea.

Na Figura 4.15(b), o aumento de FWHM indica uma perda de simetria na banda relativa ao Nb em cadeia que sugere que possivelmente há mais de um heteroátomos X na ligação Nb–O–X, contribuindo com o argumento utilizado na discussão da Figura 4.15(a).

Já a Figura 4.15(c) mostra que não houve nenhum deslocamento significativo na energia no modo Raman. Vale ressaltar que esta discussão não será abordada novamente quando analisarmos os demais óxidos formadores e modificadores, cuja análise segue premissas semelhantes.

Figura 4.15: Evolução dos parâmetros de espectroscopia Raman ajustados para as bandas de Si e Nb para as amostras da série SBCxNb onde $x = (0, 2, 4, 6, 8 \text{ e } 10)$.

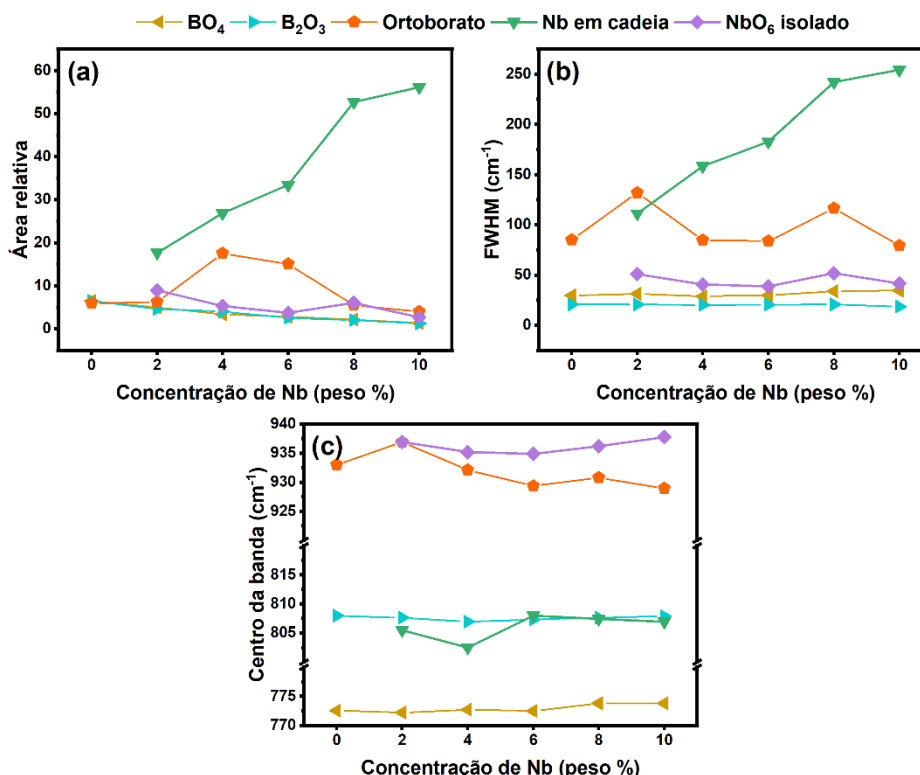


Observando agora a área relativa para o Si na Figura 4.15(a), verifica-se que a adição progressiva de Nb leva à redução da intensidade relativa da banda larga centrada em torno de 470 cm^{-1} , composta pelas contribuições em 443 cm^{-1} e 487 cm^{-1} , atribuídas à formação de cadeias de SiO_2 . Esses resultados sugerem que a adição de Nb inibe a formação de SiO_2 na matriz corroborando com a afirmação que o Nb está formando cadeia na estrutura da matriz.

A Figura 4.15(b) mostra uma pequena redução em FWHM da banda associada à flexão do SiO_2 , o que pode ser interpretado como um aumento na simetria local dessas unidades, compatível com a diminuição da contribuição vibracional associada ao Si, dada a menor formação destas estruturas.

Por fim, a Figura 4.15(c) revela um leve deslocamento da banda para números de onda maiores, o que indica uma redução na energia de ligação do modo vibracional do SiO_2 .

Figura 4.16: Evolução dos parâmetros de espectroscopia Raman ajustados para as bandas de B e Nb para as amostras da série SBCxNb onde $x = (0, 2, 4, 6, 8 \text{ e } 10)$.

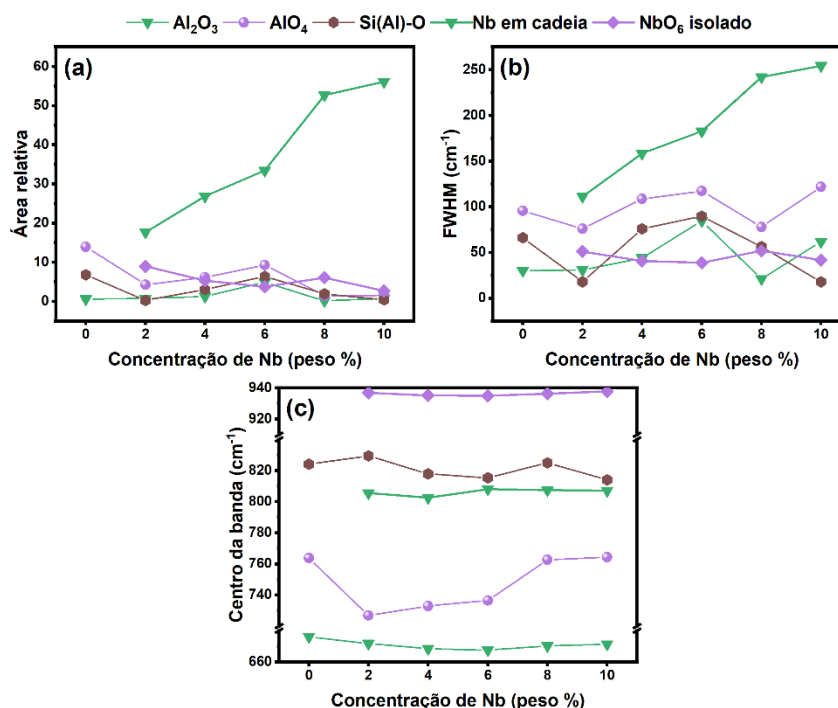


A Figura 4.16(a) mostra a área relativa das bandas devido a presença de B (BO_4 e B_2O_3) que sofrem uma pequena redução na área relativa com a adição de Nb, indicando a possível incorporação de B a cadeia de Nb. A banda relativa ao ortoborato sofreu uma flutuação nas

concentrações de 4 e 6% em peso de Nb. A Figura 4.16(b) mostra uma FWHM variando muito pouco, indicando uma estabilidade na simetria dos sítios apresentados, havendo apenas um pouco de flutuação na banda relativa ao ortoborato. Já a Figura 4.16(c) mostra uma estabilidade para a posição do centro das bandas analisadas.

O último óxido a ser analisado é o associado ao Al classificado como um óxido modificador. Os dados apresentados na Figura 4.17 mostram quando adicionado Nb a matriz, há uma supressão na formação inicial no modo relativo a Si(Al)-O, visto pela redução na área relativa (Figura 4.17(a)) e em FWHM (Figura 4.17(c)), mas depois este valor encontra um máximo para a concentração de 6% de Nb.

Figura 4.17: Evolução dos parâmetros de espectroscopia Raman ajustados para as bandas de Al e Nb para as amostras da série SBCxNb onde x = (0, 2, 4, 6, 8 e 10).



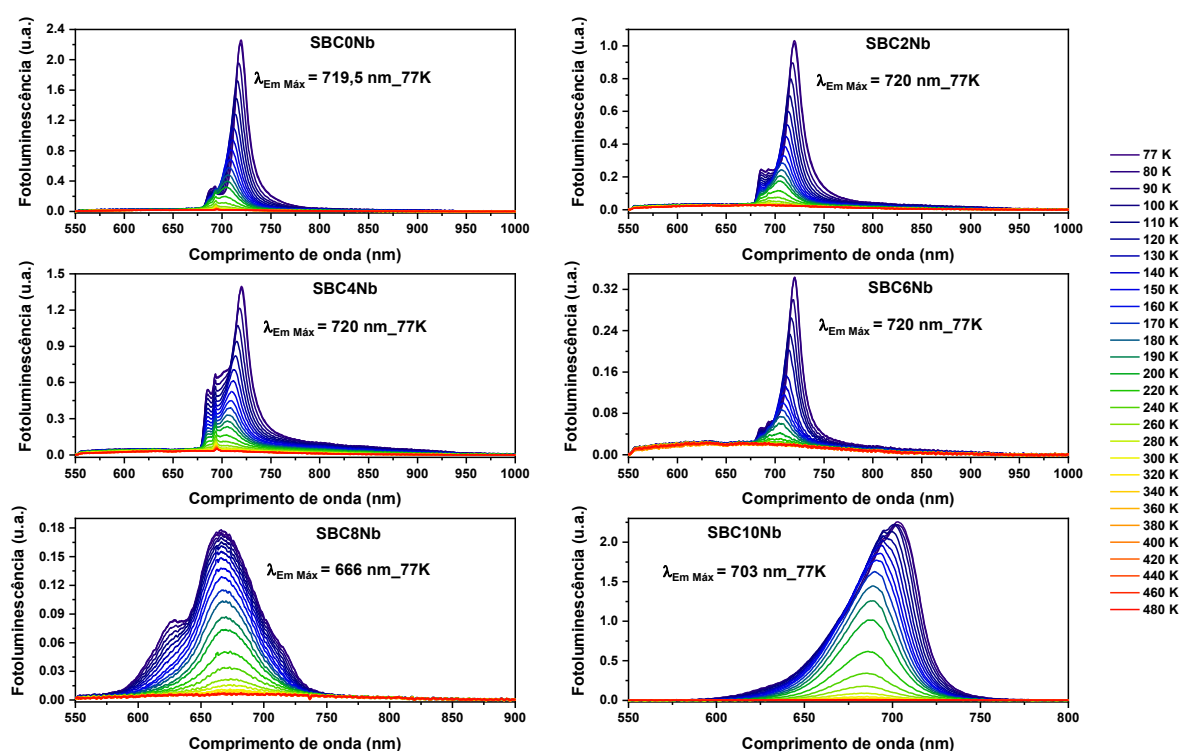
Observando com um pouco mais de cuidado os valores colocados na Tabela 0.1, apesar do Nb ser considerado um óxido modificador na síntese de vidros, os resultados apontam para a formação de NbO_6 e potencial ligação com a adição de Nb na matriz como já reportado em outras literaturas^{135,136}.

Os picos devido a presença de B (BO_4 e B_2O_3) também sobrem uma redução na área relativa com a adição de Nb, indicando a substituição por Nb neste sítio.

4.3.4. Fotoluminescência

A série SBCxNb , com $x=0, 2, 4, 6, 8$ e 10% em peso de Nb, não contém íons de TR^{3+} como dopantes e foi estudada em função da temperatura. Os espectros de fotoluminescência obtidos para essa série foram bombeados com laser sintonizado em 532 nm e são apresentados na Figura 4.18. Em todas as amostras, observa-se um pico característico da emissão das perovskitas CsPbI_3 , conforme reportado na literatura^{137,138}.

Figura 4.18: Espectro de fotoluminescência para as amostras SBCxNb com $x = (0, 2, 4, 6, 8 \text{ e } 10)$ usando fonte de excitação de 532 nm, com temperaturas variando de 77 a 480 K na faixa de comprimentos de onda de 550 a 1000 nm.

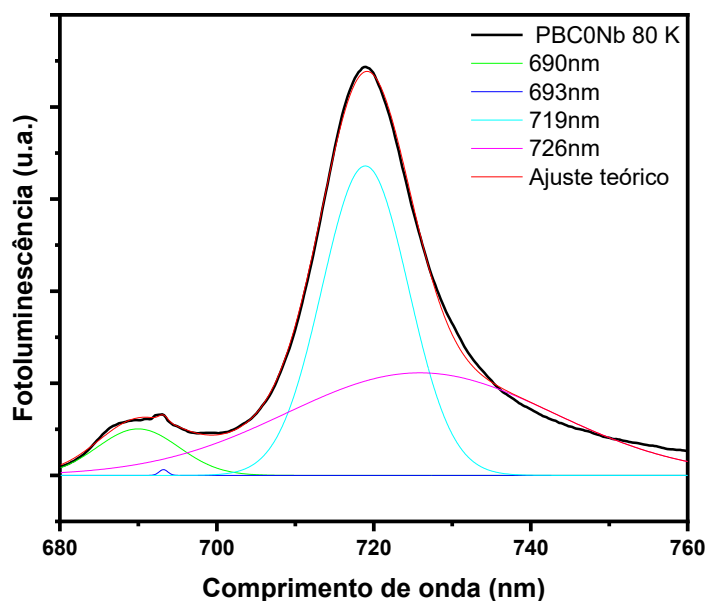


Observa-se uma evolução notável nos espectros de fotoluminescência em função da temperatura para todas as amostras da série estudada, manifestada tanto por variações na intensidade quanto por deslocamentos na posição da banda de emissão mais intensa. A deconvolução dos espectros, com base em procedimentos descritos na literatura^{139,140} foi realizada na faixa de temperatura entre 77 K e 200 K.

Acima de 200 K, algumas bandas deixam de ser detectáveis, restando apenas uma banda larga e de baixa intensidade, o que resulta em flutuações significativas nos ajustes espectrais. Ainda assim, o espectro a 300 K será apresentado apenas como referência comparativa de intensidade.

A Figura 4.19 exibe a deconvolução representativa para a amostra SBC0Nb para a temperatura de 80 K, na faixa espectral de 680 a 760 nm, com o objetivo de ilustrar a metodologia aplicada na separação dos componentes espectrais. O pico centrado em ~720 nm é atribuído a uma transição característica de fase α .

Figura 4.19: Decomposição do espectro de PL da amostra PBC0Nb na temperatura de 80 K.



Os espectros de fotoluminescência obtidos para a amostra SBC0Nb são apresentados na Figura 4.20 (a). Observa-se uma supressão progressiva da intensidade máxima com o aumento da temperatura, comportamento que também é evidente em todas as demais amostras da série, conforme ilustrado na Figura 4.18.

A Figura 4.20 (b) mostra a variação da posição do centro das curvas gaussianas utilizadas na deconvolução, a qual está diretamente relacionada à energia dos fótons emitidos durante o processo de relaxação dos portadores, do nível excitado para o estado fundamental. As bandas centradas em 719 nm e 725 nm exibem uma tendência de deslocamento para menores comprimentos de onda (*blueshift*) com o aumento da temperatura, enquanto as bandas em 686 nm e 691 nm permanecem praticamente invariantes. O deslocamento para menores energias das bandas centradas em 719 nm e 725 nm se deve ao fato de que com o aumento da temperatura, a energia de fônons permite que os elétrons ocupem um nível energético

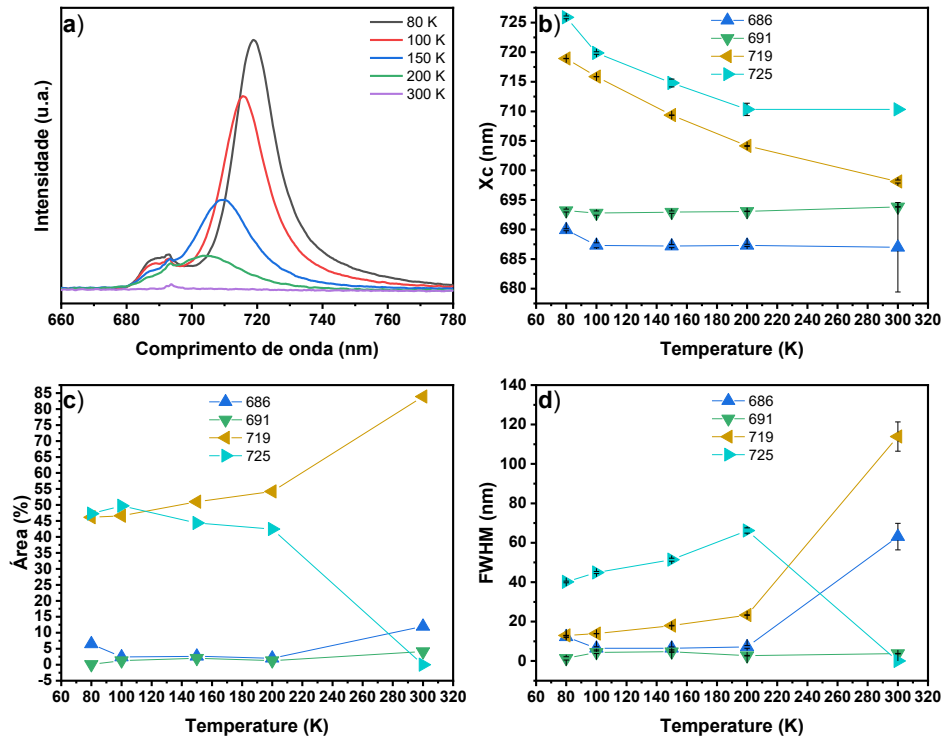
ligeiramente maior que a base da energia da banda de condução o que gera transições radiativas mais energéticas.

A Figura 4.20 (c) apresenta a área percentual relativa de cada componente gaussiano, refletindo sua contribuição para o espectro total. Nota-se um aumento sutil da contribuição da banda em 719 nm, acompanhado por uma redução na área relativa da banda em 725 nm, ao passo que as demais bandas mantêm contribuições pouco expressivas. Isso mostra que há uma tendência de ocupação de certas bandas com o incremento da temperatura.

Por fim, a Figura 4.20 (d) exhibe o valor de FWHM das bandas, associada ao alargamento espectral decorrente de distorções estruturais locais. Essa característica está relacionada à perda de simetria, resultando na emissão em uma faixa espectral mais ampla. A maior variação de FWHM entre 77 K e 200 K ocorre na banda 725 nm, com um aumento de aproximadamente 30%.

Ressalta-se que os dados extraídos para 300 K apresentam flutuações significativas, atribuídas à baixa intensidade espectral observada na Figura 4.20 (a). Por esse motivo, os resultados a 300 K não são considerados confiáveis e os dados obtidos para esta temperatura não serão abordados nas discussões subsequentes.

Figura 4.20: a) Espectro de fotoluminescência em função da temperatura para a amostra PBC0Nb. Da deconvolução destas curvas são extraídos os dados de b) posição central da gaussiana, c) área relativa da banda e d) largura à meia altura.



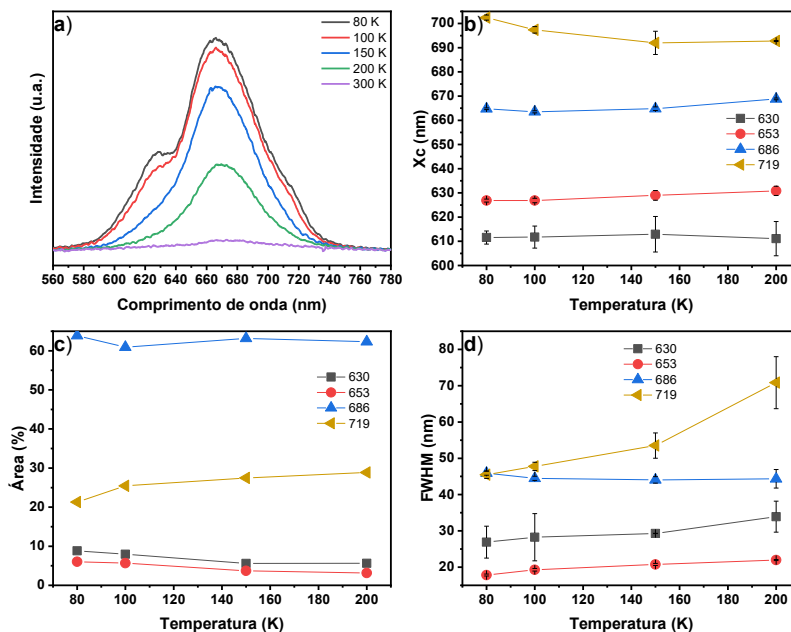
O mesmo procedimento de decomposição espectral foi aplicado às demais amostras da série. No entanto, os resultados obtidos apresentaram comportamento muito semelhante ao observado para a amostra SBC0Nb (Figura 4.20). Para melhorar a organização e fluidez do texto principal, esses dados estão organizados e apresentados no Apêndice A.

Considerando toda a série, observa-se que até a concentração de 6% em peso de Nb, os espectros de fotoluminescência permanecem praticamente inalterados, apresentando comportamento espectral semelhante entre si. Esse resultado está em conformidade com o papel do Nb como óxido modificador na estrutura do vidro, cuja função primária é ajustar propriedades da rede sem causar alterações significativas nas unidades estruturais responsáveis pela emissão óptica.

Uma particularidade que merece destaque refere-se às amostras com maior teor de Nb, especialmente SBC8Nb e SBC10Nb, nas quais se observa um alargamento adicional no espectro de emissão, com o surgimento de uma nova banda em menor comprimento de onda. Os espectros de fotoluminescência para a amostra SBC8Nb são mostrados na Figura 4.21(a).

As posições centrais das bandas e suas respectivas áreas relativas, representadas nas Figura 4.21(b) e Figura 4.21(c), mantêm-se praticamente inalteradas com a variação da temperatura, sugerindo estabilidade nas características principais da emissão. Já a Figura 4.21(d) evidencia um alargamento da banda centrada em 719 nm, reforçando a tendência observada em amostras com maior concentração de Nb. Esse alargamento espectral é indicativo de perda de simetria local no ambiente cristalino, possivelmente associada a distúrbios estruturais induzidos pela incorporação adicional de Nb na matriz vítrea.

Figura 4.21: a) Espectro de fotoluminescência para a amostra PBC8Nb. Da deconvolução destas curvas são extraídos os dados de b) posição central da gaussiana, c) área relativa da banda e d) largura à meia altura.



Para a amostra SBC10Nb, não foram observadas variações significativas em nenhum dos parâmetros espectrais analisados ao longo da faixa de temperatura investigada.

4.3.5. Conclusão parcial

Os dados de difração de raios X mostram um comportamento complexo devido a coexistência de diferentes fases cristalinas, além disso o aumento na concentração de Nb faz com que picos característicos de Nb_2O_5 apareçam.

A espectroscopia Raman confirmou a presença de modos vibracionais típicos da matriz vítrea SNAB, em concordância com a literatura. Com o aumento da dopagem com Nb, observou-se o crescimento sistemático da intensidade de bandas associadas a unidades estruturais contendo nióbio, como os grupos NbO_6 octaédricos. Esse comportamento é compatível com a inserção de Nb como formador ou modificador de rede, promovendo a reorganização da estrutura vítrea e intensificação das vibrações correspondentes.

A análise espectral da fotoluminescência (PL) em função da temperatura evidenciou a típica supressão da intensidade de emissão com o aumento da temperatura, fenômeno relacionado à ativação de canais não radiativos. Em baixas temperaturas, a emissão apresenta um deslocamento para maiores energias (*blueshift*). Com o aumento da temperatura, torna-se

mais evidente a contribuição de múltiplas fases estruturais, permitindo identificar emissão associada a fase α .

4.4. Série SBCNd_xNb

A série de amostras SBCNd_xNb é composta por uma matriz vítrea borossilicato contendo nanocristais de perovskita CsPbI₃, dopada com diferentes concentrações de Nb sendo fixa a concentração de 1% em peso de TR³⁺, sendo neste caso o Nd³⁺.

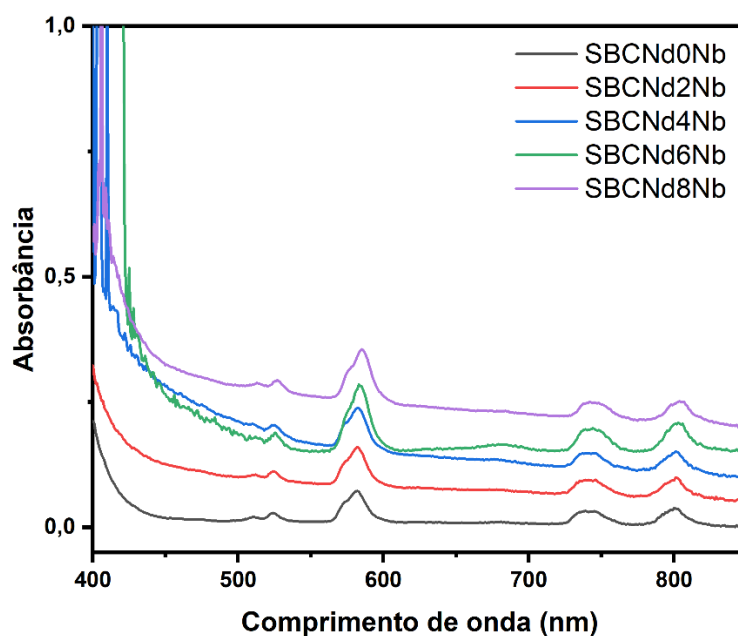
A caracterização das amostras foi realizada por meio de um conjunto de técnicas complementares, incluindo absorção óptica, espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX), fotoluminescência estacionária e tempo de vida.

4.4.1. Absorção óptica

A absorção óptica da série de amostras SBCNd_xNb apresenta um comportamento visualmente compatível com o esperado. O Nd³⁺ apresenta bandas de absorção nos comprimentos de onda nas regiões de 345-360, 425-435, 455-480, 500-535, 570-600, 625-635, 670-690, 740-765, 790-815, 860-880 e 895-930 nm as quais correspondem, respectivamente, às transições eletrônicas a partir do nível fundamental ⁴I_{9/2} para os estados excitados ⁴D_{3/2}+⁴D_{5/2}+⁴D_{1/2}+²I_{11/2}, ²P_{1/2}, ⁴G_{9/2}+⁴G_{11/2}+²D_{3/2}+²K_{15/2}, ⁴G_{7/2}+⁴G_{9/2}+²K_{13/2}, ⁴G_{5/2}+²G_{7/2}, ²H_{11/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴S_{3/2}+⁴F_{7/2}, ⁴F_{5/2}+²H_{9/2} e ⁴F_{3/2}¹⁴¹⁻¹⁴⁴. Há outras bandas, mas vamos descrever as bandas que podem ser úteis para o trabalho.

