

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

GABRIEL FABRÍCIO DE SOUZA

**MICROESPECTROCOPIA FLUORESCENTE HIPERESPECTRAL APLICADO AO
ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES FINOS DE NANOCRISTAIS
DE PEROVSKITA $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{(3-x)}$**

Poços de Caldas/MG

2023

GABRIEL FABRÍCIO DE SOUZA

**MICROESPECTROCOPIA FLUORESCENTE HIPERESPECTRAL APLICADO AO
ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES FINOS DE NANOCRISTAIS
DE PEROVSKITA $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{(3-x)}$**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Alfenas. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas.

Poços de Caldas/MG

2023

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Souza, Gabriel Fabrício de.

Microespectroscopia fluorescente hiperespectral aplicado ao estudo das propriedades ópticas de filmes finos de nanocristais de perovskita CsPbBrI(3-x) / Gabriel Fabrício de Souza. - Poços de Caldas, MG, 2023. 103 f. : il. -

Orientador(a): Marcelo Gonçalves Vivas.
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2023.
Bibliografia.

1. Nanocristais semicondutores de perovskita. 2. Microscopia de fluorescência hiperespectral. 3. Fotoengrandecimento da fase brometo. 4. Fotodegradação da fase iodeto. 5. Fotoconversão das fases brometo em iodeto. I. Vivas, Marcelo Gonçalves, orient. II. Título.

“Microespectroscopia fluorescente hiperespectral aplicado ao estudo das propriedades ópticas de filmes finos de nanocristais de perovskita CsPb(Br(x)I(3-x))”

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 16 de fevereiro de 2023

Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça
Instituição: Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Marco Antônio Schiavon
Instituição: Universidade Federal de São João Del-Rei



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Gonçalves Vivas, Professor do Magistério Superior**, em 25/04/2023, às 10:21, 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 **Cleber Renato Mendonça, Usuário Externo**, em 25/04/2023, às 11:41, 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 **Marco Antonio Schiavon, Usuário Externo**, em 25/04/2023, às 15:25, 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://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0940618** e o código CRC **A90C77D0**.

À minha mãe, por sempre me proporcionar amor e
Educação. Eu amo você!

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas foram essenciais para meus estudos, permanência e conclusão desta etapa, portanto, não poderia deixar de agradecê-las.

Primeiramente, agradeço aos meus pais, que com toda a sua simplicidade não mediram esforços pessoais e financeiros para que sempre pudesse dedicar à minha formação acadêmica, mesmo com todas as adversidades atuais do país. Essa conquista é de vocês!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas, em seu empenho para me iniciar na pesquisa em Física Experimental e por dividir comigo meus primeiros passos na jornada acadêmica na Pós-Graduação. Seu apoio e disponibilidade foi essencial para me familiarizar com a dinâmica laboratorial e aprendizagem em novos conhecimentos. Aprendi muito ao longo deste curto tempo e espero aprender ainda mais.

A todos os professores que ministraram alguma disciplina durante o tempo de integralização dos créditos no programa, em especial, ao professor Rodrigo Rocha Cuzinato, por toda a sua disponibilidade a tirar minhas dúvidas além dos horários pré-estabelecidos e pelas ricas discussões sobre as disciplinas e a jornada acadêmica.

Ao Prof. Dr. Marco Antônio Schiavon e ao Grupo de Pesquisa em Química de Materiais da Universidade Federal de São João Del-Rei, pelas amostras cedidas para realização desta pesquisa.

A secretária da Pós-Graduação Fernanda Cristina Bertoluci Pavani e a secretária de Assuntos Comunitários e Estudantis Kênia Eliber Viera, por toda sua gentileza a sempre esclarecer minhas dúvidas e as conversas durante o horário de almoço.

A minha dupla no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fotônica, Débora Cristina da Silva Rodrigues, por tornar essa jornada de aprendizagem mais palatável e por compartilhar comigo sua cultura local. Obrigado!

As profissionais da limpeza da universidade, em especial a Sirlene Carvalho, por sempre me socorrer quando esquecia a chave do Laboratório em casa e pelas conversas tão agradáveis ao longo da minha caminhada.

As amigas que fiz: do mestrado em Física Vânia Fagundes e Mislene Reis; e do doutorado em Química Lucas Henrico Pereira, por sempre acrescentarem na minha formação e pelos momentos de descontração.

As grandes amigas que fiz pelo caminho. Da cidade (Iago Ananias, Karen Toccaceli, Paulo de Melo). Da graduação (Alison, Charles, João, Marcus, Pri, Robert, Thays). Do RONDON (Aline, Ana Carol, Carolina, Cássia, Dani, Elayne, Igor, Ju, Lets, Léo, Paty, Mari e

outra Mary). E da vida (Bárbara, Cosme, Duke, Esthér, Gabie, Gabriela Karolaine, Isabella, Lety, Mari, Mateus, Tainá) por sempre estarem dispostos a me ajudar, na grandeza das suas possibilidades, ouvirem minhas queixas, reclamações e estarem comigo nos meus momentos de pequenas alegrias. Obrigado por tudo amigos.

A FAPEMIG pelo aporte financeiro que possibilitou meus estudos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Nanocristais de Perovskita (ABX_3) tem se mostrado um material extremamente promissor para aplicações em células solares, dispositivos optoeletrônicos, fotocatalisadores, sensores de umidade e temperatura, dispositivos de memória, limitadores de potência óptica e fotodetectores de baixo custo de alta eficiência. Tais características se devem a sua elevada eficiência quântica de fluorescência, aliada a condução iônica dos portadores de carga. Contudo, tanto os mecanismos de Difusão Iônica desencadeados pela fotoexcitação como a transferência de energia entre os nanocristais (NCs) são pouco compreendidos. Para contornar estes problemas, NCs de perovskita de haleto com diferentes composições químicas vem sendo propostas tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. Neste contexto, esta dissertação teve como objetivo o estudo de algumas propriedades desencadeadas pela fotoluminescência, em Filmes Finos de nanocristais perovskita $CsPbBr_xI_{(3-x)}$, através da técnica de Microespectroscopia de Fluorescência Hiperespectral resolvida em frequência. Essa técnica foi implementada no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fotônica da Universidade Federal de Alenas, para utilização imediata neste projeto. A primeira parte desta dissertação, consistiu em montar o aparato experimental e seus respectivos programas de interpretação/análise dos dados. Testes iniciais foram feitos com letras impressas em papel *Chamex*, com gramatura de 90 g/m², a fim de testar e ajustar as configurações para sondagens das amostras. Uma vez que todo o sistema óptico foi desenvolvido e testado, foram investigados os processos ópticos apresentados pelos Filmes Finos de nanocristais de Perovskita $CsPbBr_3$, $CsPbBr_2I$ e $CsPbBrI_2$. Para as amostras $CsPbBr_3$ foram identificadas um aumento na intensidade de fluorescência em relação a fluorescência inicial (24 a 70%) e um leve alargamento no comprimento de onda máximo, para o vermelho, associado ao pico da emissão. Neste caso, a potência acelerou a cinética dos efeitos exibidos. As amostras de $CsPbBr_2I$ exibiram conversão das fases iodeto em brometo como principal característica da fotoluminescência. Com o início da irradiação, a fase de I sofreu uma queda abrupta até a estabilização, enquanto a fase brometo iniciou um crescimento significativo, superando a intensidade de fluorescência inicial apresentada pela fase iodeto. Foi identificado que o aumento da potência acelera o efeito da fotoconversão. Acontece que, com a irradiação, os átomos de I, que inicialmente estava organizado junto com os átomos de Br ao longo da extensão do material são expulsos da rede cristalina, fazendo com que haja regiões ricas em cada fase haleto. Por isso, foi utilizado o método Linear *Unmixing* para determinação da contribuição de cada fase haleto, à fluorescência total apresentada, onde percebeu-se uma região rica na fase de Br (região central); região de mistura entre as fases haleto, formando um

halo nas regiões adjacentes a região central; e uma região rica na fase de I externa ao halo. A região central que apresentou domínios na fase brometo, foi quantificada e observou-se uma tendência de aumento do comprimento de difusão da fase iodeto, à medida que se aumentou a potência de irradiação. Por fim, as amostras CsPbBr₂ apresentaram efeito de fotodegradação. Mesmo para a menor potência irradiada, o fenômeno de fotodegradação foi imediato. Também foi observado recuperação no escuro, após 30 minutos, mostrando uma reversibilidade total do processo, para a potência de 50 μ W. Pode-se concluir que a técnica implementada é eficaz, pois permitiu estudar vários fenômenos desencadeados pela fotoluminescência, cujos resultados estão em concordância com os resultados apresentados na Literatura.

Palavras-chave: nanocristais semicondutores de perovskita; microscopia de fluorescência hiperespectral; fotoengrandecimento da fase brometo; fotodegradação da fase iodeto; fotoconversão das fases brometo em iodeto.

ABSTRACT

Perovskite nanocrystals (ABX_3) has shown to be an extremely promising material for applications in solar cells, optoelectronic devices, photocatalysts, humidity and temperature sensors, memory devices, optical power limiters and low-cost high-efficiency photodetectors. Such characteristics are due to its high quantum efficiency of fluorescence, allied to the ionic conduction of the charge carriers. However, both the Ion Diffusion mechanisms triggered by photoexcitation and the energy transfer between nanocrystals (NCs) are poorly understood. To overcome these problems, halide perovskite NCs with different chemical compositions have been proposed both from a theoretical and experimental point of view. In this context, this dissertation aimed to study some properties triggered by photoluminescence, in Thin Films of $CsPbBr_xI_{(3-x)}$ perovskite nanocrystals, through the technique of Frequency Resolved Hyperspectral Fluorescence Microspectroscopy. This technique was implemented at the Optical and Photonic Spectroscopy Laboratory of the Federal University of Alfenas, for immediate use in this project. The first part of this dissertation consisted of setting up the experimental apparatus and their respective data interpretation/analysis programs. Initial tests were carried out with letters printed on Chamex paper, with a weight of 90 g/m^2 , in order to test and adjust the settings for probing the samples. Once the entire optical system was developed and tested, the optical processes presented by the Thin Films of Perovskite nanocrystals $CsPbBr_3$, $CsPbBr_2I$ and $CsPbBrI_2$ were investigated. For the $CsPbBr_3$ samples, an increase in fluorescence intensity was identified in relation to the initial fluorescence (24 to 70%) and a slight increase in the maximum wavelength, towards the red, associated with the emission peak. In this case, potency accelerated the kinetics of the displayed effects. $CsPbBr_2I$ samples exhibited conversion of iodide to bromide phases as the main feature of photoluminescence. With the beginning of irradiation, the I phase suffered an abrupt drop until stabilization, while the bromide phase started a significant growth, surpassing the initial fluorescence intensity presented by the iodide phase. It was identified that increasing the power accelerates the photoconversion effect. It turns out that, with irradiation, the I atoms, which were initially organized together with the Br atoms along the length of the material, are expelled from the crystal lattice, causing rich regions to exist in each halide phase. Therefore, the Linear Unmixing method was used to determine the contribution of each halide phase to the total fluorescence presented, where a region rich in the Br phase was perceived (central region); mixing region between the halide phases, forming a halo in the regions adjacent to the central region; and an I-phase-rich region external to the halo. The central region that

presented domains in the bromide phase was quantified and a trend towards an increase in the diffusion length of the iodide phase was observed, as the irradiation power increased. Finally, the CsPbBrI₂ samples showed photodegradation effect. Even for the lowest radiated power, the photobleaching phenomenon was immediate. Recovery in the dark was also observed after 30 minutes, showing a total reversibility of the process, for the power of 50 μ W. It can be concluded that the implemented technique is effective, as it allowed the study of several phenomena triggered by photoluminescence, whose results are in agreement with the results presented in the Literature.

Keywords: perovskite semiconductor nanocrystals; hyperspectral fluorescence microscopy; photoenlargement of the bromide phase; reversible photodegradation of the iodide phase; photoconversion of bromide to iodide phases.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Aplicações apresentadas pelas Perovskitas de haletos.	23
Figura 2 - Resumo esquemático das aplicações apresentadas pelas perovskitas de haletos. ...	26
Figura 3 - Estrutura de um QD do tipo caroço/casca de CdSe/CdS.	27
Figura 4 - Comparação entre os níveis de energia eletrônica e sua dependência com o número de átomos ligados.	27
Figura 5 - Esquema de comparação entre os diagramas de níveis de energia de materiais do tipo <i>bulk</i> , semicondutores nanocristalinos em função do tamanho de partícula (QDs) e moléculas.	29
Figura 6 - Variação da luminescência em função do <i>bandgap</i> de acordo com os tamanhos dos nanocristais.	29
Figura 7 - Variação da luminescência em função do <i>bandgap</i> de acordo com os tamanhos dos nanocristais.	31
Figura 8 - Estrutura Cristalina ideal de uma perovskita do tipo ABX ₃	32
Figura 9 - Elementos que podem ocupar sítios na estrutura cristalina de uma perovskita do tipo ABX ₃	32
Figura 10 - Representação da distorção do octaedro BX ₆ da perovskita e as estruturas cristalinas possíveis para a fórmula geral do tipo ABX ₃	33
Figura 11 - Propriedades do Cs ₄ PbX ₆ e CsPbBr ₃	35
Figura 12 - Estados eletrônicos do spin da molécula para o estado eletrônico fundamental e os estados excitados singleto e tripleto.	37
Figura 13 - Esquema simplificado do diagrama de Jablonski com a representação dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. A figura indica os níveis de energia e a excitação através de um fóton. S ₀ e S ₁ são os estados eletrônicos singletos fundamental e o primeiro estado excitado, respectivamente. O estado descrito por T ₁ corresponde ao primeiro estado tripleto excitado.	38
Figura 14 - Esquema para a medida da fluorescência polarizada.	42
Figura 15 - Representação de um éxciton antes (a) e depois (b) de sua formação.	44
Figura 16 - Modelo de Bohr para o átomo de Hidrogênio.	45
Figura 17 - Configuração Experimental para monitoramento simultâneo de duas faixas de comprimento de onda em (a) e seu diagrama de fluxo em (b).	47
Figura 18 - Espectro de PL em filmes finos sob excitação contínua para CsPbBr ₂ I.	48

Figura 19 - (a) Esquema de ativação de íons móveis, difusão e processo de substituição de haletos no filme CsPbBr ₂ I sob iluminação com laser focalizado. (b) Íons móveis no plano Pb-I de filmes mistos de haleto perovskita.	49
Figura 20 - (a) Mapeamento de intensidade de PL da fase Br. (b) Intensidade de PL média da fase Br e da fase I em função da distância do ponto de iluminação. (c) Mapeamento do tempo de vida da PL da fase de Br. (d) Mapeamento do tempo de vida da PL da fase de I. (e) Vida útil da PL da fase de Br e da fase de I em função da distância após a iluminação.	50
Figura 21 - (a) Curva da intensidade de PL <i>versus</i> tempo para CsPbBr ₂ I, mostrando tempo de vida da PL para as fases de I e Br; (b) Curva da intensidade <i>versus</i> comprimento de onda sob excitação contínua, a uma densidade de potência do laser de 15 kW cm ⁻² , em Filmes Finos de CsPbBr _{1,2} I _{1,8}	52
Figura 22 - Respostas de PL de perovskita de halogeneto misto sob iluminação contínua para o efeito da (a) fotodegradação da fase de I, e (b) Vida útil efetiva para as fases de Br e I.	52
Figura 23 - Absorbância para CsPbBr _{1,5} I _{1,5} imerso em DCM.	53
Figura 24 - Imagens em MEV para filme de perovskita de haletos misto imersos em DMC antes (na coluna superior) e depois (coluna inferior) da irradiação com luz visível por 16 h.	54
Figura 25 - Espectros de absorção dos filmes (A) MAPbBr _{1,5} I _{1,5} e (B) CsPbBr _{1,5} I _{1,5} depositados em vidro FTO: (a) antes da fotoirradiação, (b) após 20 min de irradiação usando intensidade de luz de 150 mW cm ⁻² mostrando Segregação de Fase, e (c) recuperação após 2 h no escuro.	55
Figura 26 - Espectros de fluorescência <i>versus</i> comprimento de onda com recuperação no escuro para: CsPbBr _{1,2} I _{1,8} de alta densidade em (a) com potência de irradiação de 30 W cm ⁻² ; CsPbBr _{1,2} I _{1,8} de baixa densidade em (b) com potência de irradiação de 6 W cm ⁻²	56
Figura 27 - Formas para aquisição do cubo de dados em Imagens Hiperespectrais com coordenadas espaciais (x, y) e a coordenada espectral (λ).	57
Figura 28 - Configuração da técnica de Microscopia Confocal Hiperespectral.	58
Figura 29 - Espectros de excitação e emissão de isotiocianato de fluoresceína e iodeto de propídio.	59
Figura 30 - Aparato óptico para captação do espectro de fluorescência.	62
Figura 31 - Imagens fluorescentes bidimensionais para Ag e Cl, respectivamente.	67