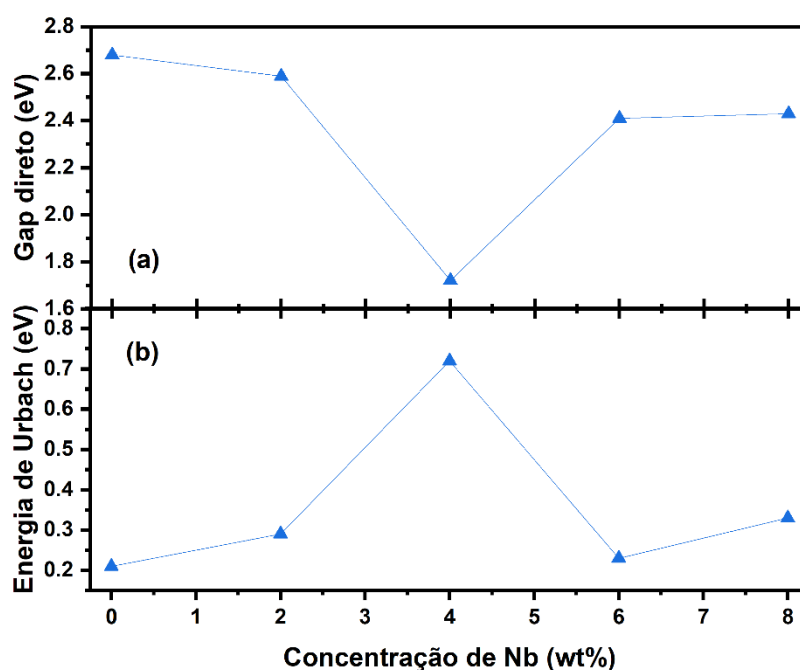
A Figura 4.22 apresenta os espectros de absorbância da série SBCNd_xNb, nos quais se observa que, com o aumento da concentração de Nb, o sinal torna-se progressivamente mais ruidoso. Semelhante a Figura 4.8, nota-se a presença de uma borda de absorção característica, acompanhada de picos atribuídos às transições eletrônicas dos íons Nd³⁺. Ressalta-se que a intensidade dos picos de absorção atribuídos ao Nd³⁺ se mantém praticamente constante em todas as amostras, o que indica que a concentração deste íon foi mantida inalterada ao longo da série. Vale observar que a amostra com 4% de Nb o espectro de absorção ficou inclinado, apesar de diversas tentativas diferentes de medida, o que afeta os dados extraídos para esta amostra.

Figura 4.22: Absorbância para as amostras da série SBCNd_xNb. Os espectros apresentados possuem um deslocamento vertical para facilitar a comparação das bordas de absorção.



De posse destes dados foram determinadas as energias de transição direta do *bandgap* e energia de Urbach, como podem ser vistas na Figura 4.23.

Figura 4.23: Resumo para a energia de (a) transição direta e (b) energia de Urbach para a série PBCNd_xNb.



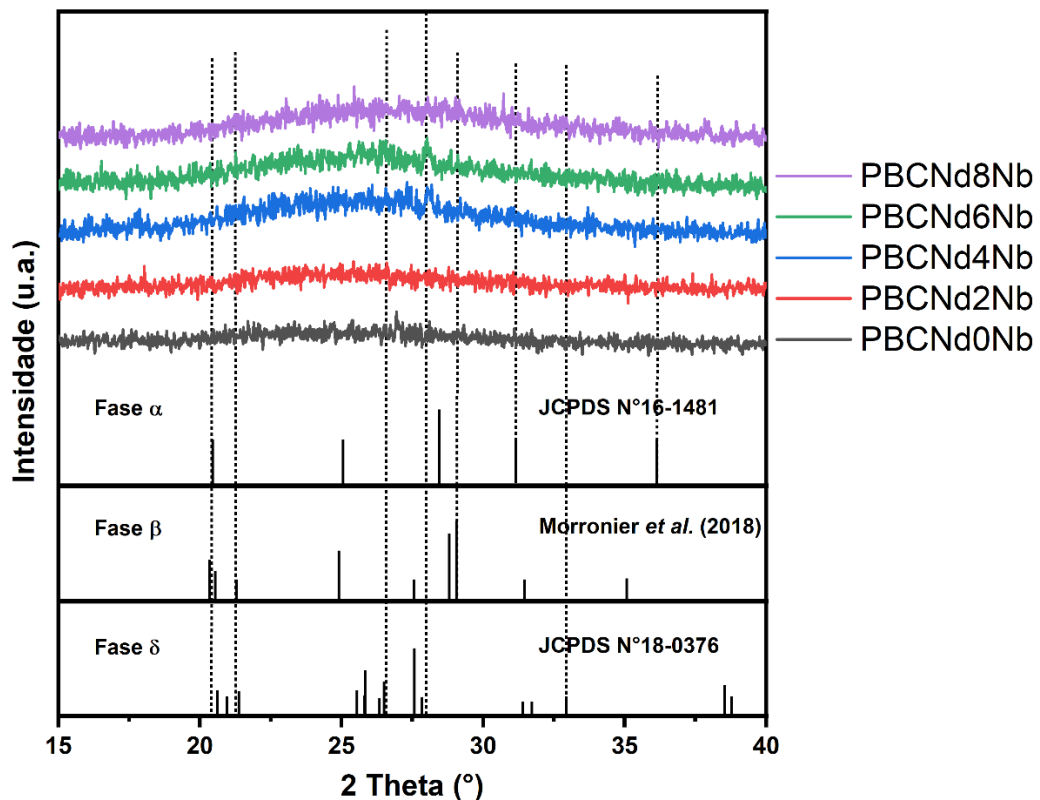
A energia de *bandgap* na Figura 4.23(a) mostra uma tendência de decréscimo na energia o que mostra que a adição de Nb nas amostras com Nd^{3+} tende a trazer uma redução na energia da recombinação. O valor próximo de 2,6 eV é associado a fase δ já discutido na seção de Absorção óptica para a série PBCxNb .

A Figura 4.23(b) mostram valores de energia de Urbach e os valores têm uma variação bastante pequena, ou seja, uma flutuação nos valores, mas próximas da observada para as amostras sem a dopagem com TR^{3+} .

4.4.2. Difração de raios X

Os dados de difração de raios X obtidos para a série SBCNd_xNb mostram-se pouco conclusivos em relação à identificação das fases estruturais presentes nas amostras, pois a intensidade dos picos de difração de raios X não geram padrões claros. O único pico que pode ser discretamente identificado nos difratogramas das amostras SBCNd_4Nb e SBCNd_6Nb localiza-se em aproximadamente $28,0^\circ$, como mostra a Figura 4.24.

Figura 4.24: Padrão de difração de raios X para as amostras da série SBCNd_xNb . Para comparação, de cima para baixo é apresentado o padrão das fases estruturais α (JCPDS N°16-1481), β (Morrionier *et al.*) e δ (JCPDS N°18-0376).

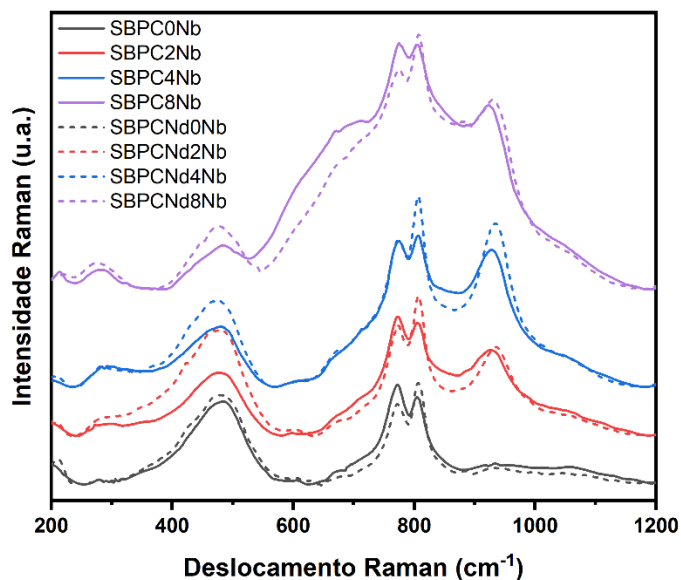


Diante disso, os resultados de DRX não fornecem informações significativas acerca da estrutura cristalina da perovskita de CsPbI_3 presente nesta série de amostras.

4.4.3. Espectroscopia Raman

Em trabalhos anteriores ^{143,145} já é verificado que a adição de Nd^{3+} e outros TR^{3+} não traz uma modificação a estrutura dos vidros, visto que os íons TR^{3+} são bem maiores que os íons que compõe a matriz. Como podemos ver na Figura 4.25 temos a comparação dos espectros das amostras das séries SBCxNb (linha sólida) e SBCNd_xNb (linha pontilhada) onde $x = (0, 2, 4 \text{ e } 8)$. Há pequenas e sutis diferenças de intensidade e posição da banda próxima de 930 cm^{-1} , mas até mesmo quando coletados em pontos diferentes de uma mesma amostra os espectros podem sofrer leves mudanças, pois como o sistema é amorfo, não teremos uma periodicidade igual em todos os pontos. Vale notar que não há nenhuma nova banda surgindo, indicando que o Nd^{3+} não forma nenhum novo modo vibracional e nem consegue alterar algum modo vibracional da matriz de forma significativa a ponto de alterar o perfil do espectro da amostra sem TR^{3+} .

Figura 4.25: Comparação dos espectros Raman das séries SBCxNb e SBCNd_xNb onde $x = (0, 2, 4 \text{ e } 8)$.

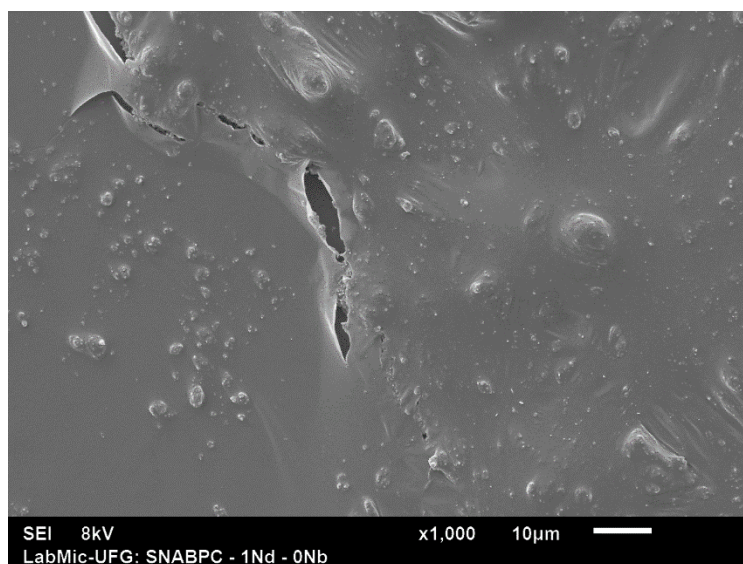


4.4.4. Microscopia de eletrônica de varredura

Com o objetivo de realizar uma avaliação preliminar da possível formação de estruturas cristalinas da perovskita de CsPbI_3 , algumas amostras da série SBCNd_xNb foram submetidas à análise por microscopia eletrônica de varredura em alta resolução (MEV-HR), conduzida no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), localizado em Goiânia.

Cabe destacar que, por se tratar de uma técnica de natureza essencialmente transmitiva, a qualidade óptica das amostras desempenha papel fundamental na obtenção de imagens com boa qualidade.

Figura 4.26: Imagem de MEV-HR para a amostra SBCNd0Nb .



A imagem é a que contém a menor escala possível, 10 μm, observada pelo equipamento e é possível notar ao centro uma descamação da superfície da amostra, além disso é fácil notar elevações em formato circular. Provavelmente pela qualidade transmitiva não foi possível observar com precisão nenhum tipo de estrutura formada, além disso, nesta escala é possível, em condições adequadas visualizar a formação de planos cristalinos em estruturas cristalinas. A imagem visualizada já mostra que esta técnica não mostrará nenhum resultado

A Figura 4.26 apresenta a imagem obtida com a menor escala possível disponibilizada pelo equipamento (10 μm). A imagem revela, no centro, uma região com evidente descamação da superfície da amostra, possivelmente resultante de irregularidades na preparação ou da natureza não homogênea da matriz vítrea. Além disso, observa-se a presença de elevações com morfologia circular dispersas na superfície.

Apesar dessas características morfológicas, não foi possível identificar com precisão nenhuma estrutura cristalina ou ordenamento periódico compatível com a formação de fases da perovskitas. Isso pode ser atribuído, em grande parte, à baixa qualidade óptica e densidade da amostra, que compromete a eficácia da técnica

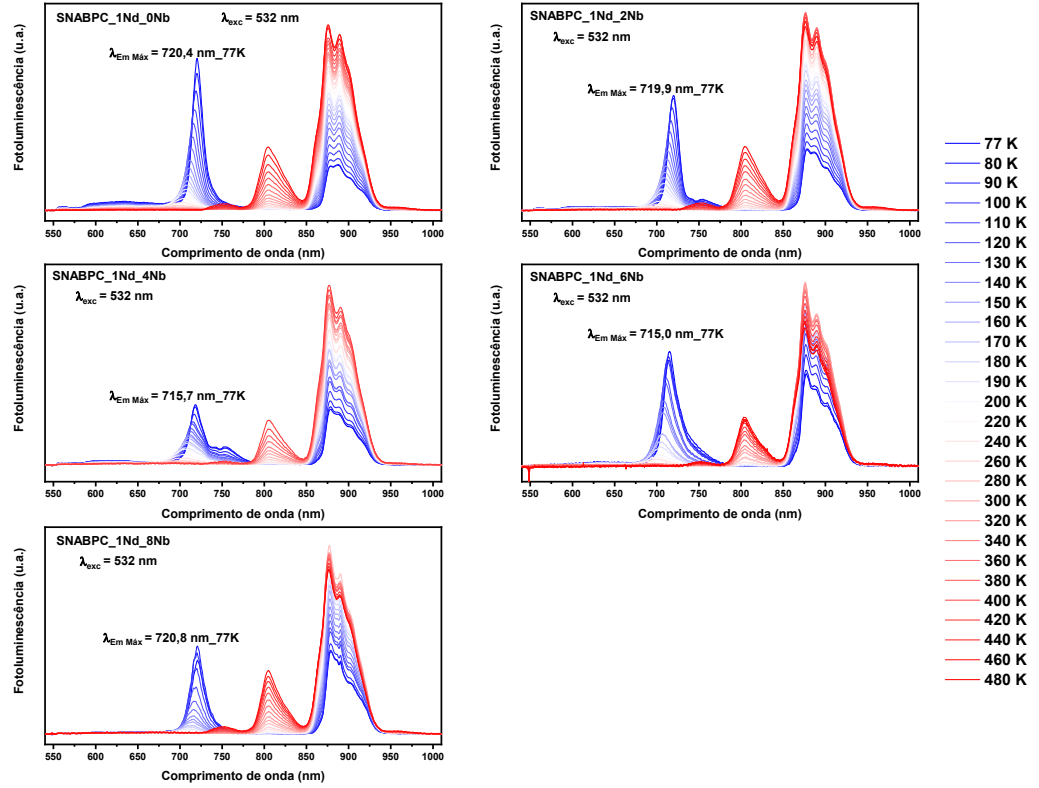
Vale ressaltar que, nessa escala de observação, sob condições ideais, seria possível visualizar planos atômicos característicos de estruturas cristalinas. No entanto, a ausência desses indícios, aliada à qualidade do sinal obtido, sugere que essa técnica, nas condições utilizadas, não fornecerá resultados estruturais conclusivos para este sistema.

4.4.5. Fotoluminescência

A série SBCNd_xNb, com x=0, 2, 4, 6 e 8% em peso de Nb, contém 1% em peso de Nd³⁺ incorporado à matriz vítrea. A excitação óptica utilizada é a mesma aplicada à série sem íons TR³⁺. Dessa forma, espera-se observar luminescência associada tanto às perovskitas CsPbI₃ quanto ao Nd³⁺, uma vez que o comprimento de onda da excitação (532 nm) é suficiente para promover transições eletrônicas até o nível excitado ⁴F_{3/2} do íon de Nd³⁺, conforme amplamente reportado na literatura.

Para toda a série, observa-se que a intensidade de emissão da perovskita diminui com o aumento da temperatura, conforme ilustrado na Figura 4.27, comportamento já previsto com base nos resultados da série SBCxNb isenta de Nd³⁺.

Figura 4.27: Espectro de fotoluminescência para as amostras SBCNd_xNb com x = (0, 2, 4, 6 e 8) usando fonte de excitação de 532 nm, com temperaturas variando de 77 a 480 K na faixa de comprimentos de onda de 550 a 1000nm.



Adicionalmente as propriedades luminescentes da perovskita, ao se analisar o comprimento de onda da emissão máxima a 77 K para cada composição da série SBCNd_xNb, verificam-se valores entre 715 nm e 720,8 nm. Essa variação relativamente pequena indica que a emissão das perovskitas ocorre de maneira consistente, com energia próxima de 1,73 eV, característica da fase cristalina α da CsPbI₃. Esse resultado sugere que a presença do íon Nd³⁺ pode estar contribuindo para a estabilização ou favorecimento da formação da fase α , que é a mais desejável para aplicações fotovoltaicas devido à sua elevada eficiência optoeletrônica.

Na faixa espectral analisada, também foram identificadas duas transições emissivas características do íon Nd³⁺, correspondentes a $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (~806 nm) e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (~890 nm). Ambas as transições apresentam dependência com a temperatura¹⁴⁴.

Especificamente, observa-se que, com o aumento da temperatura, a intensidade da transição e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ é progressivamente suprimida, enquanto a transição $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ torna-se favorecida, apresentando ganho relativo de intensidade.

Esse comportamento térmico diferencial entre os níveis excitados do Nd³⁺ é característico de sistemas dopados com TR³⁺ e pode ser explorado para aplicações em

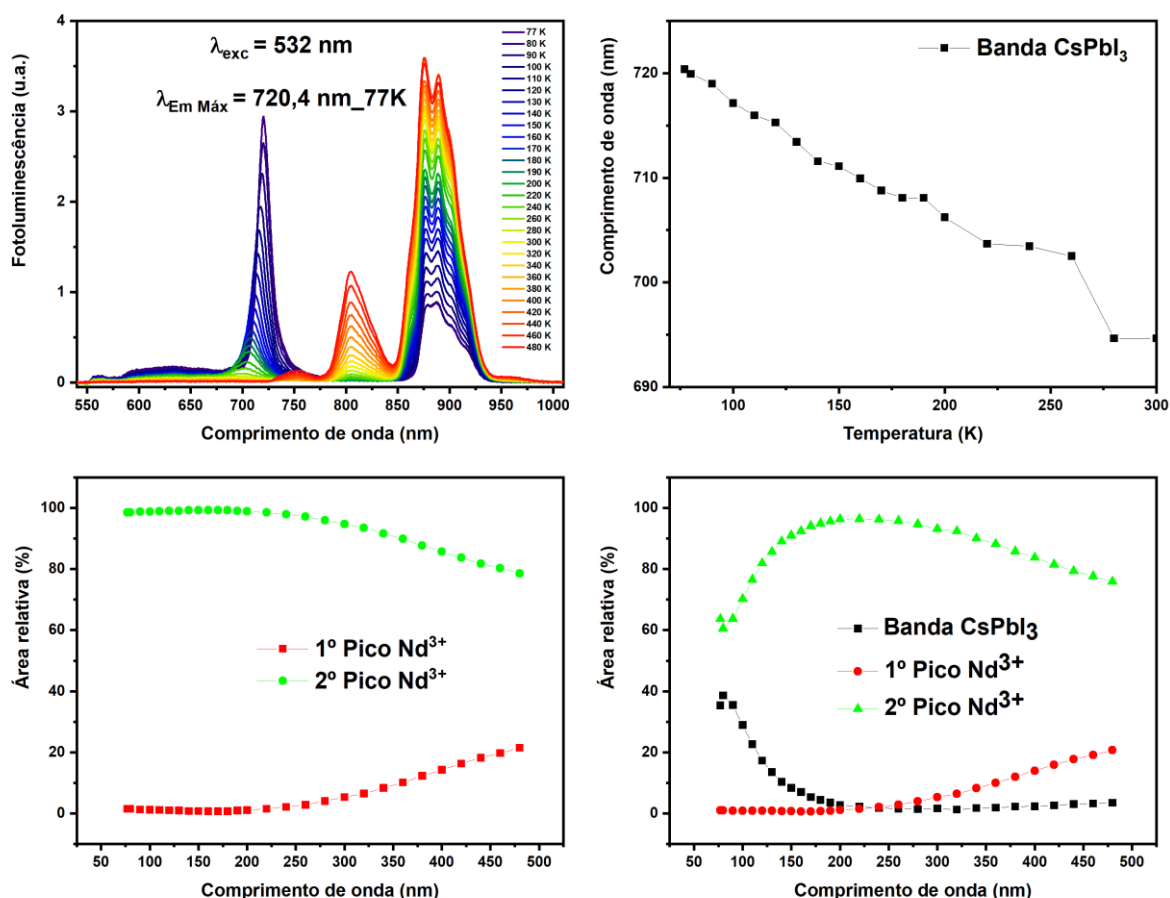
termometria óptica baseada em razão de intensidades, uma vez que a razão entre essas duas bandas fornece uma função monotônica da temperatura ^{143,146}.

Conforme ilustrado na Figura 4.27, todas as amostras apresentam comportamento semelhante com relação à evolução térmica da intensidade nas bandas centradas em aproximadamente 720, 806 e 890 nm. Em função da diferença relativa de intensidade observada entre as bandas em ~720 nm (emissão da perovskita CsPbI₃) e ~806 nm (transição do Nd³⁺), foi escolhida a amostra SBCNd0Nb para uma análise mais detalhada envolvendo a área relativa e o deslocamento da banda de emissão associada à perovskita.

A Figura 4.28(a) mostra a evolução do espectro de fotoluminescência em função da temperatura para a amostra SBCNd0Nb. Devido as três bandas que evoluem no espectro apresentado, foram definidas três regiões espectrais para a integração da área: 670-775 nm (relativa à emissão da perovskita CsPbI₃), 775-845 nm (transição $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ do Nd³⁺) e 845-950 nm (transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ do Nd³⁺).

Figura 4.28: (a) Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para a amostra SBCNd0Nb. (b) Evolução a posição do ponto de maior intensidade da banda de emissão da perovskita. (c) Área

relativa das emissões relativas as bandas centradas em ~806 e ~890 nm. (d) Área relativa das emissões relativas as bandas centradas em ~720, ~806 e ~890 nm



Observa-se um deslocamento progressivo da banda da perovskita com a temperatura, comportamento quantificado na Figura 4.28(b), que mostra a evolução do comprimento de onda de emissão máxima em função da temperatura. Com o aumento da temperatura, há uma tendência de emissão em comprimentos de onda menores (maiores energias), comportamento coerente com a contração do gap óptico devido a interações fônon-eletrônicas^{147,148}.

A Figura 4.28(c) apresenta a razão de área relativa entre as bandas do Nd³⁺, obtida pela divisão da área de cada banda pela soma total das áreas das duas bandas consideradas. Os resultados indicam certa estabilidade até cerca de 200 K, acima da qual observa-se um comportamento termicamente ativado, caracterizado pelo aumento da banda centrada em ~806 nm e a supressão da banda em ~890 nm. Embora a variação observada seja sutil em comparação com outras amostras que serão analisadas, o comportamento é suficientemente distinto para permitir a extração de parâmetros de termometria óptica.

A Figura 4.28(d) apresenta a evolução das áreas relativas das três bandas analisadas, considerando simultaneamente as emissões provenientes da perovskita CsPbI₃ e do íon Nd³⁺.

Na faixa de temperatura entre 77 K e 250 K, observa-se uma supressão gradual da luminescência da perovskita, concomitante ao aumento da intensidade da banda centrada em ~890 nm, associada à transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ do Nd^{3+} . Esse comportamento torna viável o uso da razão entre as áreas dessas duas bandas (perovskita e Nd^{3+}) como parâmetro termossensível. A variação significativa da razão de intensidades nessa faixa térmica configura uma janela promissora para aplicação em sensores ópticos de nesta faixa de temperatura.

A partir de temperaturas superiores a 250 K, a emissão da perovskita já se encontra consideravelmente suprimida por efeitos térmicos, de modo que as variações observadas passam a ser dominadas pelas transições internas do Nd^{3+} . Assim, o comportamento descrito anteriormente na Figura 4.28(c) volta a se manifestar.

A supressão da fotoluminescência com o aumento da temperatura se deve ao fato que a o aumento da energia térmica no sistema favorece que os decaimentos ocorram por processos não radiativos. Intensidade da fotoluminescência é proporcional a ¹⁴⁹:

$$I(T) \propto \frac{1}{1 + B e^{-E/K_B T}} \quad (4.4)$$

onde E é a energia de ativação e B é a razão entre a taxa de decaimento radiativo e não radiativa. Pela Equação (4.4) é fácil notar que quanto a temperatura tende a valores altos, a exponencial tende ao valor unitário o que maximiza o denominador e minimiza a intensidade de luminescência de um semicondutor.

Ressalta-se que uma aplicação mais aprofundada em termometria será realizada posteriormente, utilizando a amostra mais promissora identificada neste trabalho. Essa etapa exigirá medidas experimentais adicionais e específicas, e será apresentada em seção própria, considerando que o presente trabalho já contempla uma extensa quantidade de dados experimentais.

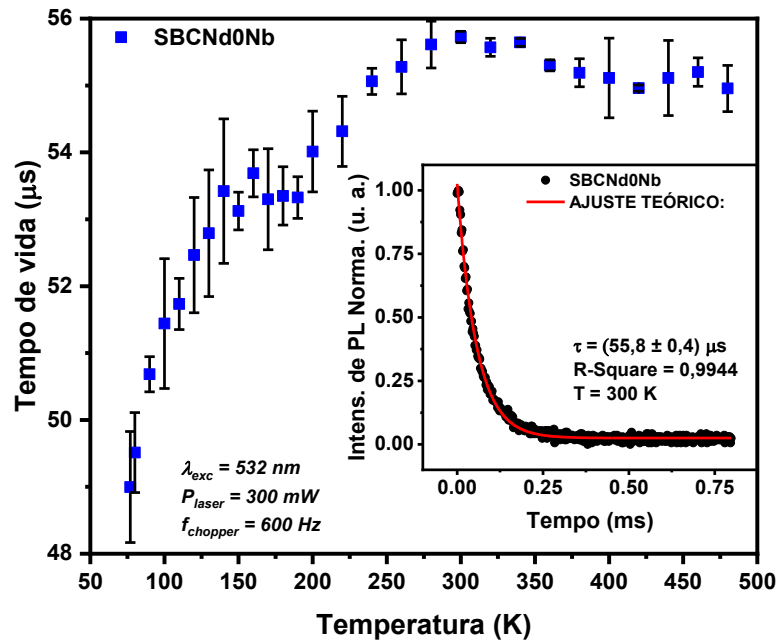
4.4.6. Tempo de vida

A série de amostras SBCNd_xNb dopada com as concentrações de 0, 2, 4, 6 e 8% em peso de Nb foi estudada usando uma fonte de bombeio sintonizada em 532 nm em com potência de 300 mW.