Figura 32 - Mapa Quadridimensional de Imagens Fluorescentes Hiperespectrais.....	68
Figura 33 - Espectro de intensidade <i>versus</i> comprimento de onda para Ag e Cl.....	68
Figura 34 - Imagem fluorescente de um Fio de Cabelo.	69
Figura 35 - Mapa de intensidade por comprimento para o Fio de Cabelo.	69
Figura 36 - Bandas de emissão fluorescente do papel.....	70
Figura 37 - (a) Integração do sinal de emissão e decomposição das bandas para identificação das regiões de maior emissão de luz para cada fluoróforo e (b) Contribuição das bandas de emissão para a fluorescência do papel.	71
Figura 38 - Espectro de intensidade <i>versus</i> Comprimento de Onda para (a) Ag e (b) Cl.	72
Figura 39 - Mapa de cor de <i>R</i> em função das posições e da amostra (a) Ag e (b) Cl.....	73
Figura 40 - Da esquerda à direita: espectros de fluorescência por comprimento de onda; fluorescência integrada <i>versus</i> tempo com ajuste de curvas pelo MMQ; e comprimento de onda máximo em função do tempo, para (a) 44 μW , (b) 380 μW e (c) 750 μW	75
Figura 41 - Imagem fluorescente do comprimento de onda <i>versus</i> tempo em para (a) 44 μW ; (b) 380 μW ; e (c) 750 μW	76
Figura 42 - (a) Aumento (%) e (b) taxa de crescimento (s^{-1}) em função das potências de irradiação para o fenômeno do fotoengrandecimento.	77
Figura 43 - Imagens fluorescentes bidimensionais: (a) em relação ao comprimento de onda máximo e (b) em relação a intensidade de fluorescência, para 200 μm	78
Figura 44 - Espectros de fluorescência <i>versus</i> comprimento de onda e fluorescência integrada por tempo em (a), (c) e (e); e imagem fluorescente do comprimento de onda <i>versus</i> tempo em (b), (d) e (f) para 50 μW , 100 μW e 150 μW , respectivamente.	80
Figura 45 - Espectros de fluorescência normalizada <i>versus</i> comprimento de onda para a fotoconversão em (a); e Linear <i>Unmixing</i> em (b) para 100 μW	82
Figura 46 - Diâmetro de difusão para a fotoconversão para as potências de irradiação de (a) 100 μW e (b) 150 μW para CsPbBr ₂ I.	83
Figura 47 - Da esquerda à direita: Espectros de fluorescência por comprimento de onda; fluorescência integrada <i>versus</i> tempo com ajuste de curvas pelo MMQ; e comprimento de onda máximo em função do tempo, para (a) 25 μW ; (b) 50 μW ; (c) 150 μW ; e (d) 200 μW	84
Figura 48 - Imagem fluorescente do comprimento de onda <i>versus</i> tempo em para (a) 25 μW ; (b) 50 μW ; (c) 100 μW e (d) 150 μW	86

Figura 49 - Taxas de Decrescimento para o Fenômeno da fotodegradação para as regiões com decrescimento (a) rápido e (b) lento para as diferentes potências de irradiação. . .	87
Figura 50 - Espectro de fluorescência normalizada em função do tempo para a fotodegradação em 50 μW , com intervalo de tempo de 30 minutos entre medidas.....	88
Figura 51 - Espectros de fluorescência por comprimento de onda; fluorescência integrada <i>versus</i> tempo com ajuste de curvas pelo MMQ; e comprimento de onda máximo em função do tempo, para (a) 150 μW ; (b) 200 μW ; e (c) 250 μW	96
Figura 52 - Espectros de fluorescência por comprimento de onda; fluorescência integrada <i>versus</i> tempo com ajuste de curvas pelo MMQ; e comprimento de onda máximo em função do tempo, para (a) 324 μW ; (b) 450 μW ; e (c) 500 μW	97
Figura 53 - Espectros de fluorescência por comprimento de onda; fluorescência integrada <i>versus</i> tempo com ajuste de curvas pelo MMQ; e comprimento de onda máximo em função do tempo, para (a) 548 μW ; e (b) 650 μW	98
Figura 54 - Imagem fluorescente do comprimento de onda <i>versus</i> tempo em para 150 μW em (a), 200 μW em (b), 250 μW em (c) 324 μW em (d), 450 μW em (e), 500 μW em (f).	99
Figura 55 - Imagem fluorescente do comprimento de onda <i>versus</i> tempo em para 548 μW em (a) e 650 μW em (b).....	100
Figura 56 - Imagens fluorescentes bidimensionais: (a) em relação ao comprimento de onda máximo e (b) em relação a intensidade de fluorescência, para 150 μm	101
Figura 57 - Imagens fluorescentes bidimensionais: (a) em relação ao comprimento de onda máximo e (b) em relação a intensidade de fluorescência, para 250 μm	101
Figura 58 - Espectros de fluorescência normalizada <i>versus</i> comprimento de onda para a fotoconversão em (a); e Linear <i>Unmixing</i> em (b) para 50 e 150 μW	102
Figura 59 - Diâmetro de difusão para a fotoconversão, com potência de irradiação de 50 μW	102
Figura 60 - (a) Comprimento e (b) diâmetro de difusão para a fotoconversão, com potência de irradiação de 150 μW	103

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 - Parte A do aparato experimental desenvolvido	63
Fotografia 2 - Parte B do aparato experimental desenvolvido	64
Fotografia 3 - Fotografia em outro ângulo do aparato experimental desenvolvido	65

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Percentual de aumento da fluorescência em relação às potências de irradiação.....77
- Tabela 2 - Comprimento e diâmetro de difusão correlacionados com a fotoconversão..... 83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AO	Orbitais Atômicos (do inglês, <i>Atomic Orbital</i>)
BC	Banda de Condução
Br	Bromo
BV	Banda de Valência
Cl	Cloro
Cs	Césio
CW	<i>Laser</i> de corrente contínua (do inglês, <i>Continuous Wave</i>)
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, <i>Density Functional Theory</i>)
FLIM	Microscopia de Fluorescência Confocal resolvida no Tempo (do inglês, <i>Confocal-based Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy</i>)
HSI	Microscopia Óptica de Imagem Hiperespectral (do inglês, <i>Hyperspectral Imaging</i>)
I	Iodo
LEDs	Dispositivos Optoeletrônicos
LEOF	Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fotônica
MO	Orbitais Moleculares (do inglês, <i>Molecular Orbitals</i>)
NCs	Nanocristais
NPs	Nanopartículas
Pb	Chumbo
PQDs	Pontos Quânticos de Perovskita (do inglês, <i>Perovskite Quantum Dots</i>)
QDs	Pontos quânticos (do inglês, <i>Quantum Dots</i>)
QW	Poço Quântico (do inglês, <i>Quantum Well</i>)
QWi	Fio Quântico (do inglês, <i>Quantum Wire</i>)
TEM	Modos Eletromagnéticos Transversais
UNIFAL-MG	Universidade Federal de Alfenas
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

k_r	Constante de decaimento radiativo
k_{lento}	Taxa de Decrescimento lento
$k_{rápido}$	Taxa de Decrescimento rápido
k_{nr}	Constante de decaimento não-radiativo
I_F	Intensidade de Fluorescência
S_V	Sensibilidades de Emissão Vertical
S_H	Sensibilidade de Emissão Horizontal
V	Volume Molecular
H	Coefficiente de Viscosidade do Fluido
m_e	Massa do Elétron
v	Velocidade
r	Distância do elétron ao Núcleo
m_e^*	Massa Efetiva do Elétron
m_b^*	Massa Efetiva do Buraco
m_0	Massa do Elétron em repouso
μ^*	Massa Reduzida
A	Concentração do Fluoróforo Medido
j	Número de canais de detecção
τ	Tempo de Vida do Estado Excitado
H	Orientação Horizontal
T	Temperatura da Molécula
k_B	Constante de Boltzmann
τ_f	Tempo de vida de Luminescência
n	Número Quântico
ϵ_r	Constante Dielétrica do Meio onde se encontra o elétron e o buraco
S	Sinal Total Coletado pelo Canal
R	Espectros de emissão de referência dos fluoróforos
i	Número de fluoróforos
V	Orientação Vertical
\hbar	Constante de Plank reduzida
μ	Massa Efetiva do par elétron-buraco
ν	Frequência da Radiação

ω	Frequência Angular
ΦF	Rendimento Quântico de Fluorescência
a	Parâmetro da Célula Unitária Cúbica
a_B	Raio do éxciton de Bohr
AN	Abertura Numérica
c	Velocidade da Luz
e	Carga do Elétron
E	Energia do Fóton
e^-	Elétron
F_c	Força Centrípeta
F_e	Força Elétrica
G	Fator de Correção G
h^+	Buraco
k	Constante dielétrica do nanocristal
L	Momento Angular
LR	Limite de Resolução
N	Taxa de decaimento do fluoróforo no estado excitado
r	Anisotropia de Fluorescência
R	Anisotropia de Fluorescência corrigida
r_A	Raio Iônico de A
r_B	Raio Iônico de B
r_X	Raio Iônico de X
t	Desvio da Idealidade da Estrutura Cúbica
u	Fator Octaédrico
Z	Número Atômico
λ	Comprimento de Onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	OBJETIVOS	23
1.1.1	Objetivos Específicos	24
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	24
2	REFERENCIAL TEÓRICO	25
2.1	NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES E DE PEROVSKITA	25
2.1.1	Nanocristais Semicondutores	25
2.1.2	Nanocristais de Perovskita	30
2.2	PROPRIEDADES ÓPTICAS E PROCESSOS FOTOFÍSICOS	36
2.2.1	Fluorescência	36
2.2.2	Éxciton	43
3	REVISÃO DE LITERATURA	47
3.1	PROCESSOS FOTOFÍSICOS	47
3.1.1	Segregação de Fase e Difusão Iônica	47
3.1.2	Fotoengrandecimento, fotoconversão e fotodegradação	51
3.1.3	Reversibilidade do Processo de fotoluminescência	54
3.2	MICROSCOPIA ÓPTICA DE IMAGEM HIPERESPECTRAL	56
3.2.1	Método Linear <i>Unmixing</i>	58
4	MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1	PROCESSO DE SÍNTESE DAS AMOSTRAS	61
4.1.1	Síntese Coloidal dos Nanocristais de Perovskitas CsPbX₃ (X= Br, I)	61
4.1.2	Preparação dos filmes finos de CsPbX₃ (X= Br, I)	61
4.2	CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL	62
4.3	CALIBRAÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL	66
4.2.1	Microscopia de Imagem Hiperespectral	66
4.2.2	Linear <i>Unmixing</i>	69