A amostra SBCNd0Nb foi estudada dentro da faixa de temperatura proposta variando de 10 em 10 K até a temperatura de 200 K e posteriormente de 20 em 20 K até 480 K. Cada um dos transientes foi ajustado com a Equação (3.4) e foram obtidos coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,95 para todos os ajustes. A Figura 4.29 mostra o resultado do tempo de vida

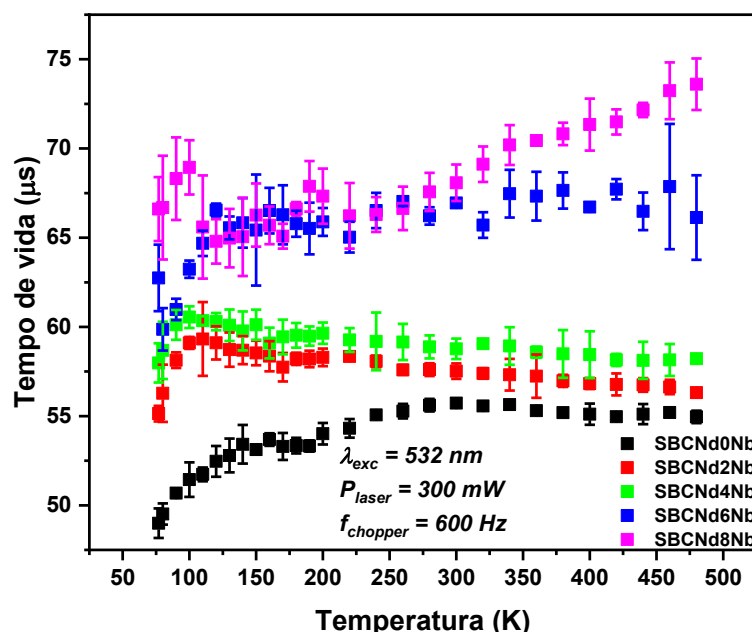
em função da temperatura para a amostra SBCNd0Nb e o *inset* representa o ajuste para o transiente na temperatura de 300 K.

Figura 4.29: Tempo de vida em função da temperatura para a amostra SPCNd0Nb. O *inset* ilustra o transiente de fotoluminescência para a temperatura de 300 K e o ajuste teórico.



As demais amostras da série foram analisadas da mesma forma, dentro da mesma faixa de temperatura e com a mesmo comprimento de onda de excitação e potência. O resultado está sumarizado na Figura 4.30.

Figura 4.30: Tempo de vida em função da temperatura para a série SBCNd_xNb onde x = 0, 2, 4, 6 e 8% em peso. As barras representam o desvio padrão em cada uma das medidas.

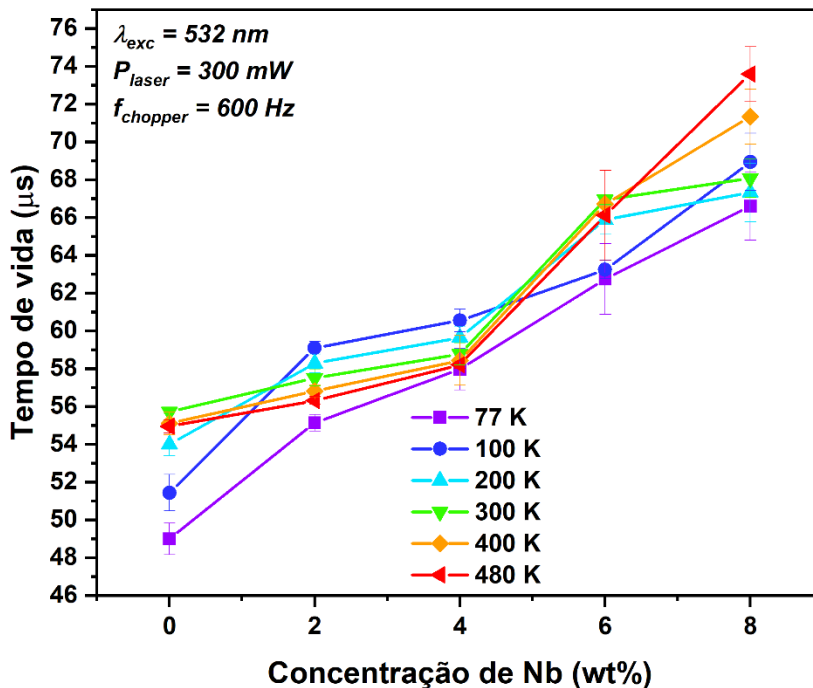


É notável que o tempo de vida em função da temperatura é afetado pela concentração de Nb. O aumento da concentração de Nb faz com que o tempo de vida experimental aumente, em relação a amostras com menor concentração.

O comportamento de cada uma das curvas de tempo de vida em função da temperatura é diferente. A ausência de Nb faz com que o tempo de vida aumente até 250 K e posteriormente seu valor se torna uma constante. Já para as concentrações de 2 e 4 % de Nb o comportamento é similar e seu valor aumenta até 110 K, depois seu valor sofre um leve decréscimo com o aumento da temperatura dentro da faixa estudada. Por fim a amostra com 8% de Nb, o valor do tempo de vida flutua até 250 K e posteriormente seu valor sofre um aumento com o acréscimo da temperatura até 480K. O íon de Nd³⁺ possui tempo de vida na ordem de 157 a 254 μs ¹⁵⁰. Essa redução pode ser atribuída a processos de decaimentos não radiativos.

A Figura 4.31 mostra o comportamento do tempo de vida com o aumento da concentração de Nb para diferentes temperaturas. É notável que o aumento da concentração de Nb faz com que o tempo de vida sofra um aumento dentro da faixa de temperatura estudada. Reduções na energia média dos fônons da rede induzidos pela dopagem com Nb podem reduzir processos não radiativos assistidos por fônons, contribuindo para o aumento da eficiência radiativa e, conseqüentemente, para valores mais elevados do tempo de vida radiativo.

Figura 4.31: Tempo de vida em função da concentração de Nb para as amostras dopadas com íons de Nd^{3+} em algumas temperaturas.



Tal resultado era esperado, uma vez que o Nb é amplamente utilizado como óxido modificador em matrizes vítreas, justamente por sua capacidade de reduzir a energia fonônica da rede. Com a presença de fônons menos energéticos, a probabilidade de ocorrência de decaimentos não radiativos é diminuída, favorecendo, por consequência, os processos radiativos. Dessa forma, é natural que o tempo de vida experimental dos estados excitados aumente, refletindo um ambiente estrutural mais favorável aos decaimentos radiativos.

4.4.7. Conclusão parcial

A adição de Nd^{3+} não promoveu alterações significativas nos modos vibracionais previamente observados na matriz contendo Nb.

Considerando que os demais íons de TR^{3+} utilizados neste trabalho apresentam a mesma valência e raios iônicos próximos ao do Nd^{3+} , é razoável supor que ocuparão sítios estruturais semelhantes na matriz vítrea. Dessa forma, não se espera que induzam modificações

substanciais nos modos Raman do sistema, comportamento já observado em outros estudos disponíveis na literatura ¹⁴².

Os dados obtidos por DRX não se mostraram conclusivos quanto à estrutura cristalina da perovskita de CsPbI₃, uma vez que os padrões registrados não exibem picos bem definidos. A obtenção de resultados mais claros seria particularmente relevante, visto que, conforme discutido na seção Substituição iônica, há a possibilidade de substituição parcial dos íons TR³⁺ pelo Pb²⁺ no sítio B da estrutura perovskita do tipo ABX₃. Embora outras técnicas complementares pudessem auxiliar nessa identificação, tais análises não estão atualmente disponíveis ao grupo de pesquisa.

Os espectros PL evidenciam a emissão associada à perovskita, a qual é progressivamente suprimida com o aumento da temperatura. Além disso, duas emissões características do íon Nd³⁺ são observadas, sendo que a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ apresenta um aumento de intensidade com o aumento da temperatura. Tal comportamento revela um cenário promissor para a aplicação deste material em termometria óptica baseada em razão de intensidades.

Os dados de TV obtidos para o Nd³⁺ estão em concordância com valores reportados na literatura para esse íon em outras matrizes vítreas. Observa-se que a adição de Nb resulta em um aumento no tempo de vida experimental, comportamento coerente com o papel do Nb como óxido modificador. Esse efeito é atribuído à redução na energia dos fônons da rede, promovida pela presença do Nb, o que favorece os processos de decaimento radiativos e, conseqüentemente, aumenta o TV do nível $^4F_{3/2}$ do íon Nd³⁺.

4.5. Série SBCErNb

A série de amostras SBCErNb é composta por uma matriz vítrea borossilicato contendo nanocristais de perovskita CsPbI₃, dopada com diferentes concentrações de Nb sendo fixa a concentração de 1% em peso de TR³⁺, sendo neste caso o Er³⁺.

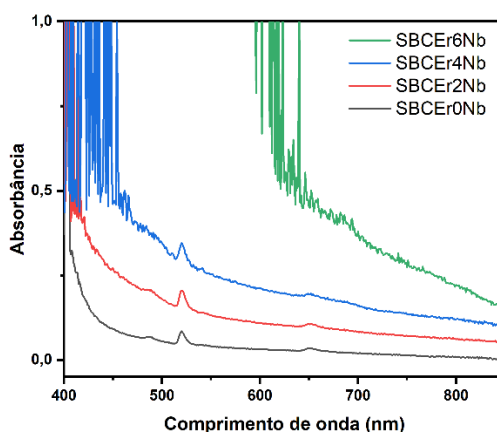
A caracterização das amostras foi realizada por meio de um conjunto de técnicas complementares, incluindo absorção óptica, espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX) e fotoluminescência estacionária.

4.5.1. Absorção óptica

A absorção óptica da série de amostras SBCErNb é pouco intensa devido a concentração na amostra, mas mostra picos característicos deste TR³⁺. O Er³⁺ apresenta bandas de absorção nos comprimentos de onda de aproximadamente 380, 408, 444, 453, 489, 522, 546, 653, 805 e 976 nm as quais correspondem, respectivamente, às transições eletrônicas a partir do nível fundamental ⁴I_{15/2} para os estados excitados ⁴G_{11/2}, ²H_{9/2}, ⁴F_{3/2}, ⁴F_{5/2}, ⁴F_{7/2}, ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴I_{9/2} e ⁴I_{11/2} ^{151–153}.

Como visto na Figura 3.1, a qualidade óptica das amostras não é favorável a medidas transmitivas. Os espectros de absorbância óptica normalizados mostrados na Figura 4.32 mostram que à medida que a concentração de Nb aumenta na série SBCErNb, a radiação incidente na região do visível não consegue refratar pela amostra de forma a originar espectros de absorção com qualidade nas regiões de baixo comprimento de onda. Os dados experimentais da amostra SBCEr8Nb não foram apresentados devido à alta intensidade de ruído/sinal.

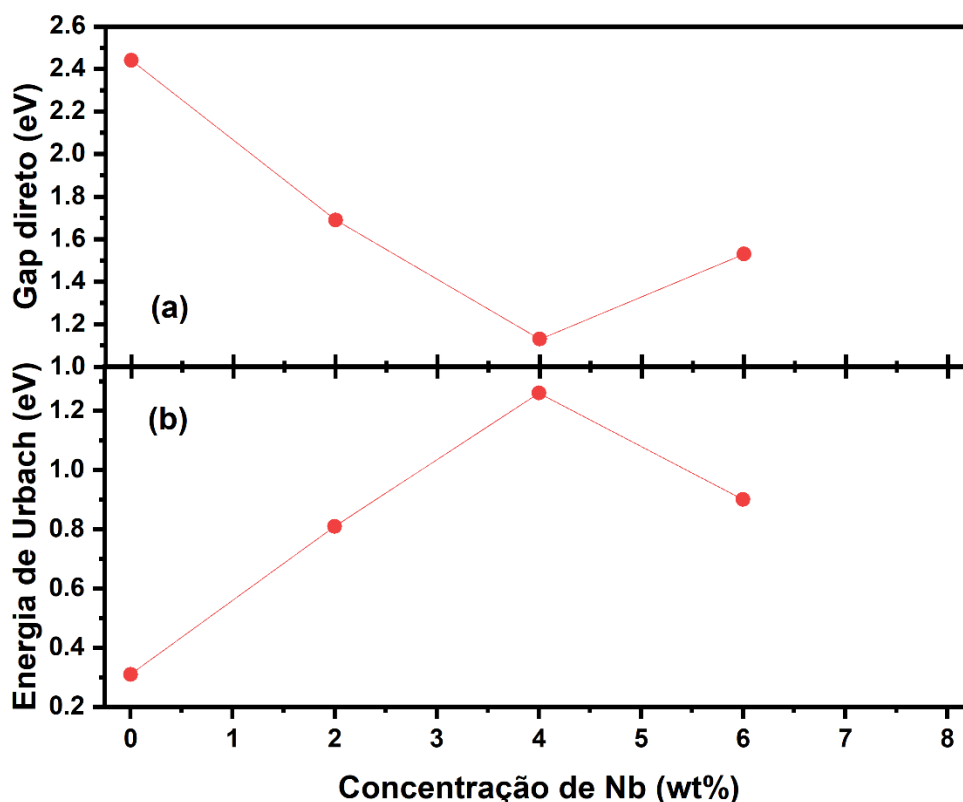
Figura 4.32: Absorbância para as amostras da série SBCErNb. Os espectros apresentados possuem um deslocamento vertical para facilitar a comparação das bordas de absorção.



As amostras com concentração de Nb com $x=0$, 2 e 4 mostram bandas de absorção características do íon de Er^{3+} oriundas da transição do nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ para os estados excitados $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$. A amplitude dos picos é praticamente constante o que mostra que a concentração de Er^{3+} é fixa dentro da série estudada. Os demais picos não ficam evidentes devido à baixa intensidade do sinal.

A energia de transição direta observada na Figura 4.33(a) mostra uma tendência de decréscimo com o aumento da concentração de Nb, entretanto o resultado apresentado para a amostra de 6% de Nb é duvidoso devido ao espectro ser bastante ruidoso devido à baixa transmitância da amostra.

Figura 4.33: Comportamento da energia de (a) transição direta e (b) energia de Urbach para a série PBCEr_xNb .

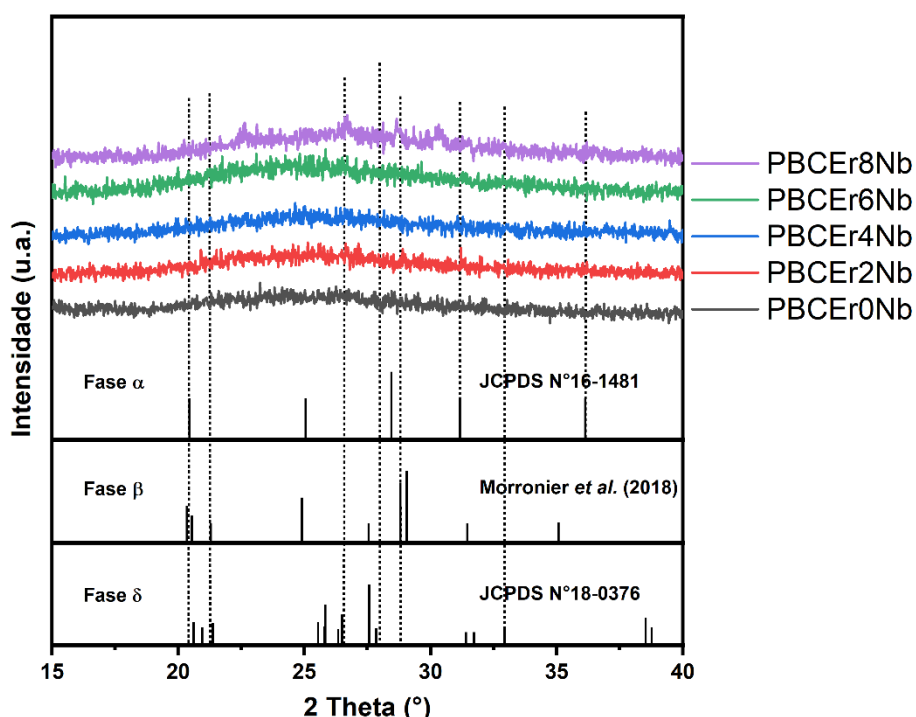


A energia de Urbach mostrada na Figura 4.33(b) por sua vez uma tendência de aumento o que indica que a adição de Nb induz defeitos nas perovskitas.

4.5.2. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X para a série SBCEr_xNb mostram-se pouco conclusivos com relação aos picos relativos as fases estruturais da perovskitas de CsPbI₃. A amostra SBCEr₈Nb é a que apresenta picos mais bem definidos, destacando os picos nas posições de 25,7° e 28,9° associados as fases δ e β respectivamente.

Figura 4.34: Padrão de difração de raios X para as amostras da série SBCEr_xNb. Para comparação, de cima para baixo é apresentado o padrão das fases estruturais α (JCPDS N°16-1481), β (Morrionier *et al.*) e δ (JCPDS N°18-0376).

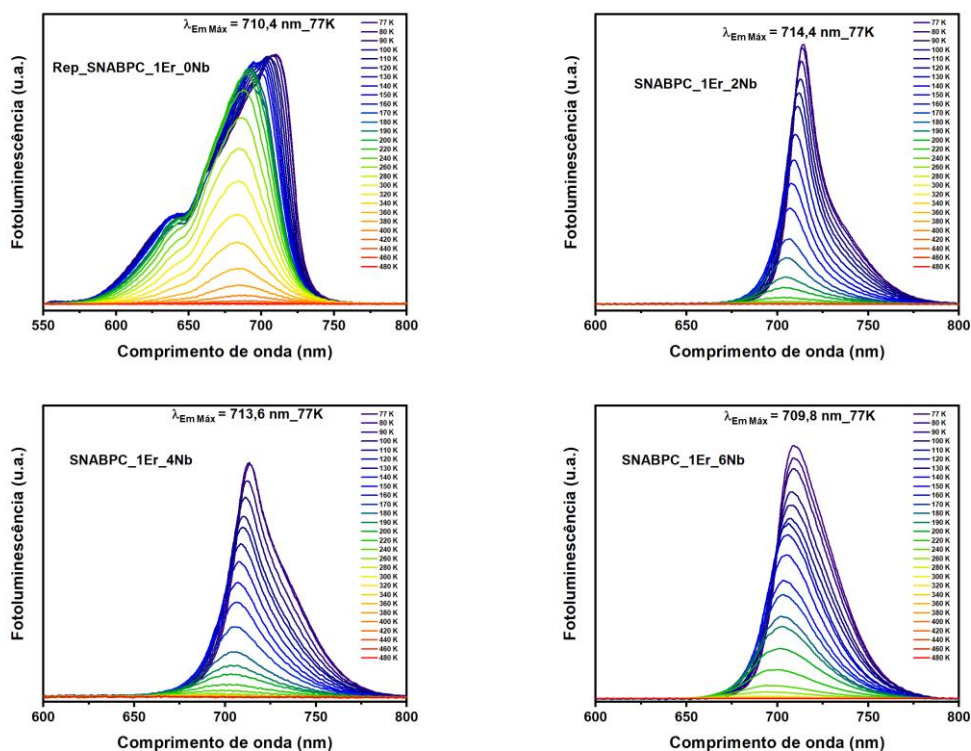


Há um pico em $\sim 22,6^\circ$ que é reportado na literatura como sendo característico do plano cristalográfico (001) do pentóxido de nióbio (Nb₂O₅)¹⁰⁴, visto na amostra SBC10Nb.

4.5.3. Fotoluminescência

A série SBCEr_xNb, com x=0, 2, 4 e 6% em peso de Nb, contém íons de Er³⁺ com 1% de peso foi estudada em função da temperatura. Os espectros de fotoluminescência obtidos para essa série são apresentados na Figura 4.35. O comprimento de onda de excitação de 532 nm pode até excitar o íon de Er³⁺, mas não há nenhuma banda de luminescência associada a este íon nos espectros apresentados, tradicionalmente é usado para o bombeio uma fonte sintonizada em 980 nm.

Figura 4.35: Espectro de fotoluminescência para as amostras SBCEr_xNb com x = (0, 2, 4 e 6) usando fonte de excitação de 532 nm, com temperaturas variando de 77 a 480 K na faixa de comprimentos de onda de 550 a 800nm.



As bandas observadas para a série SBCEr_xNb com x = 0, 2, 4 e 6% em peso de Nb, são características da emissão óptica da perovskita de CsPbI₃. Nota-se que, para as amostras contendo Nb, a emissão mais intensa ocorre em torno de 710 nm, faixa espectral associada à fase α da perovskita. No entanto, conforme evidenciado na Figura 4.35(a), a amostra livre de Nb apresenta uma emissão centrada em aproximadamente 640 nm, típica da fase δ.

Esse comportamento sugere que a codopagem com Er³⁺ e Nb favorece, ao menos parcialmente, a formação da fase α da CsPbI₃, mais desejável do ponto de vista optoeletrônico. No entanto, ainda que os resultados de fotoluminescência apontem nessa direção, é prudente evitar conclusões definitivas quanto à relação causal entre a dopagem com Nb e a estabilização da fase α, uma vez que técnicas estruturais complementares, como DRX, não forneceram evidências suficientemente claras para sustentar essa hipótese.

Adicionalmente, a amostra SBCEr₈Nb apresentou um espectro de fotoluminescência com baixa qualidade e elevada razão sinal-ruído, impossibilitando sua análise confiável. Por esse motivo, seus dados não foram incluídos na presente discussão.

4.5.4. Conclusão parcial

Os resultados obtidos por DRX não foram conclusivos quanto à determinação das fases cristalinas presentes nas amostras, uma vez que os padrões registrados não evidenciam de forma clara os picos característicos das diferentes fases da perovskita. Apenas na amostra com maior concentração de Nb foi possível observar alguns picos atribuíveis a uma estrutura cristalina, embora a baixa razão sinal/ruído comprometa a confiabilidade da identificação.

Por outro lado, os espectros de PL revelam emissões compatíveis com a presença de duas fases cristalinas distintas da CsPbI_3 , sugerindo coexistência entre estruturas α e δ em determinadas condições experimentais. Esse comportamento também foi observado nas demais séries analisadas até o momento, reforçando a relevância da técnica de PL como ferramenta sensível para detecção indireta das fases estruturais ativas.

4.6. Série SBCSmxNb

A série de amostras SBCSmxNb é composta por uma matriz vítrea borossilicato contendo nanocristais de perovskita CsPbI₃, dopada com diferentes concentrações de Nb sendo fixa a concentração de 1% em peso de Sm³⁺.

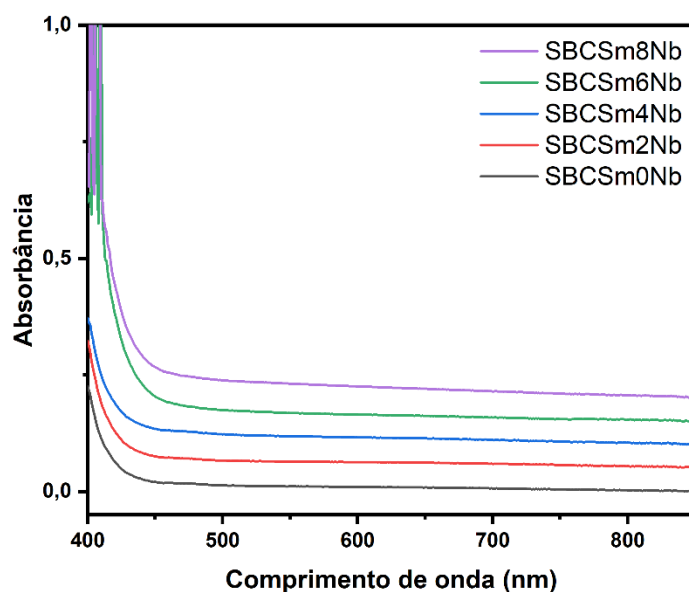
A caracterização das amostras foi realizada por meio de um conjunto de técnicas complementares, incluindo absorção óptica, difração de raios X (DRX), fotoluminescência estacionária, tempo de vida e fotoluminescência resolvida no tempo.

4.6.1. Absorção óptica

O íon de Sm³⁺ exibe bandas de absorção nos comprimentos de onda de 401, 474, 948, 1086, 1239, 1386, 1490, 1552 e 1597 nm as quais correspondem, respectivamente, às transições eletrônicas a partir do nível fundamental ⁶H_{5/2} para os estados excitados ⁶P_{3/2}, ⁴I_{11/2}, ⁶F_{11/2}, ⁶F_{9/2}, ⁶F_{7/2}, ⁶F_{5/2}, ⁶F_{3/2}, ⁶H_{15/2} e ⁶F_{1/2}^{154,155}.

A Figura 4.36 mostra os espectros de absorção das amostras da série PBCSmxNb. Embora seja possível identificar a borda de absorção característica das perovskitas de CsPbI₃, não foram observadas bandas atribuídas às transições eletrônicas do íon Sm³⁺.

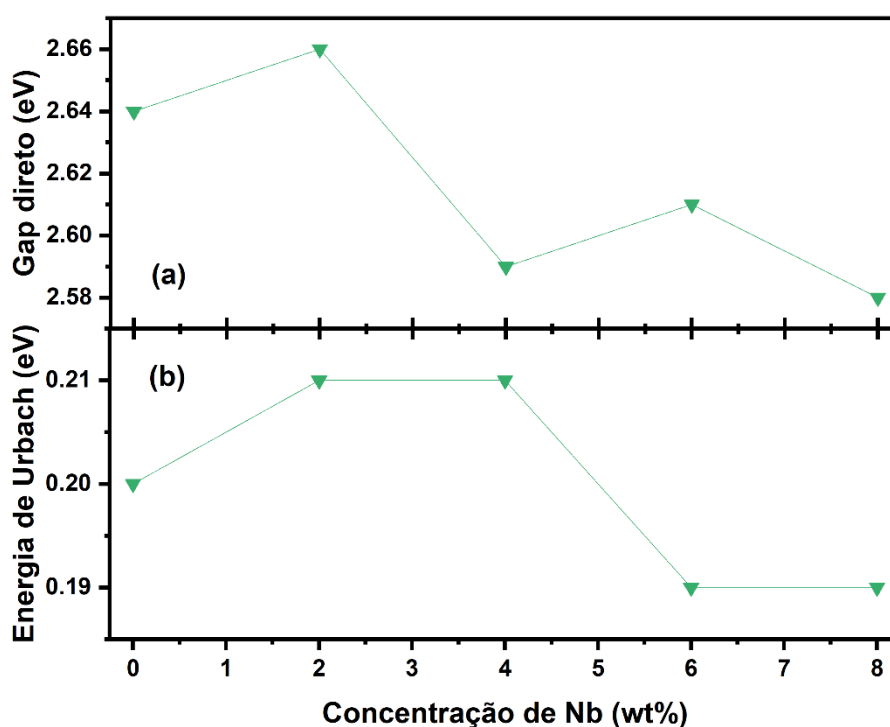
Figura 4.36: Absorbância para as amostras da série SBCSmxNb. Os espectros apresentados possuem um deslocamento vertical para facilitar a comparação das bordas de absorção.



A ausência dessas bandas de absorção não implica necessariamente na ausência do íon Sm^{3+} nas amostras. Tal resultado pode estar associado à baixa concentração do dopante, cuja intensidade de absorção é insuficiente para se sobressair frente ao espectro de fundo. Medidas complementares, apresentadas adiante, evidenciam a presença do Sm^{3+} no sistema, confirmando sua presença na matriz vítrea.