4.2.3	Anisotropia de Fluorescência	71
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
5.1	FOTOENGRANDECIMENTO DA FASE DE BROMO.....	74
5.1.1	Espectros de fluorescência em função da potência para o fotoengrandecimento ..	74
5.1.2	Imagem fluorescente para o fotoengrandecimento	78
5.2	FOTOCONVERSÃO DA FASE DE IODO NA FASE DE BROMO	79
5.2.1	Espectros de fluorescência em função da potência para a fotoconversão	79
5.2.2	Imagem fluorescente associada ao método Linear <i>Unmixing</i> para a fotoconversão	81
5.3	FOTODEGRADAÇÃO REVERSÍVEL DA FASE DE IODO	84
5.3.1	Espectros de fluorescência em função da potência para a fotodegradação	84
5.3.2	Reversibilidade do Processo de fotodegradação	87
6	CONCLUSÕES	89
	REFERÊNCIAS	91
	APÊNDICE A – Gráficos para o efeito do fotoengrandecimento PL da fase de Br em função de diferentes potências de irradiação.....	96
	APÊNDICE B – Imagens Fluorescentes para o fotoengrandecimento	101
	APÊNDICE C – Bandas de Emissão fluorescente associadas ao método de Linear <i>Unmixing</i> para a fotoconversão.....	102

1 INTRODUÇÃO

Em meados da década de 80, houve um grande avanço nas técnicas de caracterização da matéria e crescimento de cristais, tornando possível a construção e visualização de materiais com microestruturas em escala nanométricas [1].

Com isso, foi possível construir microestruturas semicondutoras com baixa dimensionalidade, por meio da manipulação a nível molecular, com precisão atômica, cujas propriedades ópticas e eletrônicas distinguem significativamente das propriedades apresentadas pelos respectivos materiais bulk, uma vez que suas propriedades são diferentes da escala macro, devido à redução da dimensão da matéria [2].

Assim, as características de suas propriedades físicas e químicas possui forte dependência com seu tamanho, composição e arranjo dos átomos [2], visto que apresentam confinamento dos portadores de carga (elétrons, buracos e éxcitons) em uma ou mais dimensões espaciais, descrito com comportamento intermediário entre átomos, moléculas e sólidos cristalinos [1].

Com grande interesse de estudo, os Nanocristais (NCs) semicondutores são um tipo de materiais nanométricos que além de apresentarem confinamento dos portadores de carga tridimensional em regiões nanométricas, podem ter suas características alteradas modificando o tamanho das nanopartículas e/ou composição [2]. Isso acarreta a formação de níveis discretos de energia no sistema, ao invés de apresentarem níveis quase-contínuos como observados nos materiais bulk, atraindo grande interesse para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos [3], uma vez que apresentam forte intensidade de luminescência [2].

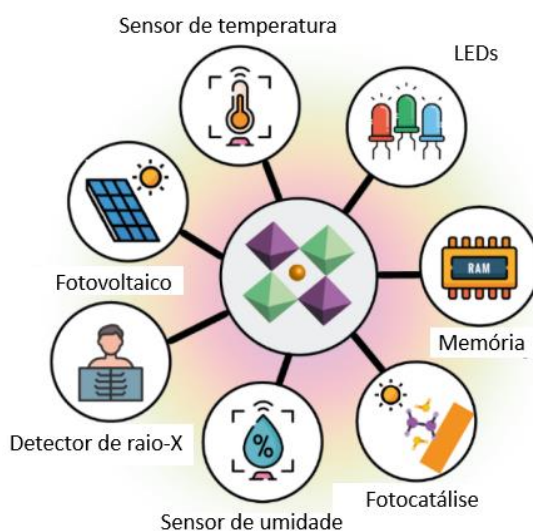
No caso particular das perovskitas de haleto misto de chumbo e cério (CsPbX_3 , $X = \text{Cl, Br, I}$), é possível ajustar os espectros de fotoluminescência em toda a região espectral visível (410 - 700 nm) alterando apenas a composição dos elementos sítios em X. Essa mudança dos átomos alocados em X, contribui para apresentarem altos valores de rendimento quântico de fotoluminescência, em torno de 10 a 80% [2, 4].

As principais aplicações desses materiais são vistas em células solares, dispositivos optoeletrônicos (LEDs), fotocatalisadores, sensores de umidade e temperatura, dispositivos de memória, detectores de raios X, chaves ultrarápidas de sinais ópticos, limitadores de potência óptica e lasers, como pode ser visto pela Figura 1.

Contudo, essas aplicações apresentam problemas de estabilidade e eficiência de conversão de energia [2, 5]. Filmes de perovskita de haleto misto quando excitados com radiação equivalente ao bandgap (diferença de energia entre as bandas de valência e condução) do

material exibem Segregação das Fases haleto, com formação de domínios ricos em Br e I, mudando o comprimento de onda de emissão durante a operação do dispositivo emissor de luz. Além disso, essas fases segregadas induzem uma mobilidade de íons haleto fotoinduzidos, que, por sua vez, afeta o desempenho fotovoltaico à medida que os íons se acumulam na superfície do eletrodo e induzem efeitos de polarização, histerese e degradação de haleto, por exemplo [6].

Figura 1 - Aplicações apresentadas pelas Perovskitas de haleto



Fonte: Retirado de [5]

Como ainda não há consenso dos pesquisadores sobre os mecanismos que induzem a Segregação de Fase nestes materiais, estudos computacionais e experimentais vêm sendo feitos pela comunidade científica, para entender alguns fenômenos reportados, como a natureza física dos íons móveis, ativação e interação dos íons sob iluminação, bem como seus mecanismos de Segregação de Fase e Difusão Iônica [4, 5, 6].

A partir destes estudos incipientes surge a proposta deste trabalho, na tentativa de compreender alguns fenômenos desencadeados por fotoluminescência em perovskitas inorgânicas CsPbX_3 , $\text{X} = \text{Br}$ e I .

1.1 OBJETIVOS

Estudar os fenômenos desencadeados pela fotoluminescência apresentados em Nanocristais Semicondutores de Perovskita $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{(1-x)}$ sob iluminação contínua.

1.1.1 Objetivos Específicos

- a. Desenvolver um sistema de microespectroscopia de fluorescência hiperespectral resolvida em frequência;
- b. Investigar nanocristais de perovskita de haletos misto nas composições CsPbBr₂I, CsPbBr₂I₂ e CsPbBr₃ para compreender sua relação sobre os efeitos da fotoluminescência, utilizando o Sistema desenvolvido;
- c. Utilizar métodos de análise multivariada para obter informações temporais e espaciais dos fenômenos ópticos observados, a fim de correlacioná-los com a estrutura química dos nanocristais.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho está organizado da seguinte forma: no Capítulo 2 será apresentado a fundamentação teórica referente aos nanocristais semicondutores e de perovskita, explanando de forma detalhada suas propriedades estruturais, optoeletrônicas e os processos fotofísicos envolvidos: absorção e emissão da luz (fluorescência), distribuição eletrônica, tempo de vida, rendimento quântico e anisotropia de fluorescência.

No Capítulo 3 concentra-se a revisão de literatura que abarca as ideias principais que permeiam os objetivos deste estudo: os mecanismos de Difusão Iônica e Segregação de Fase. Também serão abordadas as ideias principais da técnica elaborada para os estudos dos mecanismos supracitados e o método para interpretação e análise dos dados.

No Capítulo 4 será apresentado o aparato óptico experimental, que foi desenvolvido no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fotônica (LEOF) da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) e seus métodos de calibração. Cabe salientar que as amostras utilizadas nesta pesquisa foram cedidas pelo Grupo de Pesquisa em Química de Materiais (GPQM), da Universidade Federal de São João Del-Rei (UFSJ).

No Capítulo 5 serão apresentados os Resultados e Discussões pertinentes, obtidos após a coleta dos dados e, em sequência, as Conclusões, Referências Bibliográficas e Apêndices.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Os Pontos Quânticos de semicondutores têm suas propriedades e características relacionadas com o tamanho de suas Nanopartículas (NPs). Como o menor raio possível é da ordem do raio do éxciton de Bohr, a diminuição de átomos no material gera um aumento na intensidade das interações coulombianas entre os átomos da rede, exibindo efeitos de confinamento espacial nos portadores de carga [7, 8, 9].

Esses materiais possuem aproximadamente 10^4 átomos, número significativamente menor que nos materiais *bulk*, que contém cerca de 10^{23} átomos. Isso acarreta uma modificação na densidade dos estados eletrônicos do material, de forma que os níveis de energia são discretizados e comparados aos de um átomo [7, 8, 9].