A adição de Nb na série de amostras PBCSmxNb mostra que os resultados das energias da transição direta do *bandgap* e de Urbach vistos nas Figura 4.37(a) e Figura 4.37(b) mostram valores flutuando, sem uma tendencia clara de aumento ou redução.

Figura 4.37: Comportamento da energia de (a) transição direta e (b) energia de Urbach para a série PBCSmxNb .



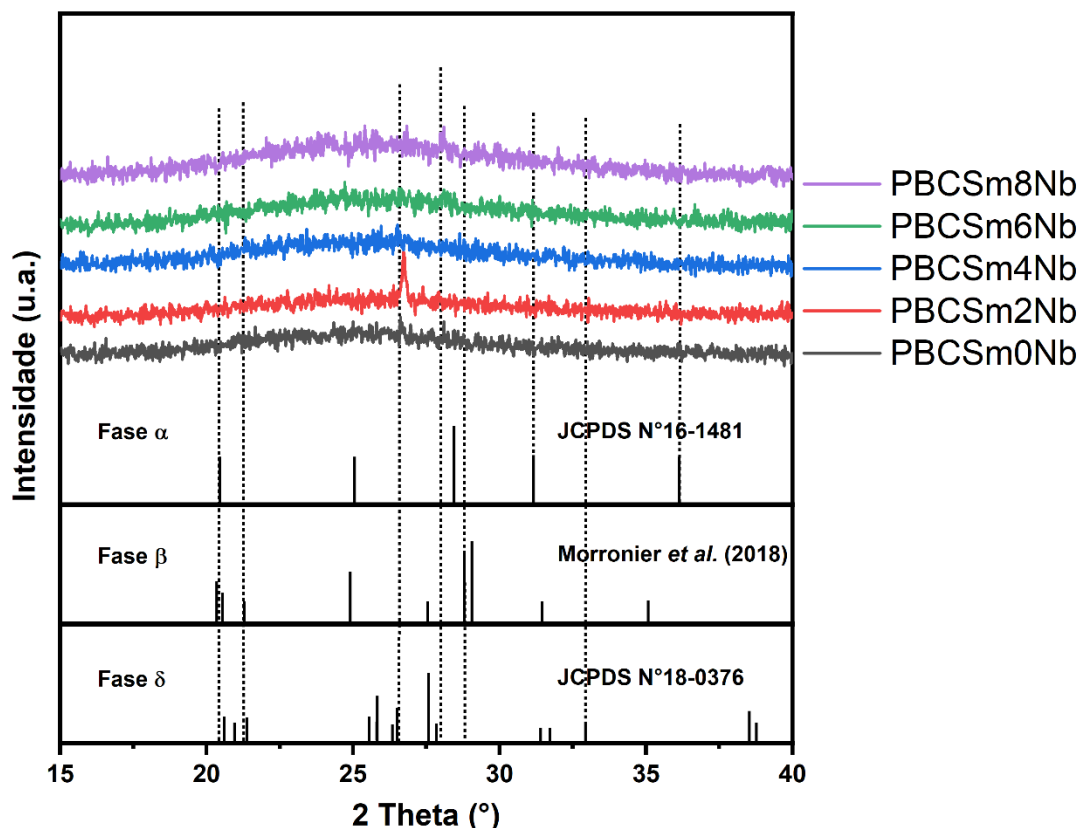
Os resultados de absorção para a série dopada com Sm não apresentam nenhum indicativo na alteração estrutural da perovskita com o aumento da concentração de Nb.

4.6.2. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 4.38 são referentes a série de amostras SBCSmxNb . Assim como os resultados da série SBCNdxCNb , os picos característicos

dos planos cristalinos da perovskita CsPbI_3 não ficam muito evidentes nesta série de amostras, sendo mais facilmente percebido os picos nas posições de $26,5^\circ$ e $28,0^\circ$.

Figura 4.38: Padrão de difração de raios X para as amostras da série SBCSm_xNb . Para comparação, de cima para baixo é apresentado o padrão das fases estruturais α (JCPDS N°16-1481), β (Morrone *et al.*) e δ (JCPDS N°18-0376).



Novamente não é possível inferir mistura de fases cristalinas distintas da perovskita através dos dados de DRX, mas ainda há outras possibilidades de verificar esta coexistência.

4.6.3. Espectroscopia Raman

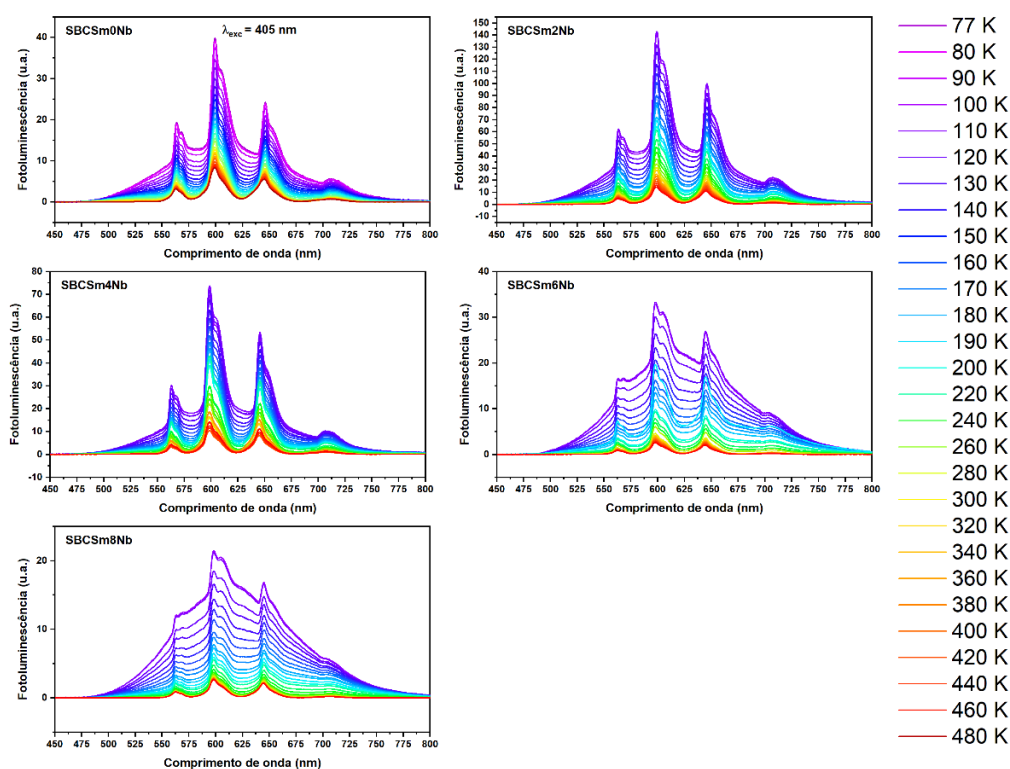
Para esta série de amostras, também não foi possível realizar a análise espectroscópica por Raman devido a uma limitação técnica relacionada à intensidade de luminescência do Sm^{3+} . Devido a sobreposição da PL sobre os modos de Raman, não foi possível distinguir os dois sinais. Dada essa limitação, os dados de espectroscopia Raman para essa série não serão discutidos neste trabalho.

4.6.4. Fotoluminescência

O íon Sm^{3+} é conhecido por apresentar emissão na região do visível, com quatro transições eletrônicas bem definidas originadas a partir do nível metaestável $^4\text{G}_{5/2}$ para os níveis do estado fundamental $^6\text{H}_{5/2}$, $^6\text{H}_{7/2}$, $^6\text{H}_{9/2}$ e $^6\text{H}_{11/2}$, resultando em picos de emissão centrados em 564, 600, 645 e 710 nm, respectivamente. Dada essa distribuição espectral, observa-se que a banda larga de emissão da perovskita de CsPbI_3 se sobrepõe significativamente às emissões do Sm^{3+} , o que dificulta a separação e análise individualizada dos espectros desses emissores.

A Figura 4.39 apresenta os espectros de fotoluminescência para toda a série SBCSm_xNb , excitada com laser de 405 nm e analisada na faixa de temperatura de 77 a 480 K. A redução da intensidade de emissão do Sm^{3+} com o aumento da temperatura, é atribuída ao aumento da probabilidade de transições não-radiativas via relaxação multi-fônon e ao processo de *crossover* térmico. O aumento da energia vibracional do sistema favorece a dissipação da energia de excitação através da rede, reduzindo a eficiência quântica da transição $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ ⁸⁷. Além disso, em temperaturas próximas a 480 K, a ativação térmica permite que os portadores de carga alcancem pontos de cruzamento nas coordenadas configuracionais, resultando em um decaimento não-radiativo para o estado fundamental.

Figura 4.39: Espectro de fotoluminescência para as amostras SBCSm_xNb com $x = (0, 2, 4, 6 \text{ e } 8)$ usando fonte de excitação de 405 nm, com temperaturas variando de 77 a 480 K na faixa de comprimentos de onda de 450 a 800 nm.

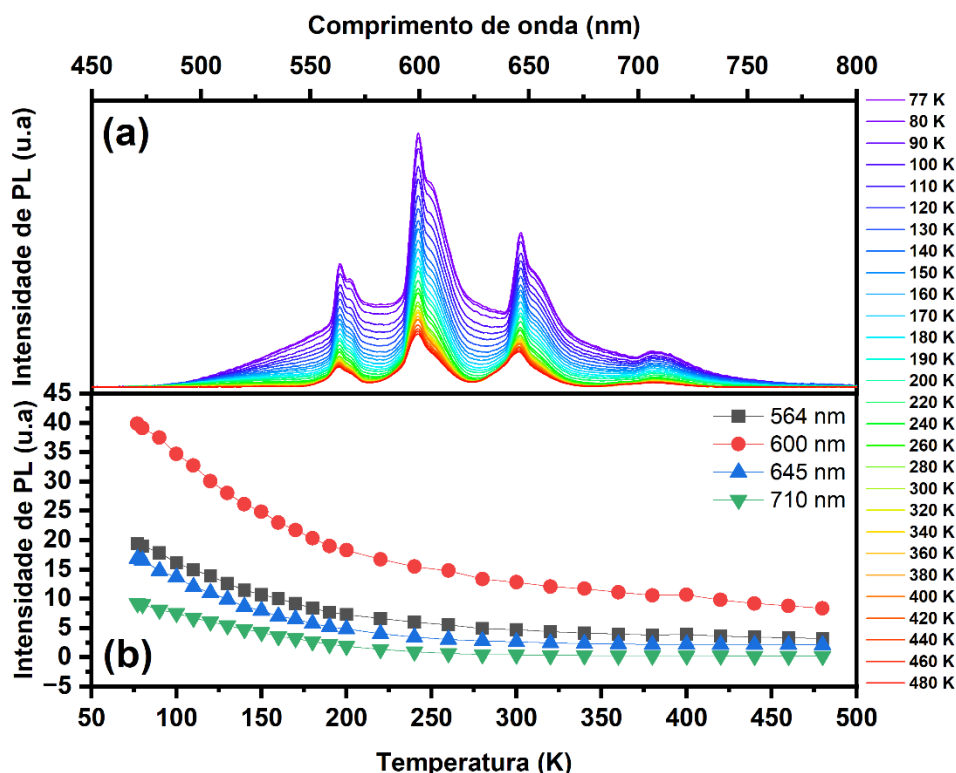


Uma característica marcante observada nos espectros de fotoluminescência da série SBCSm_xNb é a influência da concentração de Nb sobre a proeminência das emissões do íon Sm³⁺. Na amostra SBCSm0Nb, mesmo com a sobreposição espectral entre a banda larga da perovskita e as linhas de emissão do Sm³⁺, as transições características do Sm³⁺ permanecem bem definidas e claramente visíveis, especialmente em baixas temperaturas.

Contudo, à medida que a concentração de Nb aumenta, observa-se uma redução relativa na intensidade das bandas atribuídas ao Sm³⁺. Este comportamento pode ser interpretado como uma competição entre os centros emissores ou uma modificação no ambiente local dos íons Sm³⁺ induzida pelo Nb, que pode afetar sua eficiência radiativa. Como resultado, na amostra SBCSm8Nb, o espectro a 77 K é dominado por uma única banda larga, típica da emissão da perovskita, com sinal do Sm³⁺ bastante atenuado, dificultando sua distinção individual.

Devido à sobreposição espectral entre a emissão da perovskita e do íon Sm³⁺, a separação dos sinais individuais torna-se uma tarefa desafiadora. Como alternativa, uma abordagem mais simplificada foi adotada, baseada no monitoramento da intensidade de emissão dos picos característicos do Sm³⁺. A Figura 4.40(a) apresenta o espectro de PL para a amostra SBCSm0Nb, na qual os picos atribuídos às transições do Sm³⁺ estão mais bem definidos. Em complemento, a Figura 4.40(b) mostra a evolução da intensidade de emissão para as transições centradas em 564, 600, 645 e 710 nm, que correspondem às transições eletrônicas do nível ⁴G_{5/2} para os níveis ⁶H_J (J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2).

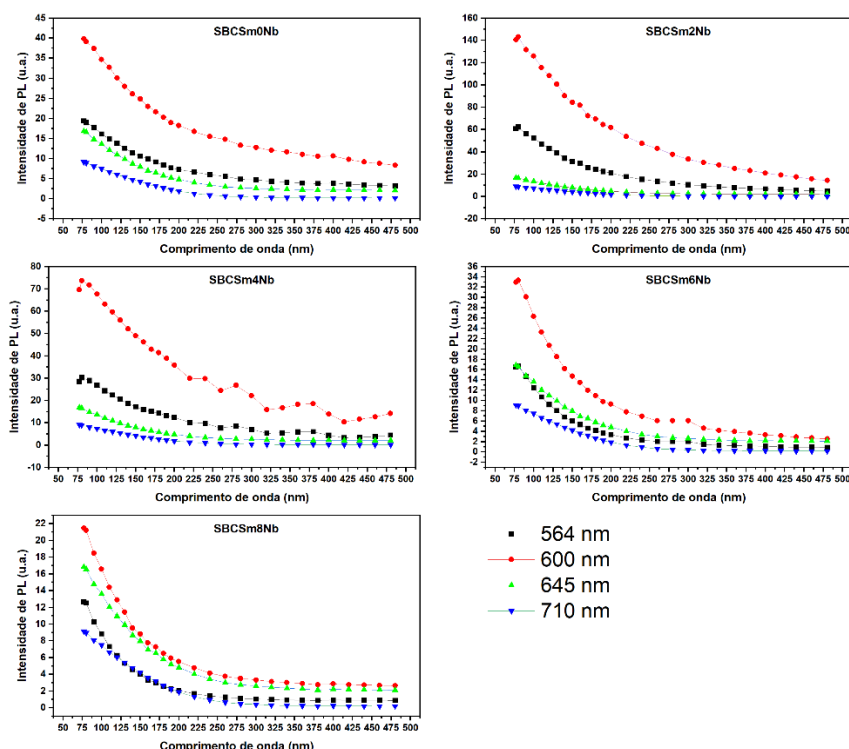
Figura 4.40: (a) Espectro de fotoluminescência para a amostra SBCSm0Nb variando a temperatura de 77 a 480 K. (b) Intensidade de PL para as transições do Sm^{3+} com centros em 564, 600, 645 e 710 nm.



Observa-se que o comportamento das intensidades dessas quatro bandas é altamente correlacionado ao longo da variação de temperatura, ou seja, apresentam tendência de supressão similar. Consequentemente, ao se calcular a razão entre essas intensidades, obtêm-se valores praticamente constantes, o que limita a sensibilidade deste sistema para aplicações em termometria óptica baseada em razão de intensidades. Isso ocorre porque a dependência térmica relativa entre as diferentes transições de emissão do Sm^{3+} não é suficientemente distinta para fornecer um sinal diferencial significativo ao longo da faixa de temperatura analisada.

As demais amostras da série SBCSm x Nb exibem um comportamento de PL análogo ao observado para a amostra SBCSm0Nb. A evolução da intensidade dos picos monitorados não apresenta variações relativas significativas entre as transições do Sm^{3+} ao longo da faixa de temperatura estudada. Consequentemente, não há indícios de sensibilidade térmica suficiente que justifiquem uma análise mais aprofundada para esta série. A Figura 4.41 consolida esse resultado, apresentando a evolução da intensidade de fotoluminescência dos picos monitorados, os quais mantêm entre si uma razão aproximadamente constante ao longo da variação térmica, confirmando o comportamento uniforme de supressão da emissão.

Figura 4.41: Intensidade de PL para as transições do Sm^{3+} com centros em 564, 600, 645 e 710 nm para as amostras da série SBCSm_xNb .

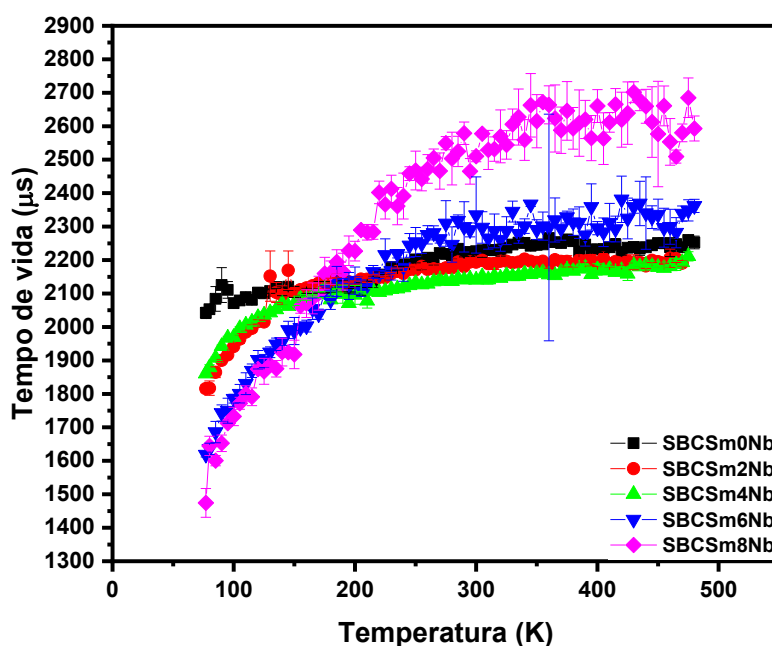


4.6.5. Tempo de vida

A série de amostras SBCSm_xNb , com $x = 0, 2, 4, 6$ e 8% em peso de Nb, foi investigada utilizando uma fonte de excitação a laser sintonizada em 405 nm com potência de 210 mW. A análise da fotoluminescência resolvida no tempo para a amostra SBCSm0Nb revelou um tempo de vida médio em torno de 2200 μs , com um discreto aumento em função da temperatura, conforme mostrado na Figura 4.42.

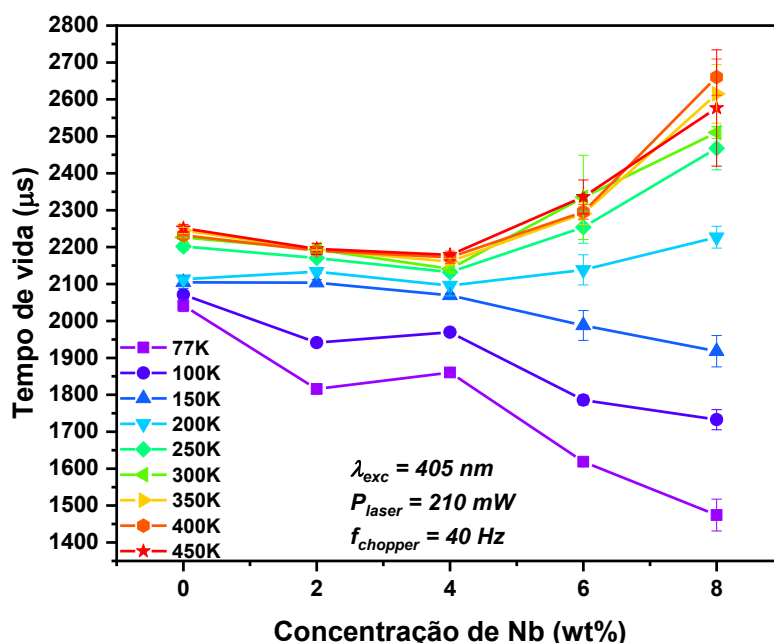
Com o aumento da concentração de Nb, observou-se uma redução no tempo de vida nas baixas temperaturas, sugerindo que o dopante afeta a dinâmica de relaxação não-radiativa nessas condições. No entanto, todas as amostras apresentaram uma tendência geral de aumento no tempo de vida com o acréscimo da temperatura. A amostra contendo 8% em peso de Nb apresentou o comportamento mais pronunciado, com crescimento acentuado no tempo de vida, com uma variação de $\sim 1000 \mu\text{s}$ de variação até aproximadamente 350 K, a partir de onde este parâmetro permanece praticamente constante, sugerindo estabilização dos processos envolvidos.

Figura 4.42: Tempo de vida em função da temperatura para a série SBCSmxNb onde $x = 0, 2, 4, 6$ e 8% de peso de Nb. As barras representam o desvio padrão em cada uma das medidas.



A Figura 4.43 resume a evolução do tempo de vida em função da concentração de Nb para diferentes temperaturas. Observa-se que o comportamento do tempo de vida é significativamente dependente da temperatura. Em 200 K, os valores se mantêm praticamente constantes para toda a série. Já em temperaturas inferiores a 200 K, há uma tendência de decréscimo do tempo de vida à medida que a concentração de Nb aumenta. Em contrapartida, para temperaturas superiores a 200 K, observa-se uma tendência inversa, ou seja, o tempo de vida aumenta com o aumento da concentração de Nb.

Figura 4.43: Tempo de vida em função da concentração de Nb para as amostras dopadas com íons de Sm para algumas temperaturas.



A amplitude de variação do tempo de vida em função da concentração de Nb, conforme observado na Figura 4.43, revela que o aumento da concentração deste dopante induz uma maior sensibilidade térmica do sistema. Em outras palavras, concentrações mais elevadas de Nb promovem uma variação mais acentuada no tempo de vida experimental com a temperatura, indicando que o ambiente local dos emissores é mais afetado por efeitos térmicos em presença de maiores teores de Nb. Este comportamento pode estar associado à modificação da rede vítrea promovida pelo Nb, influenciando mecanismos de relaxação não-radiativa mediados por fônons e, conseqüentemente, a eficiência da luminescência.

4.6.6. Conclusão parcial

Os dados de DRX não são reveladores quanto aos tipos de estrutura que estão presente nas amostras, pois picos característicos das fases não ficaram evidente nos dados apresentados.

As informações estruturais possíveis de serem obtidas por espectroscopia Raman não puderam ser analisados devido a sobreposição dos modos Raman pela PL do íon de Sm^{3+} , não há maneira adequada para separar estes dois sinais de forma confiável.

Os espectros de PL mostram uma supressão da intensidade da emissão tanto da perovskita de CsPbI₃ quanto do íon Sm³⁺. Adotando como parâmetro a posição do pico de máxima intensidade de PL do íon, podemos perceber que a queda das quatro transições observadas tem o mesmo comportamento, apesar de ainda sofrerem uma leve distorção devido a banda larga oriunda dos decaimentos da perovskita.

Já os dados de tempo de vida para o íon de Sm³⁺ mostram um comportamento característico com o aumento de temperatura, que é o aumento do tempo de vida e a estabilidade. Entretanto um comportamento peculiar aparece com o aumento da concentração de Nb. O aumento da concentração de Nb no sistema faz com que o tempo de vida é reduzido em baixas temperaturas e o tempo de vida é aumentado em altas temperaturas. Sendo assim o aumento da concentração de Nb induz um aumento amplitude da faixa de tempo de vida destas amostras.

4.7. Série SBCHoxNb

A série de amostras SBCHoxNb é composta pela matriz vítrea borossilicato contendo nanocristais de perovskita CsPbI_3 , dopada com diferentes concentrações de Nb sendo fixa a concentração de 1% em peso de Ho^{3+} .

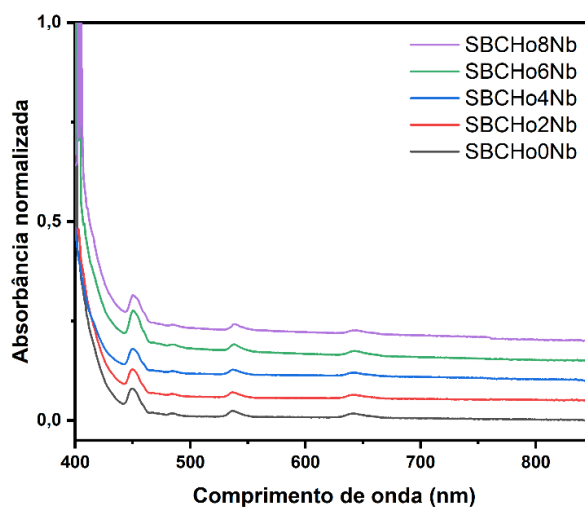
A caracterização das amostras foi realizada por meio de um conjunto de técnicas complementares, incluindo absorção óptica, difração de raios X (DRX), fotoluminescência estacionária, tempo de vida e fotoluminescência resolvida no tempo.

4.7.1. Absorção óptica

O íon de Ho^{3+} exibe bandas de absorção nos comprimentos de onda na região do visível de 417, 451, 468, 473, 485, 537 e 641 nm as quais correspondem, respectivamente, às transições eletrônicas a partir do nível fundamental $^5\text{I}_8$ para os estados excitados $^3\text{H}_5$, $^5\text{G}_6$, $^5\text{F}_1$, $^5\text{F}_2$, $^5\text{F}_3$, $^5\text{F}_4+^5\text{S}_2$ e $^5\text{F}_5$ ¹⁵⁶. Existem transições na região ultravioleta e no infravermelho, mas devido a faixa espectral coletada.