2.1 NANOCRISTAIS SEMICONDUCTORES E DE PEROVSKITA

2.1.1 Nanocristais Semicondutores

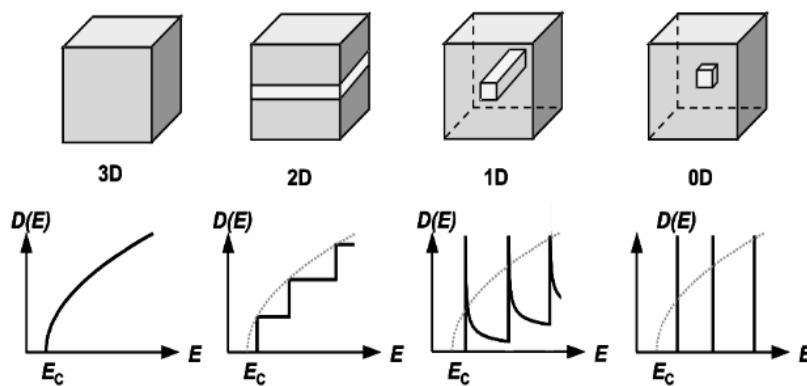
Pontos quânticos (do inglês, *Quantum Dots* – QDs) são partículas coloidais, feitas de materiais semicondutores com diâmetro entre 2 a 10 nm, que apresentam um sistema de confinamento *quantum*-mecânico dos portadores de carga tridimensional, relacionada ao confinamento de éxcitons (par elétron-buraco), resultando num espectro discreto de energia [3, 10].

O confinamento quântico está intrinsecamente relacionado com a posição e momento das partículas confinadas, como resultado da mudança da densidade dos estados eletrônicos. Assim, uma sucessão de vibrações infinitesimais de energia nessa fase, são comprimidas, acarretando as transições intensas e únicas dos QDs [3, 11, 12]. Com isso ocorre um deslocamento da excitação eletrônica para regiões de maior energia quando ocorre a redução do tamanho das partículas a escala nanométrica, restringindo a capacidade de transição da oscilação [12]. Isso permite classificar diferentes estruturas quânticas de acordo com sua densidade de estados em função do tamanho e da dimensão confinada no semicondutor, como mostra a Figura 2.

Esse confinamento pode ser facilmente compreendido através dos graus de liberdade do semicondutor em função da sua Energia da banda de condução (E_c). Quando o material apresenta uma densidade de estados contínua, a estrutura é chamada de semicondutor *bulk* (3D), uma vez que não há limitação ao movimento dos portadores de carga. Se uma dimensão está confinada, a estrutura é chamada de Poço Quântico (do inglês, *Quantum Well* – QW),

pois está relacionada com materiais em que seus portadores de carga apresentam movimento em um plano bidimensional (2D). Para confinamentos que ocorrem em duas dimensões, há um único grau de liberdade (1D) para os elétrons, e a estrutura é chamada de Fio Quântico (do inglês, *Quantum Wire* – QWi). Por fim, se todas as dimensões estão confinadas, a estrutura é chamada de Pontos Quânticos (0D), visto que esses sistemas não apresentam grau de liberdade para os movimentos dos portadores de carga.

Figura 2 - Resumo esquemático das aplicações apresentadas pelas perovskitas de haletos

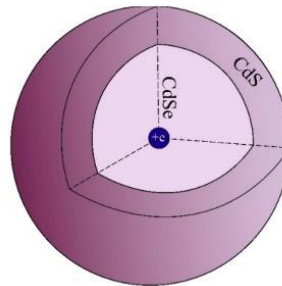


Fonte: Retirado de [5].

Os QDs podem ser classificados de acordo com o tipo da sua estrutura (tipo I, II ou quase-tipo I), que leva em consideração o *gap* dos semicondutores. Uma representação clássica do tipo core/shell (caroço/casca) pode ser vista pela Figura 3. A partícula semicondutora denominado “núcleo” é revestida por uma camada de outro material semicondutor chamado “casca”, que possui um *bandgap* maior que o do núcleo, sendo caracterizada como Tipo I. O núcleo, por sua vez, é responsável pelas propriedades ópticas fundamentais tais como a absorção e emissão de luz, e o invólucro é usado para passivar a superfície do núcleo com o objetivo de melhorar suas propriedades ópticas e reduzir o ataque químico [1, 3, 10].

Quando o tamanho de um cristal semicondutor atinge a escala nanométrica, os portadores eletrônicos (elétrons negativos e buracos positivos) sentem um forte potencial de confinamento e seus espectros de energia tornam-se discretos. Para cada um dos níveis de energia, o estado eletrônico é descrito por uma função de onda semelhante a um átomo, ou seja, uma distribuição de probabilidade no espaço muito semelhante à dos elétrons ligados a um núcleo.

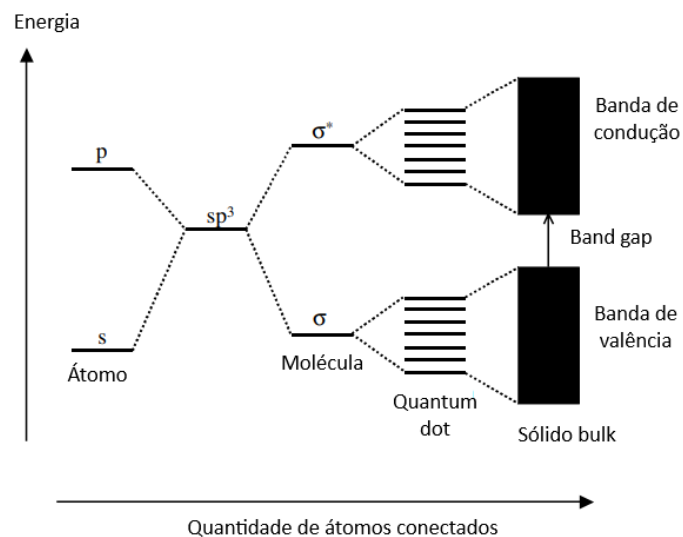
Figura 3 - Estrutura de um QD do tipo caroço/casca de CdSe/CdS



Fonte: Retirado de [14].

Dessa forma, é possível dizer que quando um cristal semiconductor atinge a escala nanométrica seus portadores de carga sentem um forte potencial de confinamento e seus espectros de energia tornam-se discretos [8]. Ao ligar uma quantidade maior de átomos, a energia discreta dos níveis dos orbitais atômicos se sobrepõem em energia de bandas, descritos por uma função de onda específica e permite classificá-los como materiais intermediários entre átomos, moléculas e sólidos cristalinos [15], como mostra a Figura 4.

Figura 4 - Comparação entre os níveis de energia eletrônico e sua dependência com o número de átomos ligados



Fonte: Retirado de [14].

Um átomo possui elétrons orbitando em torno do seu núcleo, com número de elétrons dependente do elemento em questão. Para casos mais simples, como o átomo de hidrogênio, um único elétron orbita em torno de um único próton e seus estados eletrônicos podem ser

quantificados. Ao analisar casos mais complexos, o maior número de elétrons envolvidos acarreta interações elétron-elétron e o cálculo dos níveis de energia se tornam mais complicados. Os elétrons são atribuídos a orbitais individuais e discretos de energia chamados de Orbitais Atômicos (do inglês, *Atomic Orbital* – AO) [1].

Nas moléculas as estruturas são maiores, resultado da combinação de vários átomos. Os elétrons orbitam coletivamente em torno de mais de um núcleo e são responsáveis pelo compartilhamento de átomos na estrutura, resultando nos Orbitais Moleculares (do inglês, *Molecular Orbitals* - MO) ligante e antiligante, com níveis discretos de energia [1].

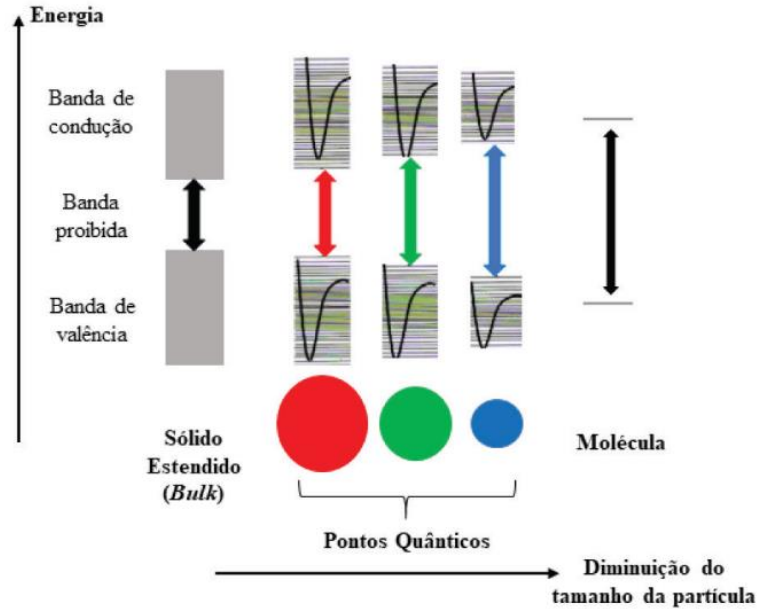
No caso dos sólidos cristalinos, sua estrutura eletrônica é descrita em termos de combinações periódicas de AO, uma vez que há uma superposição das bandas que podem ser preenchidas com números específicos de portadores de carga. Aqui, a estrutura não pode ser descrita com níveis discretos de energia [1].