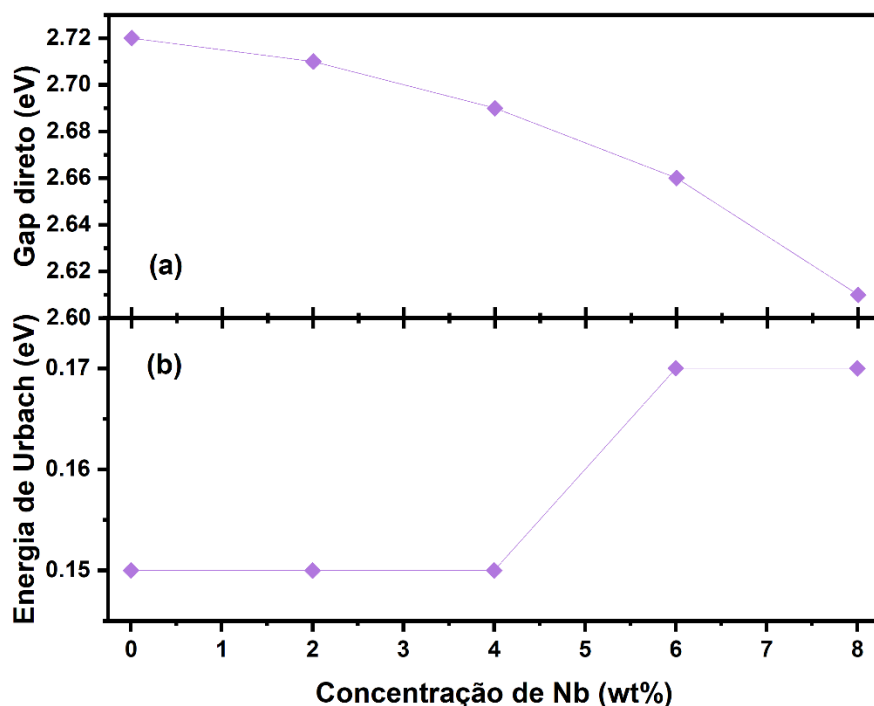
A Figura 4.44 mostra os espectros de absorção das amostras da série SBCHoxNb com picos característicos de amostras com Ho^{3+} . Tomando apenas com referência, a intensidade de absorbância relativa à transição $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6$ é praticamente a mesma em todos os espectros mostrando que a concentração de Ho^{3+} é a mesma em todas as amostras.

Figura 4.44: Absorbância para as amostras da série SBCHoxNb. Os espectros apresentados possuem um deslocamento vertical para facilitar a comparação das bordas de absorção.



Diferentemente dos outros espectros de absorção estudados, a série SBCHoxNb tem uma qualidade transmitiva melhor. O que permite uma análise com menor flutuação nos resultados. Quando calculada a energia de transição direta do *bandgap* para a série SBCHoxNb, visto na Figura 4.45(a), é observado uma tendencia de decréscimo na energia, mas quando analisada, a redução é de 5%, logo é difícil de afirmar uma tendência de decréscimo, mas há um indicativo de redução no valor do *bandgap*.

Figura 4.45: Comportamento da energia de (a) transição direta e (b) energia de Urbach para a série PBCHoxNb.

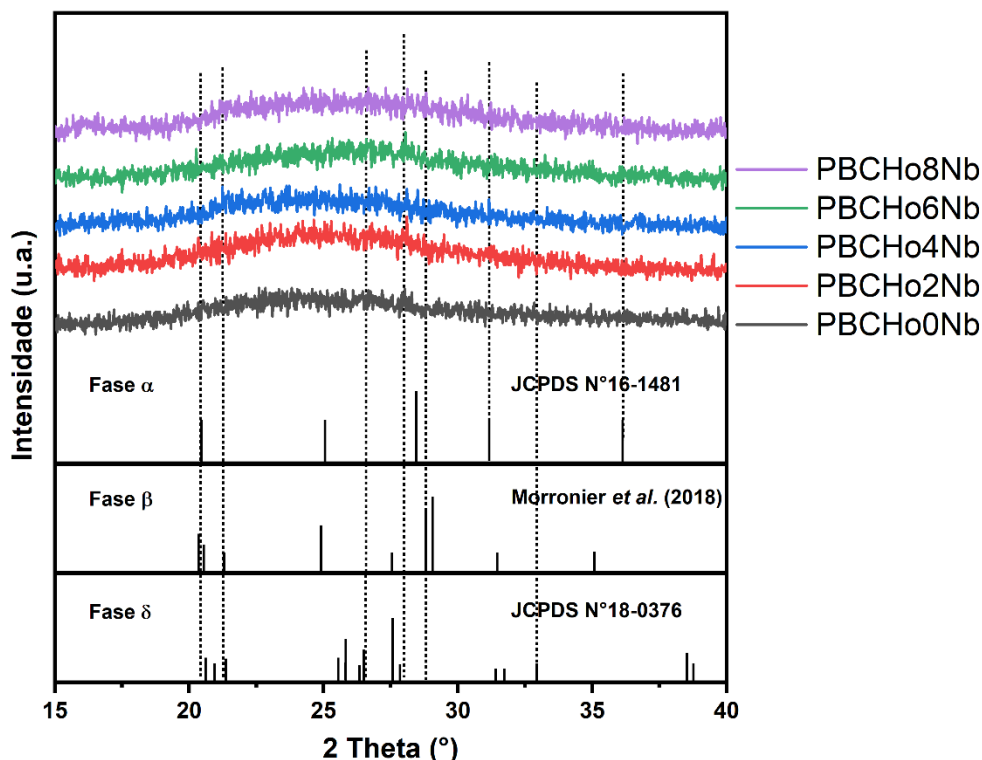


Quando observada a evolução dos valores da energia de Urbach na Figura 4.45(b) mostram uma tendência de estabilidade no valor, logo não é possível afirmar nenhuma tendência de evolução com o aumento da concentração de Nb.

4.7.2. Difração de raios X

A Figura 4.46 mostra um padrão de difração de raios X similar a que foi observado nas amostras com Sm^{3+} a qual não apresenta picos característicos das fases cristalinas, com uma exceção do pico em $28,0^\circ$ o qual está associado com a fase δ .

Figura 4.46: Padrão de difração de raios X para as amostras da série SBCHoxNb. Para comparação, de cima para baixo é apresentado o padrão das fases estruturais α (JCPDS N°16-1481), β (Morrionier *et al.*) e δ (JCPDS N°18-0376).



Os dados aqui apresentados não possuem resolução para demonstrar a coexistência de fases cristalinas distintas.

4.7.3. Espectroscopia Raman

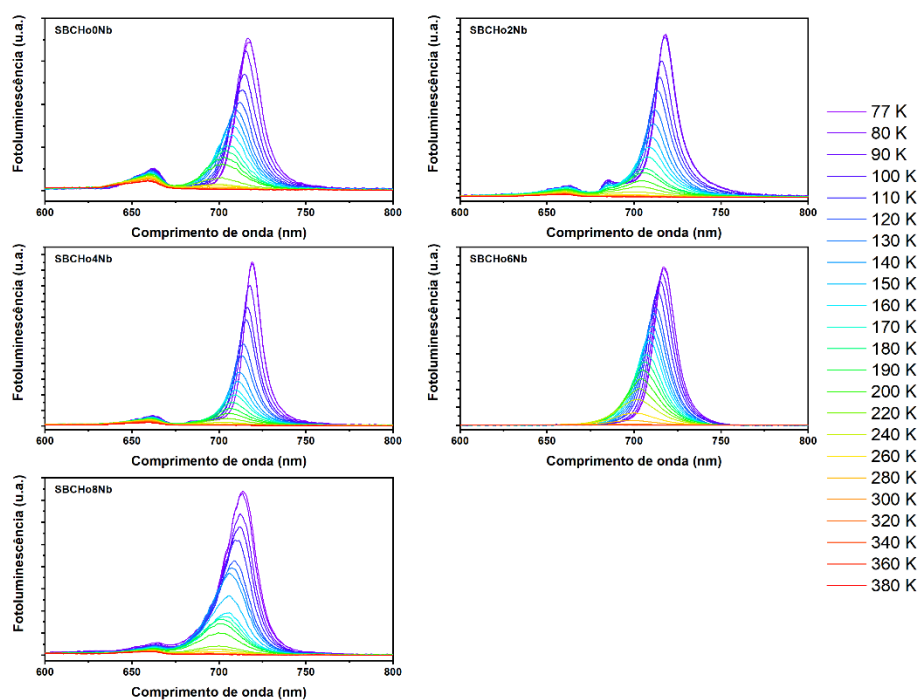
Para esta série de amostras, também não foi possível realizar a análise espectroscópica por Raman devido a uma limitação técnica relacionada à intensidade de luminescência do TR^{3+} . Dada essa limitação, os dados de espectroscopia Raman para essa série não serão discutidos neste trabalho.

4.7.4. Fotoluminescência

O íon Ho^{3+} é bastante utilizado como íon receptor de fótons em sistemas dopados com íons de érbio (Er^{3+}) ou itérbio (Yb^{3+}), especialmente em processos de conversão ascendente (*upconversion*). Esse íon apresenta diversos decaimentos radiativos com emissão na região do visível, conforme ilustrado na Figura 1.4.

A Figura 4.47 apresenta o espectro de PL da série SBCHoNb excitado em 532 nm, no qual são observadas duas bandas centradas em aproximadamente 660 nm e 720 nm. Tais bandas não correspondem a transições eletrônicas do íon Ho^{3+} , sendo atribuídas, portanto, à emissão característica das perovskitas. Como previamente discutido, essas emissões estão associadas às fases estruturais α e δ da CsPbI_3 .

Figura 4.47: Espectro de fotoluminescência para as amostras SBCHoNb com $x = (0, 2, 4, 6 \text{ e } 8)$ usando fonte de excitação de 532 nm, com temperaturas variando de 77 a 380 K na faixa de comprimentos de onda de 600 a 800 nm.



É possível notar um pico de baixa intensidade centrado em ~ 685 nm em que esta transição é característica da transição $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ do íon de Ho^{3+} para a amostra SBCHo2Nb, mas pela baixa intensidade não fica nítido nas demais amostras da série.

É evidente que a adição de Nb altera o perfil espectral, observa-se a supressão da banda em ~ 660 nm com o aumento da concentração de Nb. No entanto, para a amostra com a maior concentração de Nb (8% em peso), essa banda reaparece.

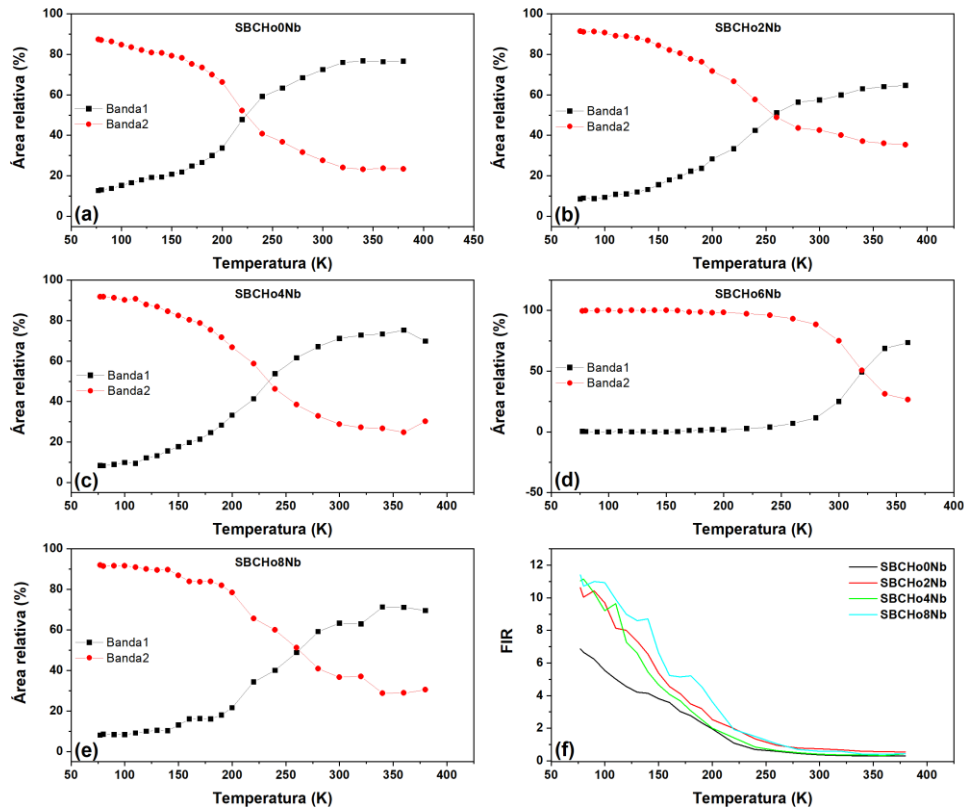
Um comportamento particularmente interessante, e que merece análise mais aprofundada, refere-se à supressão térmica das duas bandas observadas no espectro de fotoluminescência. Com o aumento da temperatura, ambas as bandas sofrem uma diminuição em sua intensidade, porém a banda associada à transição de menor energia (maior comprimento de onda) é suprimida de forma significativamente mais acentuada. Esse comportamento

diferencial sugere a possibilidade de se explorar o sistema em aplicações de termometria óptica baseada em razão de intensidades, uma vez que a sensibilidade térmica entre essas duas emissões pode ser quantificada de forma robusta.

Com esse intuito, procedeu-se à análise da área integrada de duas regiões espectrais distintas: 625–675 nm, correspondente à banda mais energética (menor comprimento de onda), e 675–775 nm, englobando a banda menos energética. A razão entre essas áreas foi então calculada para diferentes temperaturas, de modo a avaliar a sensibilidade térmica do sistema.

Os resultados obtidos são apresentados nas Figura 4.48(a–e), nas quais se observa a evolução da área relativa entre as duas bandas ao longo da faixa de temperatura estudada.

Figura 4.48: Área relativa das duas bandas centradas em 660 (Banda 1) e 720 nm (Banda 2) par as amostras (a) SBCHo0Nb, (b) SBCHo2Nb, (c) SBCHo4Nb, (d) SBCHo6Nb e (e) SBCHo8Nb. (f) FIR para as amostras da série com exceção de SBCHo6Nb.



Neste ponto, destaca-se um comportamento observado para a amostra SBCHo6Nb, cuja intensidade da banda centrada em ~660 nm é praticamente nula durante toda a faixa de temperatura estudada na escala observada, como ilustrado na Figura 4.47. A inversão da intensidade das bandas visto na Figura 4.48(d) se deve ao fato da banda em ~720 nm também

ser suprimida mais rapidamente com a temperatura, logo em certo ponto há uma inversão destas bandas.

Um parâmetro relevante para avaliação de sistemas candidatos à termometria óptica baseada em razão de intensidades é a FIR (*Fluorescence Intensity Ratio*), apresentada na Figura 4.48(f). Em uma primeira aproximação, uma maior amplitude nos valores de FIR indicam maior sensibilidade à variação de temperatura, o que se traduz em uma maior capacidade de distinguir pequenas variações térmicas no sistema analisado.

No entanto, é importante ressaltar que o FIR, embora informativo, não é o único parâmetro determinante na avaliação da eficiência de um sensor óptico térmico, logo outras caracterizações são necessárias para validar um material com um bom termômetro óptico.

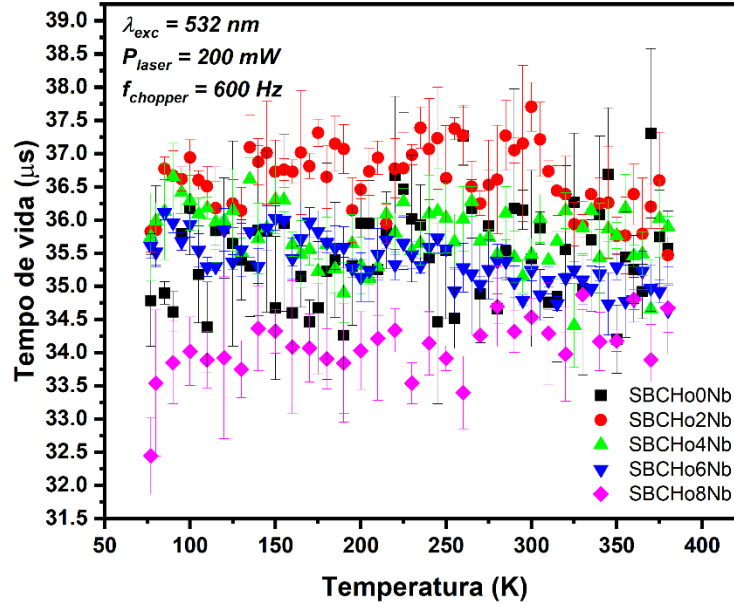
4.7.5. Tempo de vida

A série de amostras SBCHoxNb, com $x = 0, 2, 4, 6$ e 8% em peso de Nb, foi investigada utilizando uma fonte de excitação sintonizada em 532 nm, com potência de 200 mW.

A Figura 4.49 revela resultados experimentais em que os valores de tempo de vida obtidos para todas as amostras desta série são bastante próximos, situando-se em torno de 35 μs . Dentro da faixa de temperatura investigada, não foi observada nenhuma tendência clara de variação com a temperatura, sugerindo estabilidade do processo de decaimento radiativo sob essas condições.

De acordo com a literatura, o tempo de vida experimental do íon Ho^{3+} pode variar significativamente, com valores reportados entre 32 μs e 1766 μs para diferentes sistemas hospedeiros e configurações de excitação¹⁵⁷. Dessa forma, o valor obtido neste trabalho, como esperado é inconclusivo, pois está próximo do tempo característico de corte do *chopper* é próximo de 30 μs , além disso a baixa intensidade do sinal é difícil ou inviabiliza a análise, como pode ser visto na Figura 4.49.

Figura 4.49: Tempo de vida em função da temperatura para a série SBCHo_xNb onde x = 0%, 2%, 4%, 6% e 8% em peso de Nb. As barras representam o desvio padrão em cada uma das medidas.



4.7.6. Conclusão parcial

Este talvez seja o conjunto de amostras com menor quantidade de dados analisáveis. Os dados de DRX e Raman não apresentam informações que deem para extrair dados de caracterização óptica. Os dados de TV também não são conclusivos devido à baixa intensidade de sinal para o íon de Ho^{3+} .

Entretanto os dados de PL, mostram o conjunto como potencial aplicação para termometria óptica devido as bandas de PL associados a emissão das perovskitas. Na versão final deste manuscrito teremos uma análise de termometria óptica para uma das amostras deste conjunto.

4.8. Aplicação termométrica

Durante o processo de análise dos espectros de PL das amostras nas séries estudadas neste trabalho a variação do FIR foi analisada, bem como determinada a sensibilidade relativa. Entretanto, dentro da faixa espectral analisada utilizando um espectrômetro portátil com detector de Si, não foi possível encontrar nenhum bom candidato devido a parâmetros termométricos pouco interessantes. Devido a ampla pesquisa conduzida, aqui serão apresentados os dados termométricos para a amostra em matriz SNAB dopada com CsPbI_3 e codopada com Er^{3+} com 1 e 2 de concentração em peso percentual, amostras com alguns dados já publicados⁸⁸ e os resultados que serão mostrados abaixo já estão em processo de escrita para publicação.

4.8.1. Aparato experimental

Os espectros de fotoluminescência utilizados nesta análise foram adquiridos por meio de um monocromador equipado com uma grade de difração de 600 linhas por milímetro, acoplado a um fotodetector de InGaAs. Essa configuração experimental possibilitou a coleta de espectros de PL na faixa espectral compreendida entre 600 e 1700 nm com resolução de 3 nm, abrangendo tanto a região do visível quanto do infravermelho próximo, permitindo, assim, a análise simultânea da emissão da perovskita e dos íons TR^{3+} dopantes.

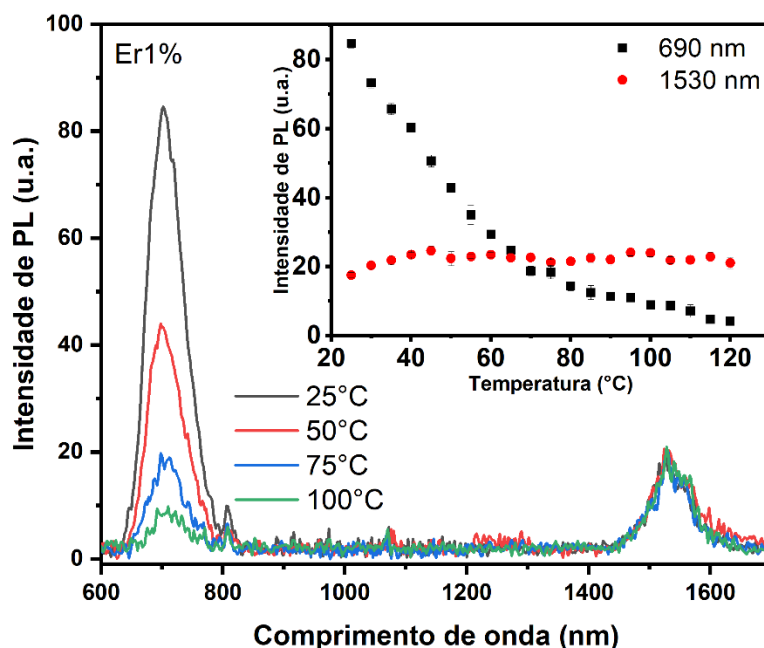
Para o controle da temperatura, utilizou-se um forno resistivo, cuja faixa operacional varia desde a temperatura ambiente até aproximadamente 500 °C, possibilitando a investigação da evolução térmica dos espectros de PL.

4.8.2. Fotoluminescência em função da temperatura

A primeira análise a ser feita é a coleta dos espectros de PL em função da temperatura. Este dado será crucial para avaliar se há alguma propriedade de termometria óptica. Para avaliar a possibilidade destas propriedades, os espectros de PL em 25, 50, 75 e 100 °C foram feitos para a amostra codopada com 1 e 2% de peso de Er^{3+} .

A Figura 4.50 mostra os espectros de PL evoluindo com a temperatura onde pode ser observado uma supressão da intensidade do pico em 690 nm de PL da perovskita de CsPbI_3 com o aumento de temperatura e a estabilidade da intensidade do pico em 1530 nm relativo à emissão do Er^{3+} .

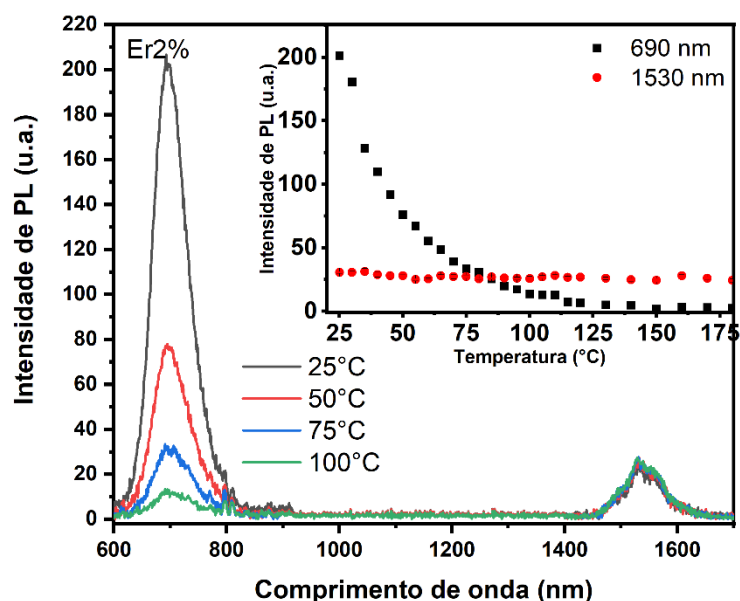
Figura 4.50: Espectro de PL em função da temperatura para a amostra com 1% de Er^{3+} . O *inset* mostra a intensidade de PL para os comprimentos de onda de 690 e 1530 nm.



O *inset* da Figura 4.50 apresenta a evolução da intensidade desses picos a partir de 10 medidas realizadas em intervalos de 5 °C, utilizadas para determinar o valor médio da intensidade. Observa-se uma tendência de supressão da PL associada à perovskita, enquanto o sinal referente ao Er^{3+} permanece praticamente estável ao longo da variação de temperatura.

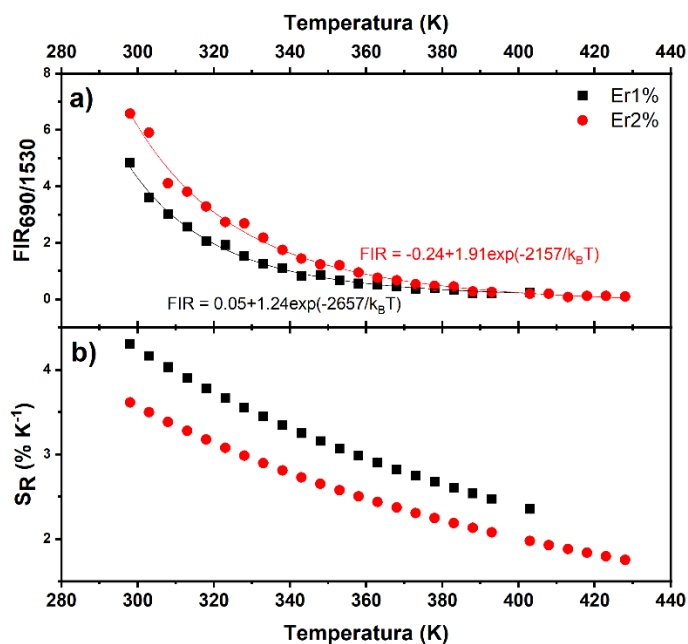
O mesmo comportamento foi observado para a amostra com 2% em peso de Er^{3+} como mostrado na Figura 4.51.

Figura 4.51: Espectro de PL em função da temperatura para a amostra com 2% de Er^{3+} . O *inset* mostra a intensidade de PL para os comprimentos de onda de 690 e 1530 nm.



De posse da intensidade destes picos, podemos fazer uma razão entre estes e determinar o FIR e o resultado desta razão pode ser visto na Figura 4.52(a).

Figura 4.52: (a) Espectro de PL em função da temperatura para a amostra com Er^{3+} . O *inset* mostra a intensidade de PL para os comprimentos de onda de 690 e 1530 nm.



A curva obtida pode ser ajustada com auxílio da distribuição de Boltzmann expresso por:

$$FIR = y_0 + Ae^{(\Delta E/K_B T)} \quad (4.5)$$

onde y_0 é a constante que translada a curva verticalmente, A é uma constante de proporcionalidade e ΔE é a diferença de energia entre os níveis utilizados no FIR.

Aplicando a Equação(4.5) para o ajuste dos dados experimentais na Figura 4.52(a), obtemos uma GAP de 2657 cm^{-1} e 2157 cm^{-1} para as amostras com 1 e 2 de peso percentual de Er^{3+} . Quanto maior é a energia de energia entre os níveis, maior tende a ser a sensibilidade relativa. Este é um parâmetro importante, pois quanto maior é a sensibilidade relativa, maior é a capacidade de distinção da variação do sinal sendo assim, mais preciso será. A sensibilidade relativa (S_R) é expressa por ¹⁴³:

$$S_R = \Delta E / K_B T^2 \quad (4.6)$$

e os valores de S_R estão apresentados para as duas amostras estudadas na Figura 4.52(b).

Com um valor máximo de $4,3 \text{ \% K}^{-1}$ em temperatura ambiente, o percentual parece pequeno, mas quando comparado com sensibilidades relativas de outros materiais estudados para termometria óptica, como visto na Tabela 4.2, verificamos um valor relativamente grande e interessante quando comparado. O trabalho que reporta a amostra $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}:1\%\text{Cr},10\%\text{Nd}$ ¹⁵⁸ é de um grupo de materiais que são denominados de termômetros ópticos de nova geração, ou seja, o valor de S_R obtido na presente pesquisa se mostra bastante promissor.