Embora nos QDs seus níveis de energia sejam discretos, sua densidade é maior quando seu espaçamento entre bandas é menor, visto o número reduzido de átomos e moléculas nele contidas quando comparado a de um átomo ou grupo de átomos. Há interação entre os níveis atômicos mais altos ocupados para formar a Banda de Valência (BV) e, da mesma forma, os níveis mais baixos desocupados combinam-se para formar a Banda de Condução (BC). Caso o tamanho dos QDs diminua, seu confinamento quântico irá aumentar, o que influencia diretamente nas propriedades ópticas do nanocristal. Isso acarreta um espaçamento em seus níveis de energia, fazendo com que apresentem semelhanças com os níveis de energia dos átomos, como mostra a Figura 5 [1, 3].

Outro aspecto importante desses materiais é a sintonização das propriedades ópticas de acordo com o tamanho de suas NPs. Como é possível observar através da Figura 6, quando ocorre o aumento no tamanho da partícula, há um deslocamento da luminescência do material para comprimentos de onda maiores do espectro eletromagnético na faixa da luz visível. Assim, é possível sintonizar experimentalmente os espectros de absorção e emissão ópticas para aplicações optoeletrônicas específicas.

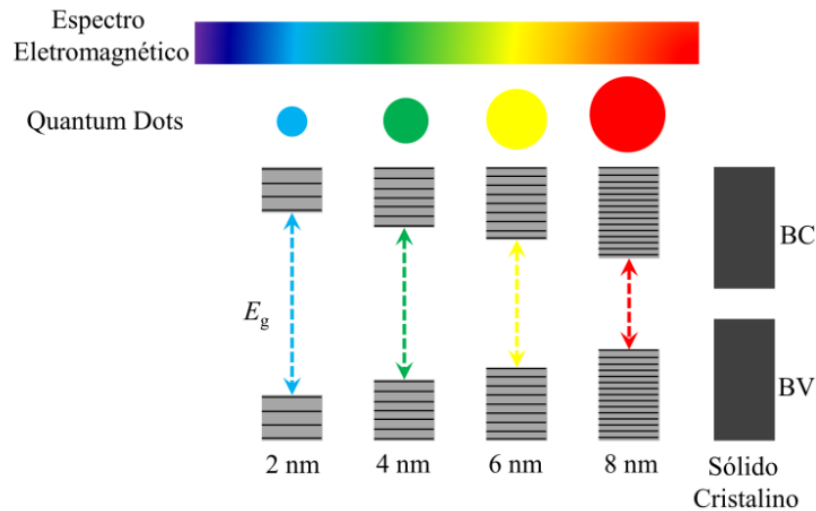
Os QDs confinam os portadores de cargas e mantêm uma coerência de *spin* destes transportadores em um período de tempo maior que seus respectivos materiais massivos, manifestando efeitos excitônicos [15]. Dessa forma, quando ocorre a incidência de radiação eletromagnética cujo comprimento de onda corresponde com o espectro de absorção do QD, ocorre a excitação eletrônica, no qual, um elétron (e^-) é promovido da BV à BC, deixando um buraco (h^+) na BV.

Figura 5 - Esquema de comparação entre os diagramas de níveis de energia de materiais do tipo *bulk*, semicondutores nanocristalinos em função do tamanho de partícula (QDs) e moléculas



Fonte: Retirado de [2].

Figura 6 - Variação da luminescência em função do *bandgap* de acordo com os tamanhos dos nanocristais



Fonte: Retirado de [3].

Nesse instante curto de tempo que ocorre a absorção da luz, o par elétron-buraco, chamado de éxciton, está ligado por atração coulombiana, sendo considerado uma “quase-partícula” neutra em um estado excitado. A distância entre eles deve ser da ordem do raio do éxciton de Bohr do material, podendo ser expressa pela Equação (1),

$$a_B = \frac{\hbar^2 k}{\mu e^2} \quad (1)$$

onde é \hbar a constante reduzida de Planck, k corresponde a constante dielétrica do nanocristal, μ é a massa efetiva do par elétron-buraco e, e representa a carga do elétron.

Se as dimensões tridimensionais do material semiconductor são reduzidas a poucos nanômetros, as partículas se tornam menores que o raio de Bohr, ocorrendo o regime de confinamento quântico e nesta situação seus níveis discretos de energia podem ser aproximados como uma partícula em um potencial esférico proporcional a $1/r^2$ [2, 3, 15].

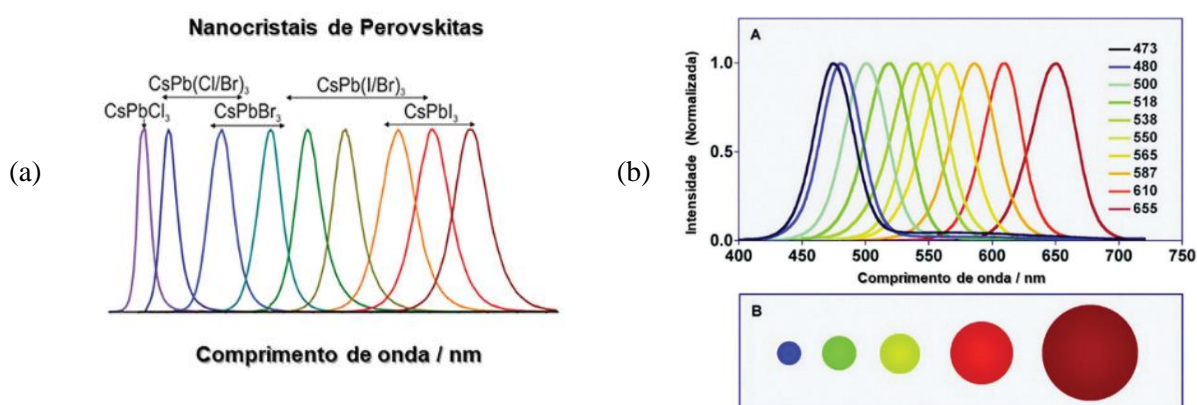
2.1.2 Nanocristais de Perovskita

Nanocristais de perovskita inorgânicos foram relatados pela primeira vez em 1890, quando se descobriu a existência de compostos CsPbX_3 , CsPb_2X_5 e CsPb_4X_6 [2]. Posteriormente, Møller em 1958, publicou uma nota na revista *Nature* sobre cristais com composição CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I) e CsPb_4X_6 ($X = \text{Cl}$ ou Br) que apresentaram estrutura de perovskita, sendo identificadas nas configurações cúbica, ortorrômbica ou tetragonal, a depender da temperatura de síntese, ademais de exibirem fotocondutividade. Segundo ele, a fase CsPb_4X_6 não apresentaram luminescência enquanto as fases CsPbCl_3 , CsPbBr_3 e CsPbI_3 apresentaram luminescência com máximo espectral nas regiões do violeta, azul para o verde e vermelho, respectivamente [16], como é possível ver através da Figura 7a.

Embora a alta condutividade iônica e a possibilidade na troca dos íons CsPbX_3 nos materiais perovskita tenha sido relatada inicialmente em 1983 [17], em 2015, a síntese dos NCs coloidais de CsPbX_3 fica conhecida mundialmente como Pontos Quânticos de Perovskita (do inglês, *Perovskite Quantum Dots* - PQDs), pelo trabalho pioneiro de Kovalenko *et al.* [18].

Assim como nos QDs convencionais, os PQDs também apresentam a fotoluminescência como característica mais relevante. De forma geral, enquanto os QDs apresentam emissão dependente do tamanho das NPs (Figura 7b), os PQDs são sintonizáveis de acordo com a composição dos NCs, onde é possível varrer todo o espectro dos comprimentos de onda da luz visível com redução do *bandgap* na ordem $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ [2].

Figura 7 - Variação da luminescência em função do *bandgap* de acordo com os tamanhos dos nanocristais



Fonte: Adaptado de [2].

Legendas: a) Nos PQDs têm o espectro de emissão dependente da composição das nanopartículas;

b) Nos QDs o espectro de emissão é dependente do tamanho das nanopartículas.

Ademais do alto rendimento quântico de fotoluminescência, os PQDs apresentam alto coeficiente de absorção e tempo de vida radiativo curto (1 - 29 ns) [2, 4, 19, 20].

2.1.2.1 Propriedades Estruturais dos Nanocristais de Perovskita

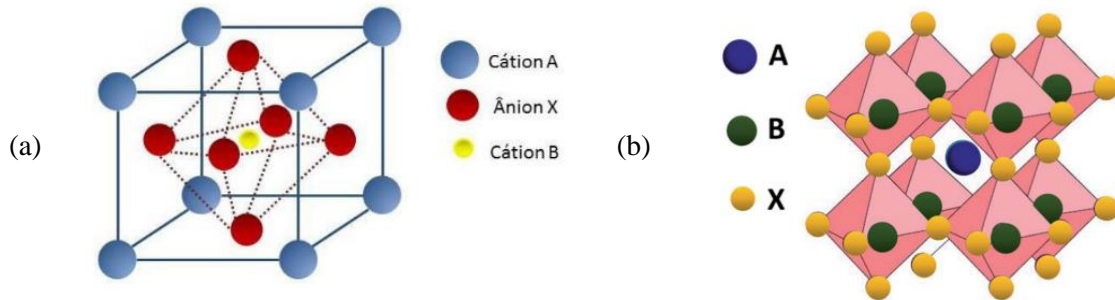
As "perovskitas" são uma classe de compostos que apresentam a mesma estrutura do mineral Titanato de Cálcio (CaTiO_3), relatada pela primeira vez pelo mineralogista Gustave Rose em 1839 em homenagem a outro mineralogista chamado Count Lev Aleksevich Von Perovskit, primeiro pesquisador a caracterizá-la [21].