Tabela 4.2: Sensibilidade relativa máxima para termômetros ópticos em matrizes vítreas.

Termômetro	$S_{R\text{max}} (\% \text{ K}^{-1})$	Ref.
$\text{YF}_3+\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Er},\text{Yb GC}$	0.25 (514 K)	159
$\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}:1\%\text{Cr},10\%\text{Nd}$	4.89 (323 K)	158
$\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.2\text{Er}^{3+},0.07\text{Yb}^{3+}$	1.29 (293 K)	160
$\text{CaGdAl}_3\text{O}_7: 5 \text{ \%Er}^{3+},35\%\text{Yb}^{3+},1.5\%\text{Lu}^{3+}$	0.917 (303 K)	161
$\text{La}_4\text{GeO}_8:\text{Er},\text{Yb phosphors}$	1.293 (313 K)	162
$\text{CsPbI}_3:\text{Tb}$	1.78 (380 K)	163
$\text{CsPbI}_3:1\text{Er}$	4.30 (300 K)	Este trabalho
$\text{CsPbI}_3:2\text{Er}$	3.61 (300 K)	Este trabalho

De posse dos espectros de PL em função da temperatura e com uma boa sensibilidade relativa, outras análises se tornam fundamentais para validar a aplicabilidade do material estudado como um termômetro óptico.

4.8.3. Avaliando um termômetro

Uma característica interessante para qualquer equipamento de medida é que ele seja auto referenciável, ou seja, o valor por ele obtido seja o valor absoluto da grandeza a ser medida e que não dependa de um segundo dispositivo para que seu valor possa ser comparável. Quando um termômetro possui esta característica ele é conhecido como um termômetro primário^{143,164}.

Podemos determinar se um termômetro é primário ou não se utilizarmos a equação¹⁶⁵:

$$T = \left(1/T_0 - K_B/\Delta E \ln \left(FIR/FIR_0 \right) \right)^{-1} \quad (4.7)$$

onde FIR_0 é a razão da intensidade de fluorescência definido no limite de baixa potência. Para determinar este valor, mede-se a intensidade de luminescência em função da potência de excitação e, em seguida, realiza-se o ajuste experimental dos pontos. A intersecção da curva ajustada com o eixo das ordenadas corresponde à intensidade de luminescência em baixa potência. Como ilustração, a Figura 4.53 e Figura 4.54 apresentam as intensidades de PL em função da potência, os respectivos ajustes lineares e os valores de FIR_0 obtidos para as amostras com 1% e 2% em peso de Er^{3+} , respectivamente.

Figura 4.53: Intensidade de PL em função da temperatura para a amostra com 1% de Er^{3+} em peso percentual para os comprimentos de onda de 690 e 1530 nm. O resultado do ajuste linear e o valor de FIR_0 são colocados.

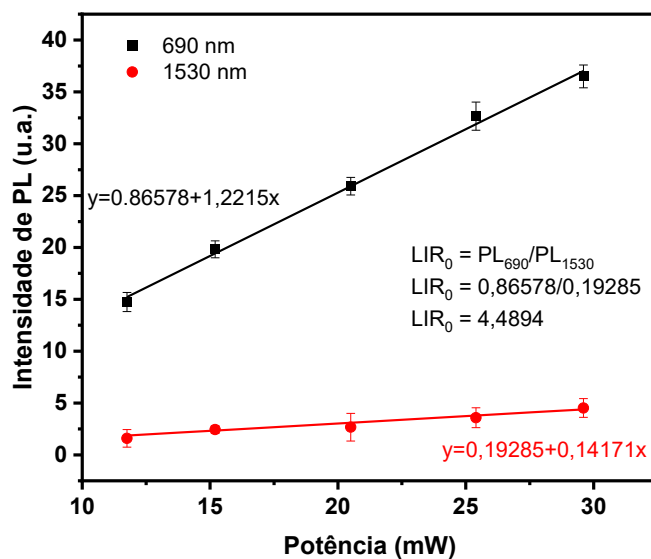
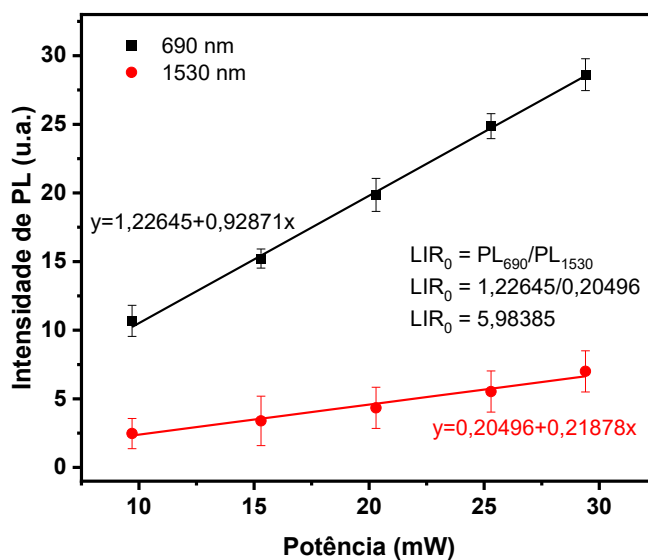
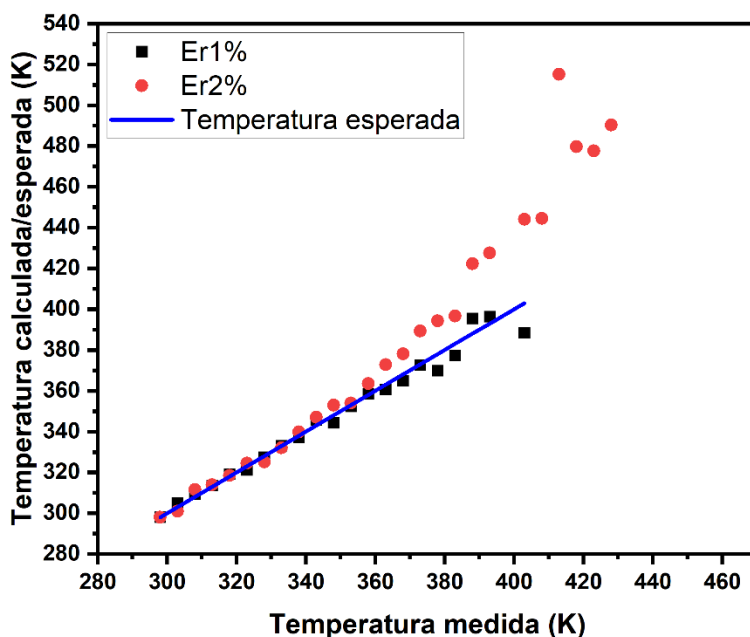


Figura 4.54: Intensidade de PL em função da temperatura para a amostra com 2% de Er^{3+} em peso percentual para os comprimentos de onda de 690 e 1530 nm. O resultado do ajuste linear e o valor de FIR_0 são colocados.



De posse dos valores de FIR_0 , é possível aplicar a Equação (4.7) e determinar a temperatura absoluta para cada uma das amostras estudadas, como visto na Figura 4.55.

Figura 4.55: Temperatura medida em função da temperatura calculada. A linha azul representa a linha ideal enquanto os pontos preto e vermelho representam a temperatura calculada para as amostras de 1 e 2% de Er^{3+} respectivamente.

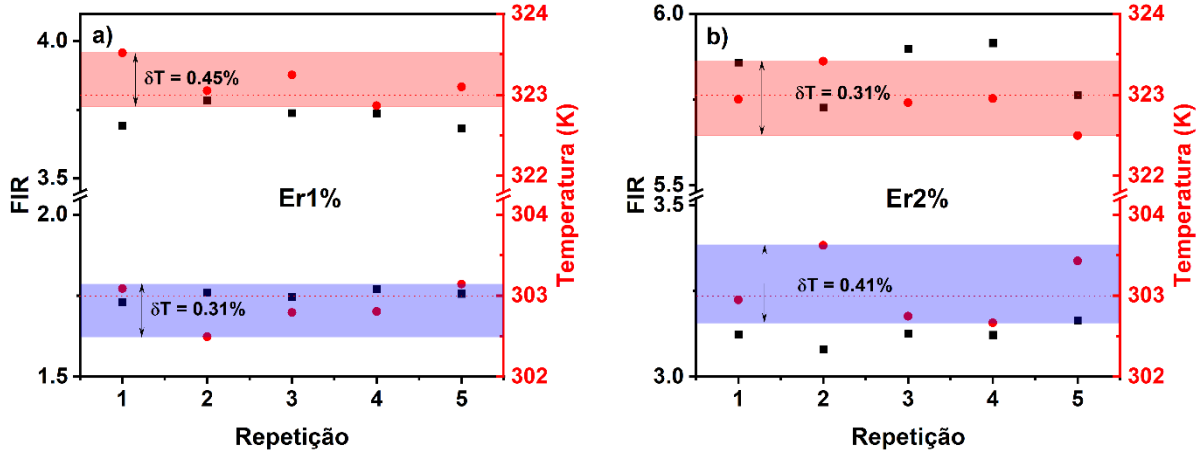


Como visto na Figura 4.55, ambos os termômetros são primários e para uma temperatura de até 360 K, possuem uma boa acurácia, se tornando assim candidatos interessantes para aplicações termométricas.

Para que um sistema qualquer possa ser considerado um bom termômetro, é necessário que o termômetro tenha repetibilidade, ou seja, tenha a capacidade de indicar a mesma temperatura para a mesma condição. Fazer um teste de repetibilidade é importante para validar a precisão do dispositivo em suas medidas.

O teste de repetibilidade consiste em escolher duas temperaturas e fazer medidas da propriedade escolhida, neste caso o FIR, alternando entre as duas medidas. Na Figura 4.56 foram feitas 5 medidas em 303 e 323 K e os valores de FIR são representados com os quadrados pretos e os círculos vermelhos representam a temperatura calculada.

Figura 4.56: Teste de repetibilidade bem com a determinação da incerteza na temperatura δT para as amostras com (a) 1 e (b) 2 de peso percentual de Er^{3+} .



Determinar a incerteza da temperatura δT é possível graças a relação:

$$\delta T(T) = 1/S_R(T) \left(\frac{\delta FIR(T)}{FIR(T)} \right) \quad (4.8)$$

onde $\delta FIR(T)$ é o desvio padrão dos valores de FIR para a temperatura medida. Para amostra com 1% de Er^{3+} , a temperatura de 303 K a incerteza na temperatura é de 0,45% enquanto para a amostra de 2% de Er^{3+} é de 0,31%, como visto na Figura 4.56. Já para a temperatura de 323 K a incerteza na temperatura é de 0,31% enquanto para a amostra de 2% de Er^{3+} é de 0,41%.

Neste contexto, é determinada a taxa de reprodutibilidade dos termômetros ficam em 99,55 % e 99,59 % respectivamente para as amostras com 1 e 2 de peso percentual de Er^{3+} .

4.8.4. Conclusão parcial

As amostras com 1 e 2 de peso percentual de Er^{3+} são candidatos promissores a termômetros ópticos, pois se caracterizam como termômetros primários, ou seja, medem temperatura sem a necessidade de um elemento para comparação, apresentam uma sensibilidade relativa alta em comparação com materiais similares, bem como uma taxa de reprodutibilidade acima de 99,5%.

CAPÍTULO V

5. Conclusões

Neste trabalho foram estudadas propriedades estruturais e ópticas das perovskitas de CsPbI_3 em matriz vítrea de borossilicato dopada com Nb e codopada com íons de terra-rara (Er^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} e Ho^{3+}) com a finalidade de compreender como a dopagem com íons TR^{3+} afeta a estrutura cristalina da perovskita, bem como avaliar de que forma as modificações induzidas pelo Nb na matriz vítrea influenciam as propriedades ópticas e estruturais do sistema.

No contexto dessa investigação, os resultados estruturais obtidos com os dados de difração de raios X mostram a coexistência de diferentes fases cristalinas apenas para as amostras que não possuem TR^{3+} . Quando a amostra é dopada com Er^{3+} e feito o recozimento, observou-se uma tendência a aumentar a formação da fase α à medida que o tempo de recozimento aumenta. Como já foi citado, os TR^{3+} podem fazer parte da formação do octaedro das perovskitas, sendo assim, por possuírem diferentes tamanhos e admitindo que potencialmente eles façam parte da estrutura, poderíamos verificar tal substituição pelo deslocamento dos picos de difração para posições angulares de 2θ maiores para íons menores. No entanto, tal variação não foi claramente observada neste trabalho, o que reforça a necessidade de métodos complementares para confirmação dessa hipótese estrutural.

A espectroscopia Raman mostra modos vibracionais compatíveis com a matriz SNAB já reportada em outros trabalhos. A adição de Nb a matriz mostrou a formação de Nb_2O_5 bem Nb ligado as cadeias da matriz vítrea, sinal da incorporação deste óxido modificador a estrutura. A adição de Nd^{3+} mostra que não há alteração estrutural na matriz, ou seja, não faz parte da estrutura do vidro, como por exemplo o Nb se tornou. Com as limitações impostas pelo aparato experimental disponível, não foi possível visualizar os modos oriundos da perovskita, logo não foi possível inferir nada sobre os modos vibracionais da perovskita. Tal informação seria de interessante para verificar se todos os TR^{3+} estão sendo incorporados na estrutura da perovskita.

Os dados de absorção mostram que as amostras dopadas com Nb não tiveram grande alteração na energia do *bandgap* e nem geração de defeitos estruturais significativos, mas há a exceção para as amostras dopadas com Er^{3+} cujo aumento da concentração de Nb diminuiu a energia do *bandgap* e aumenta a energia de Urbach que indica o aumento em defeitos estruturais e perda de simetria estrutural e com isso o estreitamento do *bandgap* devidos ao surgimento de níveis intermediários. Quanto às bandas de absorção associadas aos TR^{3+} ficam aparentes dos espectros com exceção do Sm^{3+} cujo sua absorção é menos intensa o que realmente dificulta a visualização das bandas. Tal limitação poderia ser superada com o aumento da concentração do dopante no processo de síntese, o que, no entanto, não constituiu o foco desta etapa da pesquisa.

Os espectros de fotoluminescência obtidos nas diferentes faixas de temperatura permitiram o monitoramento das bandas de emissão da perovskita de CsPbI_3 , bem como, em alguns casos, das bandas características de emissão de íons TR^{3+} que apresentam luminescência nas regiões do visível e do infravermelho próximo, como observado para os íons Nd^{3+} , Sm^{3+} e Ho^{3+} . Nas amostras livres de TR^{3+} com concentração de até 6% em peso de Nb mostram uma banda relativamente bem definida com máximo centrado próximo de 720 nm (1,72 eV) a 77 K. Com o aumento da temperatura, a banda se desloca para próximo de 700 nm (1,78 eV), além de apresentar alargamento e posterior supressão, evidenciando os efeitos térmicos sobre os processos de recombinação radiativa. O posicionamento espectral da emissão e seu comportamento com a temperatura são consistentes com a formação da fase α da perovskita. O mesmo comportamento é observado para as bandas de emissão das perovskitas para todos os espectros de fotoluminescência para as amostras dopadas com os TR^{3+} estudados neste trabalho.

Os dados de tempo de vida para os íons de Nd^{3+} e Sm^{3+} mostram um comportamento típico de com o aumento da temperatura, no caso o aumento do tempo de vida experimental e posterior estabilização do valor dentro da faixa de temperaturas trabalhadas. Entretanto o aumento na concentração da dopagem com Nb para as amostras com Sm^{3+} mostraram um comportamento bastante peculiar, em altas concentrações de Nb o tempo de vida experimental é reduzido em baixas temperaturas enquanto este valor é aumentado para altas temperaturas, fazendo com que a janela de tempos de vida com a temperatura seja ampliada.

Previsão de trabalhos futuros

Uma tentativa simples, mas bastante efetiva é o estudo deste sistema fazendo um procedimento de tratamento térmico nas amostras. Como visto neste trabalho, o tratamento pode influenciar na formação de fases estruturais mais estáveis, no caso tendendo a fase α . Tal trabalho tem um potencial de otimizar o processo de crescimento e seleção de perovskitas com as características desejáveis para a aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

Uma proposta mais ambiciosa para trabalhos futuros consiste na integração do sistema estudado sobre substratos de silício, visando a investigação de propriedades elétricas e fotovoltaicas. Essa configuração permitiria a avaliação da compatibilidade entre os materiais vítreos dopados com perovskitas e plataformas semicondutoras amplamente utilizadas na indústria microeletrônica e fotovoltaica. Além disso, tal abordagem viabilizaria estudos aprofundados sobre mecanismos de transporte de carga, eficiência de conversão de energia e possíveis aplicações em dispositivos optoeletrônicos integrados.

APÊNDICE

Apêndice A

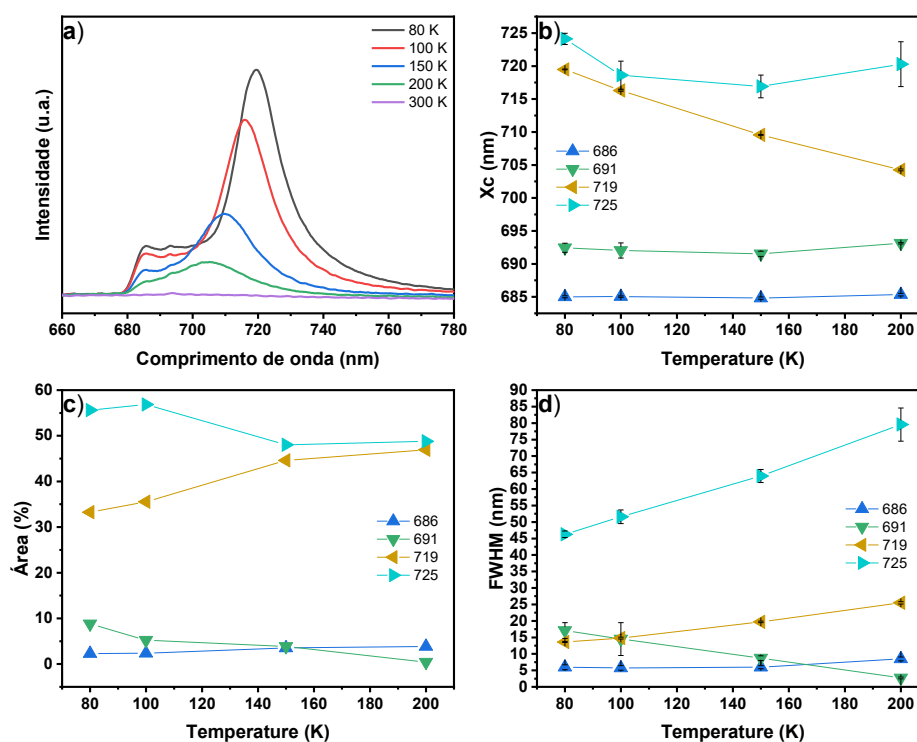
Deconvolução dos espectros de fotoluminescência

Estes dados não compõem o texto, pois não há mudança expressiva e que seja determinante para análises, mas fica neste apêndice para que possa ser vista a evolução dos dados obtidos pela deconvolução.

1 Série PBCxNb

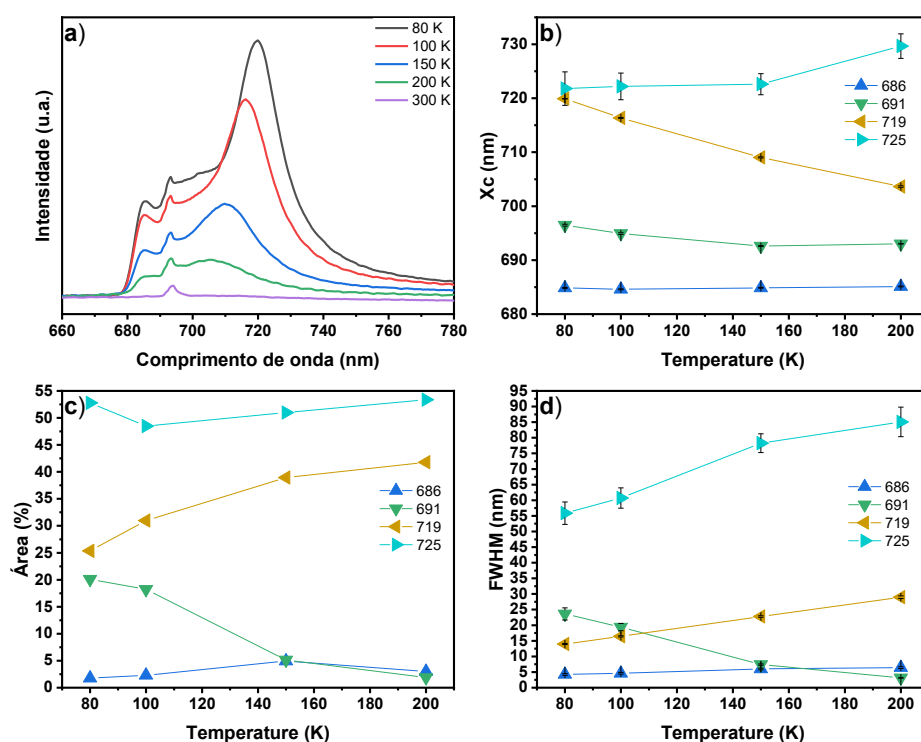
Os espectros de fotoluminescência para a amostra PBC2Nb podem ser vistos na Figura 0.1a). A posição do centro das bandas dispostos na Figura 0.1b) não mostram grande variação, mas há uma tendência de decréscimo para a banda 719, o que causa um *redshift* no pico do espectro. Os dados relacionados a área relativa, Figura 0.1c), também não apresentam grande variação, mas a banda 719 tem uma tendência de crescimento o que auxilia no *redshift* observado. Agora o FWHM mostra um alargamento com para as bandas mais intensas, 719 e 725, tendem a sofrer um alargamento com o aumento da temperatura.

Figura 0.1: a) Espectro de fotoluminescência para a amostra PBC2Nb. Da deconvolução destas curvas são extraídos os dados de b) posição central da gaussiana, c) área relativa da banda e d) largura à meia altura.



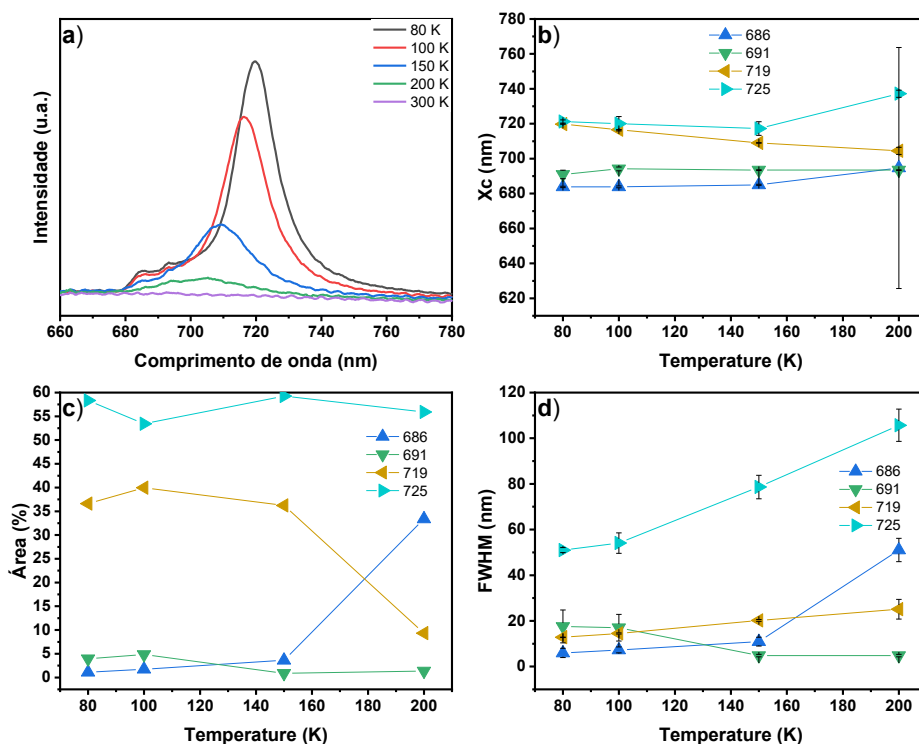
O comportamento dos parâmetros obtidos pela deconvolução para a amostra PBC4Nb, observado na Figura 0.2, apresentam comportamento muito semelhante os dados da amostra PBC2Nb na Figura 0.1. A maior diferença é observada da banda centrada em aproximadamente em 690 nm ser ligeiramente mais intensa quando comparado a banda centrada em 722 nm quando comparada a amostra PBC4Nb em relação a PBC2Nb.

Figura 0.2: a) Espectro de fotoluminescência para a amostra PBC4Nb. Da deconvolução destas curvas são extraídos os dados de b) posição central da gaussiana, c) área relativa da banda e d) largura à meia altura.



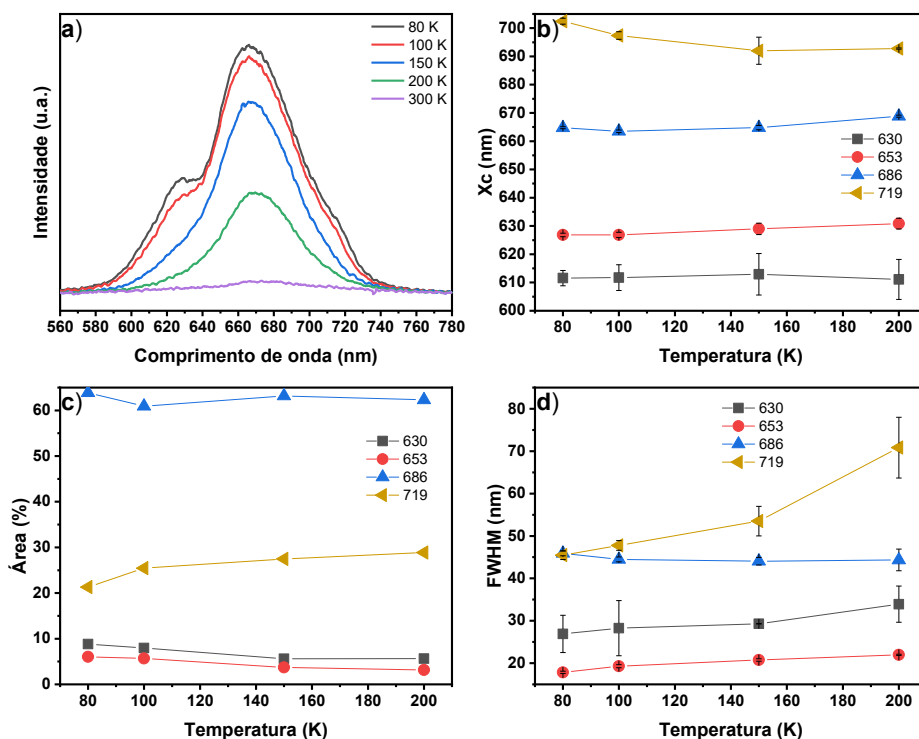
A Figura 0.3 mostra os espectros e dados vindos da deconvolução para a amostra PBC6Nb. Uma flutuação nos valores dos parâmetros obtidos na deconvolução ocorrem na temperatura de 200 K que podem ser verificados pelo aumento nas barras de erro e não é notada nenhuma variação grande nos parâmetros, mas o conjunto de dados favorece um *redshift* no espectro com o aumento da temperatura.

Figura 0.3: a) Espectro de fotoluminescência para a amostra PBC6Nb. Da deconvolução destas curvas são extraídos os dados de b) posição central da gaussiana, c) área relativa da banda e d) largura à meia altura.



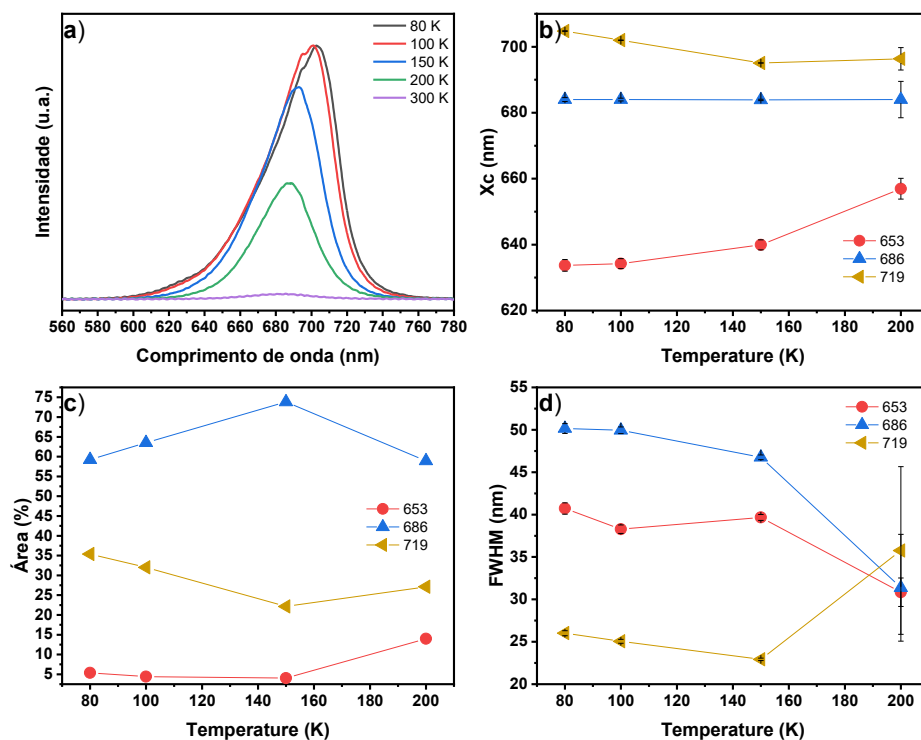
Os espectros de fotoluminescência da amostra PBC8Nb vistos na Figura 0.4a) se apresentam mais alargados e bandas centradas em comprimentos de onda menores foram usadas durante a deconvolução. Os valores de posição de centro de banda e área se mantêm praticamente constantes como vistos nas Figura 0.4b), c) e d) vemos apenas um alargamento na banda 719.

Figura 0.4: a) Espectro de fotoluminescência para a amostra PBC8Nb. Da deconvolução destas curvas são extraídos os dados de b) posição central da gaussiana, c) área relativa da banda e d) largura à meia altura.



A amostra com a maior concentração de Nb estudada no trabalho, PBC10Nb tem seus espectros de fotoluminescência apresentados na Figura 0.5a). Notamos um espectro mais largo, mas quando comparado com os espectros da amostra PBC8Nb, visto na Figura 0.4a), notamos que a ausência de um ombro localizado aproximadamente em 620 nm e o pico principal levemente deslocado para o vermelho.

Figura 0.5: a) Espectro de fotoluminescência para a amostra PBC10Nb. Da deconvolução destas curvas são extraídos os dados de b) posição central da gaussiana, c) área relativa da banda e d) largura à meia altura.



Apêndice B

Tabela de dados de espectroscopia Raman

O ajuste dos espectros de Raman das amostras na série PBCxNb estão sintetizados na Tabela 0.1. O ajuste seguiu o seguinte procedimento:

A amostra PBC0Nb foi ajustada com 12 gaussianas que ajustam o espectro da matriz SNAB. Para as amostras dopadas com Nb foram adicionados 5 picos devidos à adição de Nb em matrizes vítreas e que são conhecidos na literatura. Com os parâmetros da amostra PBC0Nb fixos foi feito o ajuste inicial das bandas de Nb. Posteriormente todos os parâmetros Raman foram variados dando origem aos dados apresentados na tabela abaixo.

Tabela 0.1: Resultados da deconvolução do espectro Raman para a série SBCxNb. Para facilitar a leitura da tabela em negrito são colocados o centro da banda.

PARÂMETRO RAMAN	PBC0Nb	PBC2Nb	PBC4Nb	PBC6Nb	PBC8Nb	PBC10Nb
Cento da banda (nm)	442.7	407.7	417.2	443.2	442.1	441.5
Área relativa (%)	29.5	18.5	8.3	5.1	2.7	1.8
FWHM (nm)	144.7	167.8	135.9	68.1	59.1	61.0
Cento da banda (nm)	486.9	481.6	486.0	491.0	490.7	486.8
Área relativa (%)	22.1	19.7	9.5	4.1	4.5	2.6
FWHM (nm)	83.1	83.6	64.8	52.0	63.0	62.0
Cento da banda (nm)	605.0	602.2	605.9	603.7	596.4	596.7
Área relativa (%)	0.7	0.3	0.2	1.0	0.6	0.6
FWHM (nm)	37.6	26.0	29.3	43.2	48.0	46.8
Cento da banda (nm)	676.2	671.8	668.6	667.6	670.3	671.4
Área relativa (%)	0.6	0.7	1.3	4.9	0.1	0.8
FWHM (nm)	29.9	30.9	43.9	84.6	21.1	61.7
Cento da banda (nm)	763.7	726.8	732.9	736.5	762.6	764.2
Área relativa (%)	13.9	4.3	6.1	9.3	1.4	1.5
FWHM (nm)	95.6	75.8	108.5	117.2	77.8	121.7
Cento da banda (nm)	772.6	772.2	772.7	772.5	773.8	773.8
Área relativa (%)	6.5	4.9	3.4	2.8	2.2	1.4
FWHM (nm)	29.6	31.2	28.9	29.9	33.9	34.5
Cento da banda (nm)	808.0	807.6	806.9	807.3	807.6	807.9
Área relativa (%)	6.5	4.6	4.0	2.6	2.0	1.2
FWHM (nm)	20.6	20.7	20.1	20.6	20.8	18.5
Cento da banda (nm)	824.0	829.4	817.8	815.3	824.9	814.0
Área relativa (%)	6.8	0.2	3.0	6.4	1.9	0.4
FWHM (nm)	66.1	17.8	75.9	89.6	56.3	17.8
Cento da banda (nm)	881.8	893.2	873.5	864.2	883.7	872.3
Área relativa (%)	0.4	3.6	0.5	0.4	1.5	0.2
FWHM (nm)	19.1	60.2	43.3	28.4	46.2	46.1
Cento da banda (nm)	933.0	936.9	932.1	929.4	930.8	929.0

Área relativa (%)	5.9	6.2	17.5	15.1	5.5	4.0
FWHM (nm)	85.0	131.8	84.8	83.7	116.5	79.2
Cento da banda (nm)	998.5	983.9	995.3	984.3	987.7	1015.8
Área relativa (%)	0.2	1.1	1.8	3.0	0.2	0.3
FWHM (nm)	17.9	39.7	59.7	89.7	23.5	49.9
Cento da banda (nm)	1047.3	1042.5	1043.8	1043.5	1043.5	1042.2
Área relativa (%)	6.7	6.6	6.6	6.4	4.3	3.3
FWHM (nm)	134.0	123.9	103.7	108.1	108.2	124.5
Cento da banda (nm)		286.4	291.2	285.1	277.5	277.4
Área relativa (%)		1.0	2.2	1.2	2.4	2.5
FWHM (nm)		39.9	57.6	44.2	66.0	74.7
Cento da banda (nm)		422.0	439.5	467.1	471.8	454.5
Área relativa (%)		1.5	3.4	0.4	0.2	13.7
FWHM (nm)		46.7	55.7	29.6	23.7	22.6
Cento da banda (nm)				667.6	670.3	660.0
Área relativa (%)				0.2	11.8	6.9
FWHM (nm)				25.9	146.0	139.9
Cento da banda (nm)		805.5	802.5	808.0	807.4	806.9
Área relativa (%)		17.7	26.8	33.4	52.7	56.1
FWHM (nm)		111.1	158.5	182.7	241.9	254.4
Cento da banda (nm)		936.9	935.2	934.9	936.2	937.8
Área relativa (%)		8.9	5.3	3.7	6.1	2.7
FWHM (nm)		51.0	40.8	38.9	51.8	41.5

Apêndice C

Artigos relacionados publicados



Physica B: Condensed Matter

Volume 696, 1 January 2025, 416646



Optical and structural properties of Er^{3+} -doped CsPbI_3 nanocrystals embedded in borosilicate glass

R.S. Silva ^a , Nilmar S. Camilo ^c, E.V. Guimarães ^a, J.F. Condeles ^a, Sidney A. Lourenço ^b, Ricardo V. Fernandes ^d, Acácio A. Andrade ^c

[Show more](#)

Add to Mendeley Share Cite

<https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416646>

[Get rights and content](#)



Journal of Non-Crystalline Solids

Volume 606, 15 April 2023, 122188



Synthesis and optical properties of CsPbI_3 perovskite nanocrystals in borosilicate glass doped with Nd^{3+} ions

R.S. Silva ^a , D.L. Ferreira ^a , E.M. Alves ^a, T.A. Maia ^a, A.S. Silva ^a, E.V. Guimarães ^a, G.A. Azevedo ^b, N.S. Camilo ^c, A.A. Andrade ^c

[Show more](#)

Add to Mendeley Share Cite

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122188>

[Get rights and content](#)

Apêndice D

Demais artigos publicados

Brazilian Journal of Physics _#####_
<https://doi.org/10.1007/s13538-026-02010-0>



Impact of Nb₂O₅ on the Glass Structure and Quantum Efficiency of Eu³⁺-doped Phosphate Glasses

Luiz Pereira da Silva Neto¹ · José Carlos Silva Filho² · Nilmar Silva Camilo¹ · Viviane Pilla¹ · Luana Estefhane Santos Silva³ · Noelio Oliveira Dantas³ · Acácio Aparecido Andrade¹

Received: 27 October 2025 / Accepted: 5 January 2026
© The Author(s) under exclusive licence to Sociedade Brasileira de Física 2026



Ceramics International

Available online 24 June 2025

In Press, Corrected Proof [What's this?](#)



Influence of co-doping with La³⁺ ions on the structure and reversible luminescence at high temperatures in binary oxide systems of SiO₂-TiO₂: Eu³⁺ obtained by the sol-gel method

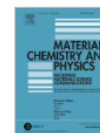
Guilherme de Lima Fernandes ^a, Jordy Angelo Carneiro ^a,
Thais Karine de Lima Rezende ^a, Nilmar Camilo ^b, Acácio A. Andrade ^b,
Jefferson Luis Ferrari ^a

[Show more](#)

Add to Mendeley Share Cite

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.06.331>

[Get rights and content](#)



Structural and photoluminescent behavior of Rare Earths doped Gd_2O_3 nanoparticles embedded into SiO_2 amorphous matrix obtained by sol-gel method for energy conversion

Thaís Karine de Lima Rezende ^a, Jordy Angelo Carneiro ^a, Helliomar Pereira Barbosa ^a,
Júlio Antônio Nieri de Toledo Soares ^b, Changqiang Chen ^b, Guilherme de Lima Fernandes ^a,
Nilmar Silva Camilo ^c, Jorge Elias Mabjaia ^c, Acácio Aparecido Andrade ^c,
Mauro Roberto Sardela Junior ^b, Jefferson Luis Ferrari ^a

Show more

Add to Mendeley Share Cite

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.130574>

[Get rights and content](#)



Full Length Article

Photoluminescence-based temperature sensing in Nd^{3+} -Doped tellurite glasses

Arthur S.B.Z. Alves ^a, Nilmar S. Camilo ^a , José C.S. Filho ^{a b}, Jorge E. Mabjaia ^a,
Viviane Pilla ^a, Noelio O. Dantas ^c, Acácio A. Andrade ^a

Show more

Add to Mendeley Share Cite

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2025.121090>

[Get rights and content](#)



Influence of Nb₂O₅ on the luminescent and structural properties of nanostructured phosphate glasses doped with RE³⁺ ions

Luiz P. Silva Neto ^a , Nilmar Camilo ^a, José C. Filho ^b , Viviane Pilla ^a,
Luana E.S. Silva ^c, Noelio O. Dantas ^c, Acácio A. Andrade ^a

[Show more](#)

Add to Mendeley Share Cite

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2024.123232>

[Get rights and content](#)



Athermal phosphate glass matrix at room temperature investigated by thermal lens

José C.S. Filho ^{a, b} , Sergio C. Zilio ^a, Nilmar Camilo ^a, Viviane Pilla ^a,
Anielle C.A. Silva ^c, Noelio O. Dantas ^c, Acácio A. Andrade ^a

[Show more](#)

Add to Mendeley Share Cite

<https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.415762>

[Get rights and content](#)



Optical and thermal characterization of a nanofluid of MPA-functionalized CdSe nanocrystals and Au nanorods: An energy transfer process analysis

Nilmar S. Camilo ^a , Wellington G. Fraga ^a, José Carlos da S. Filho ^{a, b},
Viviane Pilla ^a, Breno A.T. Thome da Silva ^c, Marco Aurelio Toledo da Silva ^c,
Sidney A. Lourenço ^c, Acácio A. Andrade ^a

[Show more](#)

Add to Mendeley Share Cite

<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107332>

[Get rights and content](#)



Nd³⁺ high order electrical susceptibility induced by CdS nanocrystals in a phosphate glass matrix

Nilmar S. Camilo ^a , José C.S. Filho ^{a, c}, V. Pilla ^a, D.N. Messias ^a,
Anele C.A. Silva ^b, Noelio O. Dantas ^b, Acácio A. Andrade ^a

[Show more](#)

Add to Mendeley Share Cite

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122345>

[Get rights and content](#)



Review

Nd³⁺-doped fluoroborontellurite glass as a near-infrared optical thermometer

Renata S. Melo ^a✉, José Carlos S. Filho ^a, Nilmar S. Camilo ^a, Thiago I. Rubio ^b,
Danilo Manzani ^b✉, Acácio A. Andrade ^a✉

Show more ▾

+ Add to Mendeley Share Cite

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112031> ↗

[Get rights and content](#) ↗



High photoluminescence quantum efficiency in near infrared of CdS nanocrystals in glass phosphate matrix

Nilmar S. Camilo ^a✉, Djalmir N. Messias ^a, Viviane Pilla ^a, Anielle C.A. Silva ^b,
Noelio O. Dantas ^b, Acácio A. Andrade ^a✉

Show more ▾

+ Add to Mendeley Share Cite

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118956> ↗

[Get rights and content](#) ↗

BIBLIOGRAFIA

1. Tiwari S, Sahu S, Verma AK, Patel M. Quantum dot as light harvester nanocrystals for solar cell applications. Published online October 1, 2017:117-133.
<https://doi.org/10.21741/9781945291371-4>
2. Auzel F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. Chem Rev. 2004;104(1):139-173.
<https://doi.org/10.1021/cr020357g>
3. Richardson K, Krol D, Hirao K. Glasses for Photonic Applications. Int J Appl Glass Sci. 2010;1(1):74-86.
<https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2010.00008.x>
4. Randall CA, Newnham RE, Cross LE. History of the First Ferroelectric Oxide, BaTiO₃.
<https://ceramics.org/wp-content/uploads/2024/08/History-of-the-First-Ferroelectric-Oxide.pdf>
5. Kanbayasi A. Magnetic Properties of SrRuO₃ Single Crystal. J Physical Soc Japan. 1976;41(6):1876-1878.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.41.1876>
6. Rao CNR, Ganguly P, Gopalakrishnan J, Sarma DD. Mechanism of high-temperature superconductivity in YBa₂Cu₃O_{7-δ}: Crucial role of oxygen. Mater Res Bull. 1987;22(8):1159-1163.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(87\)90247-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(87)90247-9)
7. Deepika Shanubhogue U, Pal A, Rao A, Chattopadhyay S, Ashok AM, Davis N. Tuning optical and thermoelectric properties of LaCoO₃: Partial substitution of La by isovalent Gd. J Alloys Compd. 2023;941:168987.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.168987>

8. Huang C, Li S, Gong Q, et al. Optical properties of Nd,Th:LaAlO₃ demonstrates its potential in high-energy pulsed laser. *Opt Laser Technol.* 2022;156:108495.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108495>
9. Kaya P, Gregori G, Baiutti F, et al. High-Temperature Thermoelectricity in LaNiO₃-La₂CuO₄ Heterostructures. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2018;10(26):22786-22792.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b02153>
10. Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J Am Chem Soc.* 2009;131(17):6050-6051.
<https://doi.org/10.1021/ja809598r>
11. MØLLER CK. The Structure of Perovskite-like Caesium Plumbo Trihalides. 2nd ed. Munksgaard; 1959.
<https://gymarkiv.sdu.dk/MFM/kdvs/mfm%2030-39/mfm-32-2.pdf>
12. Møller CK. Crystal Structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbahalides. *Nature* 1958 182:4647. 1958;182(4647):1436-1436.
<https://doi.org/10.1038/1821436a0>
13. Çelik V. Mechanism of Tunable Band Gap of Halide Cubic Perovskite CsPbBr_{3-x}I_x. *Sakarya University Journal of Science.* 2023;27(6):1276-1285.
<https://doi.org/10.16984/saufenbilder.1270814>
14. Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk MI, 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 Lett.* 2015;15(6):3692-3696.
<https://doi.org/10.1021/nl5048779>

15. Akkerman QA, D'Innocenzo V, Accornero S, et al. Tuning the optical properties of cesium lead halide perovskite nanocrystals by anion exchange reactions. *J Am Chem Soc.* 2015;137(32):10276-10281.
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b05602>
16. Cui J, Liu Y, Deng Y, et al. Efficient light-emitting diodes based on oriented perovskite nanoplatelets. *Sci Adv.* 2020;7(41).
<https://doi.org/10.1126/sciadv.abg8458>
17. Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J Am Chem Soc.* 2009;131(17):6050-6051.
<https://doi.org/10.1021/ja809598r>
18. Yoo JJ, Seo G, Chua MR, et al. Efficient perovskite solar cells via improved carrier management. *Nature* 2021 590:7847. 2021;590(7847):587-593.
<https://doi.org/10.1038/s41586-021-03285-w>
19. Solar Irradiance | Sun Climate. Accessed May 19, 2025.
<https://sunclimate.gsfc.nasa.gov/article/solar-irradiance>
20. King HM. REE - Rare Earth Elements and their Uses. 2023.
<https://geology.com/articles/rare-earth-elements>
21. Filho PC de S, Serra^{^*} OA. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. *Quim Nova.* 2014;37(4):753-760.
<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140121>
22. Vermelho MVD. A Study on the Feasibility of a Silica-on-Silicon Blue Upconversion Laser Fabricated by Flame Hydrolysis Deposition. University of Glasgow; 1999.
<https://theses.gla.ac.uk/76204>

23. Laubschat C, Kaindl G, Schneider WD, Reihl B, Mrtensson N. Stability of 4f configurations in rare-earth-metal compounds. *Phys Rev B*. 1986;33(10):6675.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.6675>
24. Tanabe S. Glass and Rare-Earth Elements: A Personal Perspective. *Int J Appl Glass Sci*. 2015;6(4):305-328.
<https://doi.org/10.1111/ijag.12142>
25. Sakamoto T, Wada M, Aozasa S, Imada R, Yamamoto T, Nakajima K. Characteristics of Randomly Coupled 12-core Erbium-Doped Fiber Amplifier. *Journal of Lightwave Technology*. 2021;39(4):1186-1193.
<https://doi.org/10.1109/JLT.2020.3047614>
26. Nemova G. Brief Review of Recent Developments in Fiber Lasers. *Applied Sciences* 2024, Vol 14, Page 2323. 2024;14(6):2323.
<https://doi.org/10.3390/app14062323>
27. Wei D, Feng T, Sun W, Yan F, Yao XS. Widely Wavelength-Swept Single-Longitudinal-Mode Fiber Laser With Ultra-Narrow Linewidth in C+L-Band. *IEEE Photonics J*. 2022;14(4).
<https://doi.org/10.1109/JPHOT.2022.3180284>
28. Modena DAO, Miranda ACG, Grecco C, Liebano RE, Cordeiro RCT, Guidi RM. Efficacy, safety, and guidelines of application of the fractional ablative laser erbium YAG 2940 nm and non-ablative laser erbium glass in rejuvenation, skin spots, and acne in different skin phototypes: a systematic review. *Lasers Med Sci*. 2020;35(9):1877-1888.
<https://doi.org/10.1007/s10103-020-03046-7>
29. Qiu H, Xu C, Xu Y, et al. Generation of 1.5 μm emission through an upconversion-mediated looping mechanism in $\text{Er}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$ -codoped LiNbO_3 single crystal. *Optics Letters*, Vol 37, Issue 7, pp 1268-1270. 2012;37(7):1268-1270.
<https://doi.org/10.1364/OL.37.001268>

30. Zhang R, Liu M, Liu S, et al. Holmium (III)-doped multifunctional nanotheranostic agent for ultra-high-field magnetic resonance imaging-guided chemo-photothermal tumor therapy. *Acta Biomater.* 2023;172:454-465.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2023.10.017>
31. Schweizer T, Samson BN, Hector JR, Brocklesby WS, Hewak DW, Payne DN. Infrared emission from holmium doped gallium lanthanum sulphide glass. *Infrared Phys Technol.* 1999;40(4):329-335.
[https://doi.org/10.1016/S1350-4495\(98\)00060-7](https://doi.org/10.1016/S1350-4495(98)00060-7)
32. Alharbi AG, Kanwal F, Ghafoor S, et al. Performance Optimization of Holmium Doped Fiber Amplifiers for Optical Communication Applications in 2-2.15 μm Wavelength Range. *Photonics* 2022, Vol 9, Page 245. 2022;9(4):245.
<https://doi.org/10.3390/photonics9040245>
33. Yu DC, Huang XY, Ye S, Zhang QY, Wang J. A sequential two-step near-infrared quantum splitting in Ho^{3+} singly doped NaYF_4 . *AIP Adv.* 2011;1(4).
<https://doi.org/10.1063/1.3666981>
34. Fountain WD, Thornton JR, Flint GW, Crow TG. Properties of Neodymium Laser Materials. *Applied Optics*, Vol 8, Issue 6, pp 1087-1102. 1969;8(6):1087-1102.
<https://doi.org/10.1364/AO.8.001087>
35. Carruthers TF, Duling IN, Shaw CM, Friebele EJ. Visible-wavelength amplified spontaneous emission in a neodymium-doped optical fiber pumped at 1064 nm. *Appl Phys Lett.* 1989;54(10):875-877.
<https://doi.org/10.1063/1.100795>
36. Katz M, Winik M, Lebiush E, et al. Efficient pumping scheme for neodymium-doped materials by direct excitation of the upper lasing level. *Applied Optics*, Vol 38, Issue 36, pp 7382-7385. 1999;38(36):7382-7385.
<https://doi.org/10.1364/AO.38.007382>

37. De Camargo ASS, Jacinto C, Catunda T, Nunes LAO. Auger upconversion energy transfer losses and efficient 1.06 μm laser emission in Nd^{3+} doped fluorindogallate glass. Appl Phys B. 2006;83(4):565-569.

<https://doi.org/10.1007/s00340-006-2154-9>

38. Zhang Z, Niu J, Zhou W, Xu D, Du H. Samarium doped apatite-type orange-red emitting phosphor $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ with satisfactory thermal properties for n-UV w-LEDs. Journal of Rare Earths. 2019;37(9):949-954.

<https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.03.004>

39. Xia W, Li L, Hua Y, et al. Realizing dual-mode luminescent thermometry with excellent sensing sensitivity in single-phase samarium (III)-doped antimonite phosphors. J Alloys Compd. 2022;917:165435.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165435>

40. Wu Y, Yang J, Lin Y, Xu J. Synthesis of Samarium-Based Metal Organic Compound Nanoparticles with Polychromatic-Photoluminescence for Bio-Tissue Fluorescence Imaging. Molecules 2019, Vol 24, Page 3657. 2019;24(20):3657.

<https://doi.org/10.3390/molecules24203657>

41. Gupta P, Bedyal AK, Kumar V, et al. Energy transfer mechanism from Gd^{3+} to Sm^{3+} in $\text{K}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2\text{:Sm}^{3+}$ phosphor. Mater Res Express. 2015;2(7):076202.

<https://doi.org/10.1088/2053-1591/2/7/076202>

42. Eudes Borges de Araujo. Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia. Revista Brasileira de Ensino de Física. 1997;19(3):325-329.

https://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/v19_325.pdf

43. Righini GC. Editorial for the Glassy Materials and Micro/Nano Devices Section. Micromachines 2025, Vol 16, Page 117. 2025;16(2):117.

<https://doi.org/10.3390/mi16020117>

44. Fernandes HR, Gaddam A, Rebelo A, Brazete D, Stan GE, Ferreira JMF. Bioactive Glasses and Glass-Ceramics for Healthcare Applications in Bone Regeneration and Tissue Engineering. *Materials*. 2018;11(12):2530.

<https://doi.org/10.3390/ma11122530>

45. Kim SG, Park JS, An JS, Sun Hong K, Shin H, Kim H. Effects of the addition of different types of fillers on the properties of BaO-ZnO-B₂O₃-SiO₂ glass composites for application to barrier ribs of plasma display panels. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006;89(3):902-907.

<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00805.x>

46. Santha N, Shamsudeen S, Karunakaran NT, Isuhak Naseemabeevi J. Spectroscopic, Dielectric and Optical Properties of 60ZnO-30B₂O₃-10SiO₂ Glass-Al₂O₃ Composites. *Int J Appl Ceram Technol*. 2011;8(5):1042-1049.

<https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.02667.x>

47. Chiang CC, Wang SF, Wang YR, Hsu YF. Characterizations of CaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics: Thermal and electrical properties. *J Alloys Compd*. 2008;461(1-2):612-616.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.073>

48. Park J -H, Lee S -J. Mechanism of Preventing Crystallization in Low-Firing Glass/Ceramic Composite Substrates. *Journal of the American Ceramic Society*. 1995;78(4):1128-1130.