Essa estrutura é definida como um material cerâmico que combina elementos metálicos e não metálicos para formar uma estrutura cúbica e ideal do tipo ABX_3 , onde A e B são cátions de tamanhos distintos e X são ânions, que podem ser oxigênio e halogênios [21, 22], como mostra a Figura 8a. Também pode ocorrer a formação de uma estrutura octaédrica BX_6 , como mostra a Figura 8b, onde o cátion B localiza-se no centro da estrutura sendo cercado pelo ânion X nos cantos do octaedro e possui Número de Coordenação (NC) 6, sendo geralmente um metal de transição com configuração 3d, 4d ou 5d. O cátion A pode ser um lantanídeo, metal alcalino ou alcalino-terroso. Ele deve se encaixar na estrutura dodecaédrica e é relativamente maior que os demais, tendo como coordenação 12 ânions como átomos vizinhos [22, 23].

Essa estrutura possibilita que mais de 90% dos elementos metálicos da Tabela Periódica possam ser usados para sua formação, permitindo uma série de substituições completas ou

parciais de cátions na posição A e B, dando origem a outras composições [22, 23]. A Figura 9 mostra um exemplo das possíveis combinações dos elementos da Tabela Periódica.

Figura 8 - Estrutura Cristalina ideal de uma perovskita do tipo ABX_3



Fonte: Adaptado de [22, 26].

Legendas: a) Estrutura Cúbica;

b) Visão tridimensional da perovskita com estrutura octaédrica BX_6 .

Figura 9 - Elementos que podem ocupar sítios na estrutura cristalina de uma perovskita do tipo ABX_3

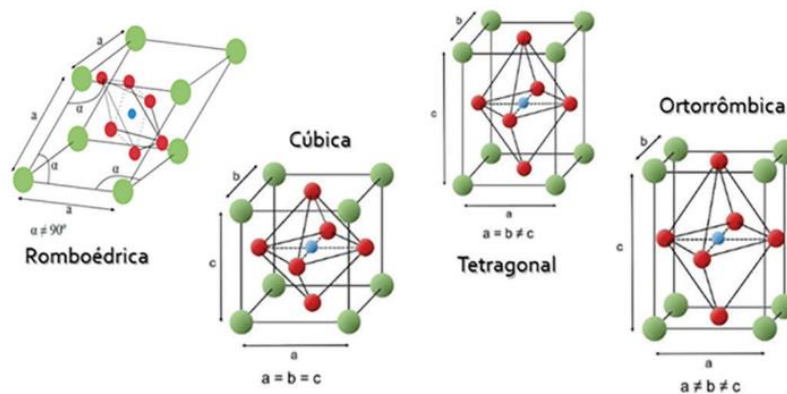
IA	IIA																IIIA										IVIA										VA										VIA										VIIA										VIIIA										VIII										He									
H																	B	C	N	O	F	Ne																																																																										
Li	Be															Al	Si	P	S	Cl	Ar																																																																											
Na	Mg															Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																																																											
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																																																																															
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																																																																															
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																																																																															
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	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																																																																

Fonte: Retirado de [27].

A perovskita com estrutura cristalina ideal apresenta uma configuração cúbica (Figura 8), de grupo espacial do tipo Pm_3m (simetria de rede cúbica), embora possa haver distorções no octaedro BX_6 a depender da eletronegatividade dos cátions A e B e do tamanho dos raios

iônicos. Isso ocorre, porque os cátions que ocupam os sítios da rede podem ser alterados, resultando em distorções com diferentes geometrias de menor simetria para o cristal, como a ortorrômbica, romboédrica e tetragonal (Figura 10). Assim, os cátions do sítio B estão fortemente ligados a X, enquanto os cátions do sítio A têm interações relativamente mais fracas [24, 25].

Figura 10 - Representação da distorção do octaedro BX_6 da perovskita e as estruturas cristalinas possíveis para a fórmula geral do tipo ABX_3



Fonte: Retirado de [2].

Para que a eletroneutralidade seja garantida, a soma das cargas de A e B deve ser igual à carga total dos ânions de X. Isso pode ser obtido por meio da distribuição apropriada da carga, onde A corresponde a um cátion inorgânico (por exemplo, Cs^+); B um cátion metálico bivalente (por exemplo, Pb^{2+}); e X é um ânion halogênio (Cl^- , I^- ou Br^-) [3, 28].

Embora as perovskitas sejam ilustradas como uma estrutura cúbica ideal, também ocorrem leves distorções de rede que alteram sua simetria, por exemplo, os efeitos gerados pelos tamanhos dos íons [29, 30]. Sendo assim, sua estabilidade cristalográfica e estrutura são dependentes de um tamanho de tolerância proposto por Goldschmidt, que mede o desvio da idealidade t da estrutura cúbica, dado por:

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

onde t é um número adimensional, r_A , r_B e r_X são os raios iônicos de A, B, e X, respectivamente [2, 29, 31].

Para a estrutura cúbica ideal da perovskita, os átomos estão muito próximos, e esse fator pode ser calculado através das distâncias interatômicas entre os átomos dos sítios A–X e B–X, que são definidas como:

$$(r_A + r_X) = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad (3)$$

$$(r_B + r_X) = \frac{a}{2} \quad (4)$$

onde a corresponde ao parâmetro de célula unitária cúbica [2].

No geral, as perovskita apresentam estruturas cúbicas para valores de t entre 0,89 e 1,00. Um fator de tolerância maior que a faixa anteriormente citada, resulta numa configuração com geometria de perovskitas hexagonais, pois os cátions A são muito grandes e/ou os cátions B são muito pequenos para o composto adotar a estrutura com configuração cúbica ideal. Para os casos em que o fator de tolerância está entre 0,71 a 0,8, enquanto ocorrem compressões nas ligações B–X, as ligações A–X compensam o excesso no espaço da estrutura com uma tensão em suas ligações, ocasionando uma rotação e inclinação do octaedro BX_6 para reduzir sua simetria, apresentando geometria ortorrômbica ou romboédrica. Casos com fator de tolerância abaixo de 0,71 apresentam geometria tetragonal [2, 21, 32].

Apesar do consenso que as perovskitas cúbicas possam ser estabilizadas na faixa de $0,76 < t < 1,00$, Li *et al.* [33] relatam instabilidade na estrutura mesmo em sistemas cujos t estejam numa faixa mais favorável entre 0,8 e 0,9. Geometrias com t entre 0,75 e 1,00 também não apresentam condições suficiente para que haja formação de estrutura perovskita [2, 29, 33]. Outro fator importante para compreender a formação das estruturas de perovskita é a influência do fator octaédrico descrito por

$$u = \frac{r_B}{r_X} \quad (5)$$

visto que provoca uma mudança na distância A–X e, assim, no NC do sítio A, enquanto o NC do sítio B não é significativamente alterado. Com isso, é possível determinar a formabilidade e estabilidade da perovskita combinando os fatores t e u [2, 29].

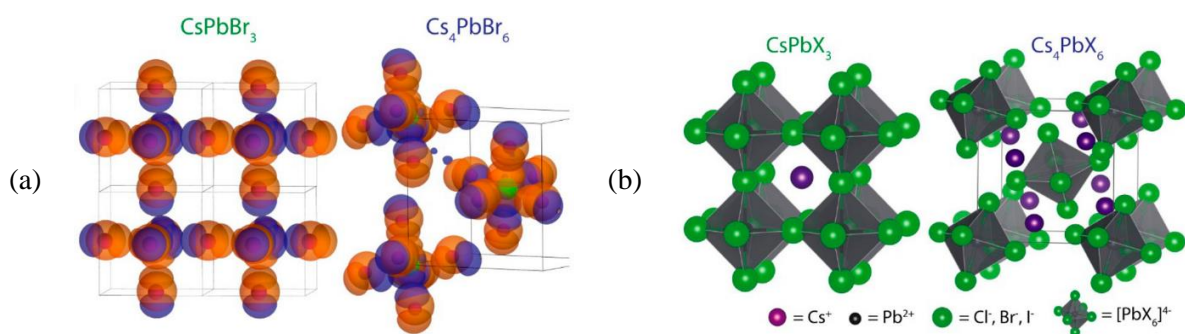
O fator octaédrico também é importante uma vez que a variação nos raios resulta em distorções da rede e mudanças nas geometrias cristalinas. Com isso, essas mudanças provo-

cam variações nas estruturas de dipolo e banda eletrônica, bem como influenciam na excitação e transferência de energia dos portadores de carga foto gerados [29].