<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08456.x>

49. Vijaya Prakash G, Narayana Rao D, Bhatnagar AK. Linear optical properties of niobium-based tellurite glasses. *Solid State Commun*. 2001;119(1):39-44.

[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00195-8](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00195-8)

50. Aranha N. Vidros niobofosfatos : preparação, caracterização e propriedades. Published online January 12, 1994.

<https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.1994.82166>

51. Marcondes LM, Rodrigues L, Ramos da Cunha C, et al. Rare-earth ion doped niobium germanate glasses and glass-ceramics for optical device applications. *J Lumin.* 2019;213:224-234.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.012>

52. Pelosi AG, Santos SNC, Dipold J, et al. Effects of modifier oxides in the nonlinear refractive index of niobium-borotellurite glasses. *J Alloys Compd.* 2021;878:160382.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160382>

53. Bradtmüller H, Zheng Q, Gaddam A, Eckert H, Zanotto ED. Structural impact of niobium oxide on lithium silicate glasses: Results from advanced interaction-selective solid-state nuclear magnetic resonance and Raman spectroscopy. *Acta Mater.* 2023;255:119061.

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.119061>

54. Kolobkova E V., Kuznetsova MS, Nikonorov N V. Perovskite CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) Nanocrystals in fluorophosphate glasses. *J Non Cryst Solids.* 2021;563:120811.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120811>

55. Kay HF, Bailey PC. Structure and properties of CaTiO₃. urn:issn:0365-110X. 1957;10(3):219-226.

<https://doi.org/10.1107/S0365110X57000675>

56. Hermet J. Theoretical study of protonic conduction in Gd-doped BaCeO₃ : an electrolyte for fuel cell. Published online October 21, 2013.

<https://theses.hal.science/tel-00903769>

57. Kim B, Kim J, Park N. First-principles identification of the charge-shifting mechanism and ferroelectricity in hybrid halide perovskites. *Sci Rep.* 2020;10(1).

<https://doi.org/10.1038/s41598-020-76742-7>

58. Eperon GE, Paternò GM, Sutton RJ, et al. Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells. *J Mater Chem A Mater.* 2015;3(39):19688-19695.

<https://doi.org/10.1039/C5TA06398A>

59. Deretzis I, Bongiorno C, Mannino G, et al. Exploring the Structural Competition between the Black and the Yellow Phase of CsPbI₃. *Nanomaterials* 2021, Vol 11, Page 1282. 2021;11(5):1282.

<https://doi.org/10.3390/nano11051282>

60. Chen GY, Guo ZD, Gong XG, Yin WJ. Kinetic pathway of γ -to- δ phase transition in CsPbI₃. Published online 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.07.026>

61. Kebede T, Abebe M, Mani D, et al. Phase Behavior and Role of Organic Additives for Self-Doped CsPbI₃ Perovskite Semiconductor Thin Films. *Micromachines (Basel).* 2023;14(8):1601.

<https://doi.org/10.3390/mi14081601>

62. Deretzis I, Bongiorno C, Mannino G, et al. Exploring the structural competition between the black and the yellow phase of cspbi₃. *Nanomaterials.* 2021;11(5).

<https://doi.org/10.3390/nano11051282>

63. Schlom DG, Chen LQ, Pan X, Schmehl A, Zurbuchen MA. A thin film approach to engineering functionality into oxides. *Journal of the American Ceramic Society.* 2008;91(8):2429-2454.

<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02556.x>

64. Hellwege K, Green L. Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. *Am J Phys.* 1967;35(3):291-292.

<https://doi.org/10.1119/1.1974060>

65. Pauling L. The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J Am Chem Soc.* 1929;51(4):1010-1026.
<https://doi.org/10.1021/ja01379a006>
66. Burda C, Chen X, Narayanan R, El-Sayed MA. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem Rev.* 2005;105(4):1025-1102.
<https://doi.org/10.1021/cr030063a>
67. Boles MA, Ling D, Hyeon T, Talapin D V. The surface science of nanocrystals. *Nature Materials* 2016 15:2. 2016;15(2):141-153.
<https://doi.org/10.1038/nmat4526>
68. Camilo NS, Fraga WG, Filho JC da S, et al. Optical and thermal characterization of a nanofluid of MPA-functionalized CdSe nanocrystals and Au nanorods: An energy transfer process analysis. *Solid State Sci.* 2023;146:107332.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107332>
69. Yang D, Li X, Zeng H. Surface Chemistry of All Inorganic Halide Perovskite Nanocrystals: Passivation Mechanism and Stability. *Adv Mater Interfaces.* 2018;5(8):1701662.
<https://doi.org/10.1002/admi.201701662>
70. Zhrebetskyy D, Scheele M, Zhang Y, et al. Hydroxylation of the surface of PbS nanocrystals passivated with oleic acid. *Science* (1979). 2014;344(6190):1380-1384.
<https://doi.org/10.1126/science.1252727>
71. Ledoux G, Gong J, Huisken F. Effect of passivation and aging on the photoluminescence of silicon nanocrystals. *Appl Phys Lett.* 2001;79(24):4028-4030.
<https://doi.org/10.1063/1.1426273>
72. Fahey PM, Griffin PB, Plummer JD. Point defects and dopant diffusion in silicon. *Rev Mod Phys.* 1989;61(2):289.

<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.289>

73. Watkins GD. Intrinsic defects in silicon. *Mater Sci Semicond Process*. 2000;3(4):227-235.

[https://doi.org/10.1016/S1369-8001\(00\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S1369-8001(00)00037-8)

74. Ye J, Ahdi M, Byranvand M, et al. Defect Passivation in Lead-Halide Perovskite Nanocrystals and Thin Films: Toward Efficient LEDs and Solar Cells. *Angewandte Chemie*. 2021;133(40):21804-21828.

<https://doi.org/10.1002/ange.202102360>

75. Akkerman QA, Rainò G, Kovalenko M V., Manna L. Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals. *Nat Mater*. 2018;17(5):394-405.

<https://doi.org/10.1038/s41563-018-0018-4>

76. Kim J, Chung CH, Hong KH. Understanding of the formation of shallow level defects from the intrinsic defects of lead tri-halide perovskites. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016;18(39):27143-27147. doi:10.1039/C6CP02886A

<https://doi.org/10.1039/C6CP02886A>

77. Costa Filho, Raimundo Nogueira da. O acoplamento plasmaron e a luminescência em semicondutores de gap direto. 1993.

<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/63783>

78. Huang J, Yang W, Chen Z, Yang S, Xue KH, Miao X. Why Is the Bandgap of GaP Indirect While That of GaAs and GaN Are Direct? *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*. 2024;18(5):2300489.

<https://doi.org/10.1002/pssr.202300489>

79. Luo X, Hu R, Liu S, Wang K. Heat and fluid flow in high-power LED packaging and applications. *Prog Energy Combust Sci*. 2016;56:1-32.

<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.05.003>

80. Jiang Y, Cui M, Li S, et al. Reducing the impact of Auger recombination in quasi-2D perovskite light-emitting diodes. *Nat Commun.* 2021;12(1):1-10. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20555-9>
81. Shockley W, Read WT. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Physical Review.* 1952;87(5):835. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.87.835>
82. Kang J, Wang LW. High Defect Tolerance in Lead Halide Perovskite CsPbBr₃. *Journal of Physical Chemistry Letters.* 2017;8(2):489-493. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b02800>
83. Atvars TDZ. Espectroscopia eletrônica de absorção. *Revista Chemkeys.* 2018;2:1-9. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i2.9709>
84. UV-2600i, UV-2700i: Shimadzu Brasil. Accessed May 26, 2025. <https://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/espectroscopia-molecular/uv-vis/espectrofotometro-uv-vis-nir/uv-2600i-uv-2700i/index.html>
85. Silva RS, Ferreira DL, Alves EM, et al. Synthesis and optical properties of CsPbI₃ perovskite nanocrystals in borosilicate glass doped with Nd³⁺ ions. *J Non Cryst Solids.* 2023;606:122188. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122188>
86. Auzel F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem Rev.* 2003;104(1):139-173. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>
87. Blasse G, Grabmaier BC. *Luminescent Materials* (Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1994). Published online 1994. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>

88. Silva RS, Camilo NS, Guimarães E V, et al. Optical and structural properties of Er³⁺-doped CsPbI₃ nanocrystals embedded in borosilicate glass. *Physica B Condens Matter*. 2025;696:416646.

<https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416646>

89. Sycheva GA, Sycheva GA. Crystal Growth and Nucleation in Glasses in the Lithium Silicate System. *Journal of Crystallization Process and Technology*. 2016;6(4):29-55.

<https://doi.org/10.4236/jcpt.2016.64004>

90. Lifshitz IM, Slyozov V V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1961;19(1-2):35-50.

[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3)

91. Sycheva GA, Sycheva GA. Crystal Growth and Nucleation in Glasses in the Lithium Silicate System. *Journal of Crystallization Process and Technology*. 2016;6(4):29-55.

<https://doi.org/10.4236/jcpt.2016.64004>

92. Kim SH, Park KD, Lee HS. Growth Kinetics and Optical Properties of CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals. *Energies* 2021, Vol 14, Page 275. 2021;14(2):275.

<https://doi.org/10.3390/en14020275>

93. Dan HK, Tap TD, Nguyen-Truong H, Ty NM, Zhou D, Qiu J. Effects of Heat Treatment and Yb³⁺ Concentration on the Downconversion Emission of Er³⁺/Yb³⁺ Co-Doped Transparent Silicate Glass-Ceramics. *Materials Research*. 2019;22(5):e20190113.

<https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0113>

94. Makuła P, Pacia M, Macyk W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2018;9(23):6814-6817.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>

95. Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *physica status solidi (b)*. 1966;15(2):627-637.
<https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
96. Miah MH, Khandaker MU, Rahman MB, Nur-E-Alam M, Islam MA. Band gap tuning of perovskite solar cells for enhancing the efficiency and stability: issues and prospects. *RSC Adv*. 2024;14(23):15876-15906.
<https://doi.org/10.1039/D4RA01640H>
97. Ahmadi SS, Amiri P, Salehi H. Structural, electronic, optical, and thermoelectric properties of CsPbI₃-yBr_y (y = 0.5, 1.5, 2.5) compounds: First-principle study. *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2024;155:105304.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.105304>
98. Gao LK, Tang YL. Theoretical Study on the Carrier Mobility and Optical Properties of CsPbI₃ by DFT. *ACS Omega*. 2021;6(17):11545-11555.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00734>
99. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Physical Review*. 1953;92(5):1324.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324>
100. Gorishnyi MP. Determination of the Urbach energy E_u and the optical band gap E_g of submicron C₆₀ and C₇₀ fullerene films. *Low Temperature Physics*. 2025;51(2):174-181.
<https://doi.org/10.1063/10.0034899>
101. Azlan MN, Halimah MK, Hajer SS, Suriani AB, Azlina Y, Umar SA. ENHANCED OPTICAL PERFORMANCE OF TELLURITE GLASS DOPED WITH SAMARIUM NANOPARTICLES FOR FIBER OPTICS APPLICATION. *Chalcogenide Letters*. 2019;16(5):215-229.

102. Helmy AK, Salama E, Azooz MA, Elbatal FH, Ouis MA, Elshereafy EE. Optical, structural, and gamma shielding characteristics of bismuth-doped lithium borosilicate glass composite. *Sci Rep.* 2025;15(1):38106.

<https://doi.org/10.1038/s41598-025-23089-6>

103. Marronnier A, Roma G, Boyer-Richard S, et al. Anharmonicity and Disorder in the Black Phases of Cesium Lead Iodide Used for Stable Inorganic Perovskite Solar Cells. *ACS Nano.* 2018;12(4):3477-3486.

<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00267>

104. Raba AM, Bautista-Ruiz J, Joya MR. Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process. *Materials Research.* 2016;19(6):1381-1387.

<https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2015-0733>

105. Yang Y, Robbins JP, Ezeonu L, et al. Probing lattice vibrations of stabilized CsPbI₃ polymorphs via low-frequency Raman spectroscopy. *J Mater Chem C Mater.* 2020;8(26):8896-8903.

<https://doi.org/10.1039/D0TC02123G>

106. Satta J, Melis C, Carbonaro CM, et al. Raman spectra and vibrational analysis of CsPbI₃: A fast and reliable technique to identify lead halide perovskite polymorphs. *Journal of Materiomics.* 2021;7(1):127-135.

<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.08.004>

107. McMillan P. Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist.* 1984;69(7-8):622-644.

108. Zotov N, Ebbsjö I, Timpel D, Keppler H. Calculation of Raman spectra and vibrational properties of silicate glasses: Comparison between Na₂[Si₄]O₉ and SiO₂ glasses. *Phys Rev B.* 1999;60(9):6383-6397.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.6383>

109. Okuno M, Zotov N, Schmücker M, Schneider H. Structure of SiO₂-Al₂O₃ glasses: Combined X-ray diffraction, IR and Raman studies. *J Non Cryst Solids*. 2005;351(12):1032-1038.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.014>

110. Sharma SK, Mammone JF, Nicol MF. Raman investigation of ring configurations in vitreous silica. *Nature*. 1981;292(5819):140-141.

<https://doi.org/10.1038/292140a0>

111. Lazzeri M, Mauri F. First-Principles Calculation of Vibrational Raman Spectra in Large Systems: Signature of Small Rings in Crystalline [Formula presented]. *Phys Rev Lett*. 2003;90(3):4.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.036401>

112. Björnström J, Martinelli A, Johnson JRT, Matic A, Panas I. Signatures of a drying SiO₂ · (H₂O)_x gel from Raman spectroscopy and quantum chemistry. *Chem Phys Lett*. 2003;380(1):165-172.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.08.118>

113. Pasquarello A, Car R. Identification of Raman Defect Lines as Signatures of Ring Structures in Vitreous Silica. *Phys Rev Lett*. 1998;80(23):5145-5147.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.5145>

114. Serqueira EO, Dantas NO, Anjos V, Bell MJ V. Raman Spectroscopy of SiO₂-Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃ glass doped with Nd³⁺ and CdS nanocrystals. *J Alloys Compd*. 2014;582:730-733.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.108>

115. Yifen J, Dehua J, Xiangsheng C, Beiya B, Xihuai H. Raman spectrum studies of the glasses in the system Na₂O-Al₂O₃-P₂O₅. *J Non Cryst Solids*. 1986;80(1):147-151.

[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(86\)90388-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90388-1)

116. Konijnendijk WL, Stevels JM. The structure of borate glasses studied by Raman scattering. *J Non Cryst Solids*. 1975;18(3):307-331.

[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(75\)90137-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(75)90137-4)

117. Meera BN, Ramakrishna J. Raman spectral studies of borate glasses. *J Non Cryst Solids*. 1993;159(1):1-21.

[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)91277-A](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)91277-A)

118. Kamitsos EI, Karakassides MA, Chrysikos GD. Vibrational spectra of magnesium-sodium-borate glasses. 2. Raman and mid-infrared investigation of the network structure. *J Phys Chem*. 1987;91(5):1073-1079.

<https://doi.org/10.1021/j100289a014>

119. Poe BT, McMillan PF, Angell CA, Sato RK. Al and Si coordination in SiO₂-Al₂O₃ glasses and liquids: A study by NMR and IR spectroscopy and MD simulations. *Chem Geol*. 1992;96(3-4):333-349.

[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90063-B](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90063-B)

120. Neuville DR, Cormier L, Massiot D. Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by ²⁷Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy. *Chem Geol*. 2006;229(1-3):173-185.

<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.01.019>

121. Matson DW, Sharma SK, Philpotts JA. The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation. *J Non Cryst Solids*. 1983;58(2-3):323-352.

[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(83\)90032-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90032-7)

122. Han C, Chen M, Rasch R, Yu Y, Zhao B. Structure Studies of Silicate Glasses by Raman Spectroscopy. In: *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2016*. Springer International Publishing; 2016:175-182.

https://doi.org/10.1007/978-3-319-48769-4_18

123. Senapati A, Barik SK, Venkata Krishnan R, Chakraborty S, Jena H. Studies on synthesis, structural and thermal properties of sodium niobium phosphate glasses for nuclear waste immobilization applications. *J Therm Anal Calorim.* 2023;148(2):355-369.

<https://doi.org/10.1007/s10973-022-11760-3>

124. Marcondes LM, Maestri S, Sousa B, Gonçalves RR, Cassanjes FC, Poirier GY. High niobium oxide content in germanate glasses: Thermal, structural, and optical properties. *Journal of the American Ceramic Society.* 2018;101(1):220-230.

<https://doi.org/10.1111/jace.15215>

125. Sene FF, Martinelli JR, Gomes L. Synthesis and characterization of niobium phosphate glasses containing barium and potassium. *J Non Cryst Solids.* 2004;348:30-37.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.122>

126. Donato MG, Gagliardi M, Sirleto L, et al. Raman optical amplification properties of sodium-niobium-phosphate glasses. *Appl Phys Lett.* 2010;97(23):231111.

<https://doi.org/10.1063/1.3525162>

127. Hsu SM, Wu JJ, Yung SW, et al. Evaluation of chemical durability, thermal properties and structure characteristics of Nb-Sr-phosphate glasses by Raman and NMR spectroscopy. *J Non Cryst Solids.* 2012;358(1):14-19.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.08.006>

128. Lee S, Maeda H, Obata A, Ueda K, Narushima T, Kasuga T. Structures and dissolution behaviors of MgO-CaO-P₂O₅-Nb₂O₅ glasses. *J Non Cryst Solids.* 2016;438:18-25.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.02.006>

129. Holubová J, Černošek Z, Hejda P. The influence of niobium on the structure of Nb₂O₅-ZnO-P₂O₅ glasses. *J Non Cryst Solids.* 2018;502:35-43.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.020>

130. Benyounoussy S, Bih L, Muñoz F, Rubio-Marcos F, Naji M, El Bouari A. Structure, dielectric, and energy storage behaviors of the lossy glass-ceramics obtained from Na₂O-Nb₂O₅-P₂O₅ glassy-system. *Phase Transitions*. 2021;94(9):634-650.

<https://doi.org/10.1080/01411594.2021.1949458>

131. Koudelka L, Kalenda P, Mošner P, Montagne L, Revel B. Structure and properties of barium niobophosphate glasses. *J Non Cryst Solids*. 2017;459:68-74.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.009>

132. Koudelka L, Kalenda P, Mošner P, Montagne L, Revel B. Potassium niobato-phosphate glasses and glass-ceramics. *J Non Cryst Solids*. 2021;572:121091.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121091>

133. Fukumi K, Sakka S. Coordination state of Nb⁵⁺ ions in silicate and gallate glasses as studied by Raman spectroscopy. *J Mater Sci*. 1988;23(8):2819-2823.

<https://doi.org/10.1007/BF00547456>

134. Sirleto L, Donato MG, Messina G, et al. Raman gain in niobium-phosphate glasses. *Appl Phys Lett*. 2009;94(3):31105.

<https://doi.org/10.1063/1.3072354>

135. Nascimento Guedes LF, Marcondes LM, Evangelista RO, et al. Effect of alkaline modifiers on the structural, optical and crystallization properties of niobium germanate glasses and glass-ceramics. *Opt Mater (Amst)*. 2020;105:109866.

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109866>

136. Komatsu T, Honma T, Tasheva T, Dimitrov V. Structural role of Nb₂O₅ in glass-forming ability, electronic polarizability and nanocrystallization in glasses: A review. *J Non Cryst Solids*. 2022;581:121414.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121414>

137. Liu S, Luo Y, He M, Liang X, Xiang W. Novel CsPbI₃ QDs glass with chemical stability and optical properties. *J Eur Ceram Soc.* 2018;38(4):1998-2004.

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.012>

138. Lao X, Li X, Ågren H, Chen G. Highly Controllable Synthesis and DFT Calculations of Double/Triple-Halide CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) Perovskite Quantum Dots: Application to Light-Emitting Diodes. *Nanomaterials* 2019, Vol 9, Page 172. 2019;9(2):172.

<https://doi.org/10.3390/nano9020172>

139. Djikanović D, Kalauzi A, Jeremić M, Mičić M, Radotić K. Deconvolution of fluorescence spectra: Contribution to the structural analysis of complex molecules. *Colloids Surf B Biointerfaces.* 2007;54(2):188-192.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.10.015>

140. Balanta MAG, da Silva Filho WJF, Souza MCG, de Assunção RMN, Champi A, Cuevas RF. Deconvolution of photoluminescence spectra and electronic transition in carbon dots nanoparticles from microcrystalline cellulose. *J Lumin.* 2023;255:119607.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119607>

141. Camilo NS. CARACTERIZAÇÃO TERMO-ÓPTICA DA MATRIZ PANK DOPADA COM CdS E Nd³⁺. Universidade Federal de Uberlândia; 2021.

<http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.368>

142. Camilo NS, Messias DN, Pilla V, Silva ACA, Dantas NO, Andrade AA. High photoluminescence quantum efficiency in near infrared of CdS nanocrystals in glass phosphate matrix. *J Lumin.* 2022;249:118956.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118956>

143. Melo RS, Filho JCS, Camilo NS, Rubio TI, Manzani D, Andrade AA. Nd³⁺-doped fluoroborontellurite glass as a near-infrared optical thermometer. *Mater Res Bull.* 2023;157:112031.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112031>

144. Alves ASBZ, Camilo NS, Filho JCS, et al. Photoluminescence-based temperature sensing in Nd³⁺-Doped tellurite glasses. *J Lumin.* 2025;280:121090.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2025.121090>

145. Camilo NS, Filho JCS, Lourenço SA, et al. Study of the optical and structural properties of the phosphate glass doped with CdS nanocrystals and co-doped with Nd³⁺ ions. *J Alloys Compd.* 2021;864:158126.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158126>

146. Zhou W, Yang J, Jin X, Peng Y, Luo J. A high-sensitivity optical thermometer based on Nd³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺/Gd³⁺ four-doped NaYF₄ nanomaterials. *J Lumin.* 2022;246:118807.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118807>

147. Francisco-López A, Charles B, Weber OJ, et al. Equal Footing of Thermal Expansion and Electron-Phonon Interaction in the Temperature Dependence of Lead Halide Perovskite Band Gaps. *Journal of Physical Chemistry Letters.* 2019;10(11):2971-2977.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b00876>

148. Fasahat S, Fiuza-Maneiro N, Schafer B, et al. Sign of the Gap Temperature Dependence in CsPb(Br,Cl)₃ Nanocrystals Determined by Cs-Rattler-Mediated Electron-Phonon Coupling. *Journal of Physical Chemistry Letters.* 2025;16(4):1134-1141.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.4c03491>

149. Lifshitz E, Dag I, Litvin I, et al. Optical properties of CdSe nanoparticle films prepared by chemical deposition and sol-gel methods. *Chem Phys Lett.* 1998;288(2-4):188-196.

[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00283-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00283-8)

150. Bordon CDS, Magalhaes ES, da Silva DM, Kassab LRP, de Araújo CB. Influence of Al₂O₃ on the photoluminescence and optical gain performance of Nd³⁺ doped germanate and tellurite glasses. *Opt Mater (Amst).* 2020;109:110342.

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110342>

151. Chen F, Wei T, Jing X, Tian Y, Zhang J, Xu S. Investigation of mid-infrared emission characteristics and energy transfer dynamics in Er³⁺ doped oxyfluoride tellurite glass. *Sci Rep*. 2015;5(1):1-11.

<https://doi.org/10.1038/srep10676>

152. Naresh V, Buddhudu S. Analysis of visible-NIR emission and photoluminescence quenching in Er³⁺:Bi₂O₃-AlF₃-TeO₂-B₂O₃ glasses. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*. 2015;56(6):255-262.

<https://doi.org/10.13036/17533562.56.5.255>

153. Abouhaswa AS, Sayyed MI, Mahmoud KG. A critical evaluation of structural, optical, and gamma-ray attenuation properties of novel erbium (III) oxide-reinforced borosilicate barium glass system. *Phys Scr*. 2023;98(7).

<https://doi.org/10.1088/1402-4896/acd901>

154. Umamaheswari D, Jamalaiah BC, Sasikala T, Kim IG, Moorthy LR. Photoluminescence properties of Sm³⁺-doped SFB glasses for efficient visible lasers. *J Non Cryst Solids*. 2012;358(4):782-787.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.023>

155. Hooda A, Nehra K, Dalal A, et al. Preparation and photoluminescent analysis of Sm³⁺ complexes based on unsymmetrical conjugated chromophoric ligand. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2022;33(14):11132-11142.

<https://doi.org/10.1007/s10854-022-08089-w>

156. Hernández-García MA, López-González H, Rojas-Hernández A, Hernández-García MA, López-González H, Rojas-Hernández A. Hydrolysis of Trivalent Holmium in Aqueous Solutions of 2 M Ionic Strength by Spectrophotometric and Potentiometric Methods. *Advances in Materials Physics and Chemistry*. 2015;5(5):161-170.

<https://doi.org/10.4236/ampc.2015.55017>

157. Dominiak-Dzik G, Golab S, Zawadzka J, Ryba-Romanowski W, Lukasiewicz T, Swirkowicz M. Spectroscopic properties of holmium doped crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1998;10(45):10291.

<https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/45/016>

158. Marciniak L, Bednarkiewicz A, Kowalska D, Strek W. A new generation of highly sensitive luminescent thermometers operating in the optical window of biological tissues. *J Mater Chem C Mater*. 2016;4(24):5559-5563.

<https://doi.org/10.1039/C6TC01484D>

159. Chen D, Wan Z, Zhou Y, et al. Dual-Phase Glass Ceramic: Structure, Dual-Modal Luminescence, and Temperature Sensing Behaviors. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2015;7(34):19484-19493.

<https://doi.org/10.1021/acsami.5b06036>

160. Chen X, Zhang Y, Bu Y, et al. A multi-mode optical thermometer based on the up-conversion $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphor. *J Lumin*. 2023;261:119907.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.119907>

161. Cao L, Liu X, Mi X, Wang R. Up-conversion luminescent properties of $\text{CaGdAl}_3\text{O}_7:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ as a ratio optical thermometer. *Vacuum*. 2024;226:113297.

<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2024.113297>

162. Xu SJ, Chen YH, Jiang Y, Ashraf GA, Guo H. Up-conversion $\text{La}_4\text{GeO}_8:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ optical thermometer based on fluorescence intensity ratio technique. *J Lumin*. 2022;251:119193.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119193>

163. Zhang Y, Liu J, Zhang H, He Q, Liang X, Xiang W. Ultra-stable $\text{Tb}^{3+}:\text{CsPbI}_3$ nanocrystal glasses for wide-range high-sensitivity optical temperature sensing. *J Eur Ceram Soc*. 2020;40(15):6023-6030.

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.016>

164. Gotti R, Lamperti M, Gatti D, Marangoni M. Laser-Based Primary Thermometry: A Review. J Phys Chem Ref Data. 2021;50(3).

<https://doi.org/10.1063/5.0055297>

165. Brites CDS, Balabhadra S, Carlos LD. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. Adv Opt Mater. 2019;7(5):1801239.

<https://doi.org/10.1002/adom.201801239>