2.1.2.2 Propriedades Optoeletrônicas dos Nanocristais de Perovskita

Do ponto de vista dos estados eletrônicos das perovskitas, estes são construídos a partir do octaedro $[\text{PbX}_6]^{4-}$, que pela Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory* - DFT) têm o mínimo da BC proveniente de elétrons dos átomos de chumbo de seus orbitais p ($\text{Pb-}p$), enquanto estados eletrônicos no máximo da BV são predominantemente oriundos de orbitais s dos átomos de chumbo ($\text{Pb-}s$) e orbitais p dos átomos do halogênio ($\text{X-}p$), como mostra a Figura 11a [34].

Figura 11 - Propriedades do Cs_4PbX_6 e CsPbBr_3



Fonte: Adaptado de [35].

Legendas: a) Sobreposição entre os orbitais p do ânion do halogênio Br^- e os orbitais s e p dos cátions Pb^{2+} , mostrando a forte sobreposição orbital dos aglomerados $[\text{PbX}_6]^{4-}$ em CsPbBr_3 e o desacoplamento em Cs_4PbX_6 ;

b) Estruturas cristalinas das fases CsPbX_3 cúbica e Cs_4PbX_6 romboédrica.

Dessa forma, a diminuição do parâmetro de rede, ao variar os átomos halogênicos do I ao Cl, acarreta uma sobreposição da função de onda dos orbitais, que, por sua vez, provoca um aumento no *bandgap* do material. Assim, as transições eletrônicas são confinadas a regiões de baixa energia, pela distribuição simétrica nos níveis de energia na BV e BV [2, 34].

Como é possível ver através da Figura 11b, os octaedros $[\text{PbX}_6]^{4-}$ não apresentam compartilhamento lateral, acarretando um estado de forte confinamento quântico para os portadores de carga fotoexcitados. Dessa forma, a fase Cs_4PbX_6 é chamada de “Perovskita zero dimensional – 0D”, com *bandgaps* na região UV, com $\text{Cs}_4\text{PbCl}_6 = 4,37$ eV; $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6 = 3,95$ eV; e $\text{Cs}_4\text{PbI}_6 = 3,38$ eV [2, 35].

2.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS E PROCESSOS FOTOFÍSICOS

2.2.1 Fluorescência

Quando um fóton incide em uma molécula com frequência igual a sua frequência natural de vibração, ocorre a absorção da radiação, em que a energia disponível é descrita pela Lei de Planck e está relacionada com a frequência de radiação ν (Equação 6) em que h é a constante de Planck, c a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda da radiação incidente [3, 36].

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (6)$$

Com isso, o elétron de um par de uma molécula sofre uma transição de um nível com menor energia, para um nível com maior energia, onde há vários estados eletrônicos disponíveis. Esses estados são subdivididos em níveis vibracionais e rotacionais de energia quantizada, onde cada estado eletrônico possui vários níveis vibracionais. Da mesma forma, vários níveis rotacionais estão disponíveis em um determinado nível eletrônico vibracional. As transições entre os estados eletrônicos exigem energias nas regiões da luz visível e ultravioleta. Energias nas regiões do infravermelho promovem transições entre os níveis vibracionais. Já as excitações nos rotacionais compreendem energias nas regiões micro-ondas [3, 36].

Essa transição de um par do elétron da molécula para um nível com maior energia, pode ser descrito em termos dos estados singletos e tripletos. No estado singlete fundamental, os *spins* dos elétrons estão emparelhados e, na incidência de um campo magnético sobre a molécula, não há separação em seus níveis de energia [37, 38]. Por outro lado, quando um elétron do par de uma molécula é excitado a um nível de maior energia, há a separação em seus níveis de energia e, seus *spins* podem estar emparelhados ou desemparelhados. *Spins* promovidos a um estado excitado emparelhados com o *spin* do elétron do estado fundamental é característico de um estado singlete. Por outro lado, em um estado tripleto, os dois *spins* são promovidos a um estado excitado desemparelhados, e são paralelos entre si. Essas configurações podem ser visualizadas esquematicamente pela Figura 12 [37, 38].

Em notação de Dirac:

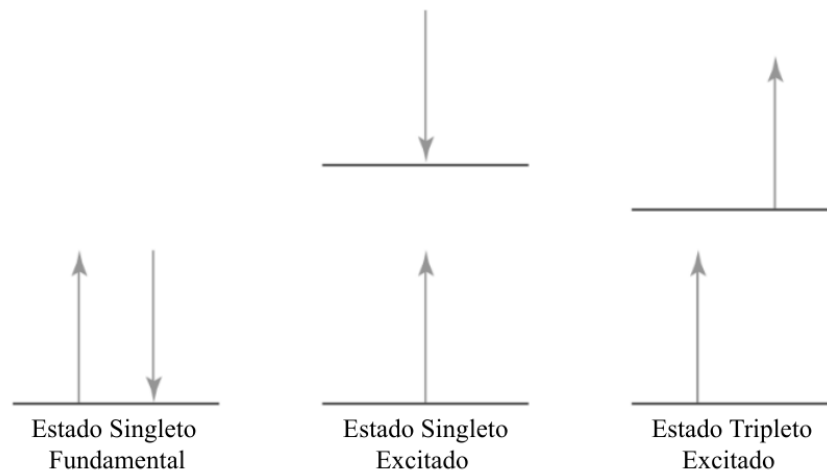
$$S = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (7)$$

$$T = |\uparrow\uparrow\rangle$$

$$T = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (8)$$

$$T = |\downarrow\downarrow\rangle$$

Figura 12 - Estados eletrônicos do spin da molécula para o estado eletrônico fundamental e os estados excitados singlete e tripleto



Fonte: Adaptado de [37].

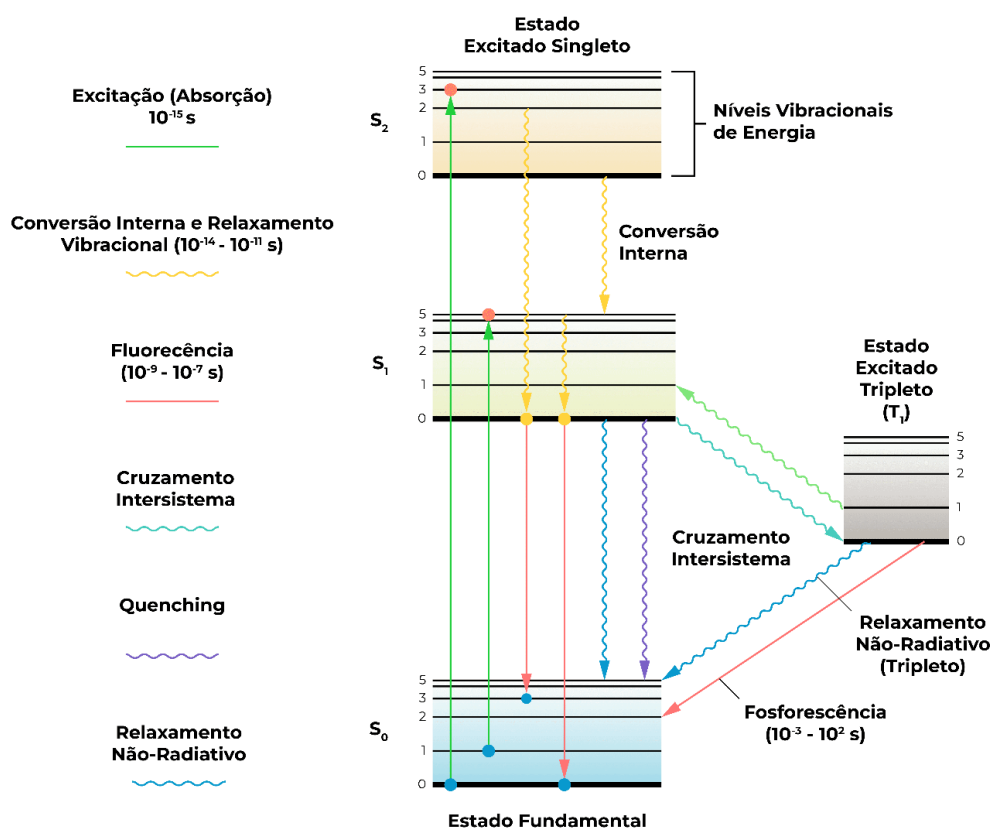
Tais processos de absorção e emissão de luz estão esquematizados pelo Diagrama de Jablonski (Figura 13). Os estados eletrônicos estão representados pelo estado singlete fundamental S_0 e por S_1 e S_2 que são o primeiro e segundo estado singlete excitados, com suas respectivas distâncias entre os níveis, proporcional a diferença de energia ΔE_{gap} . Para cada estado eletrônico de energia podem existir níveis vibracionais de energia. A transição entre os estados está representada pelas linhas verticais, que indicam a natureza instantânea da absorção da luz (10^{-15} s) [3, 36].

Geralmente um fluoróforo é excitado para estados maiores que S_1 e S_2 . Depois da excitação, por Conversão Interna (10^{-12} s) acontece um relaxamento nas moléculas (que estão em estados maiores que S_1 e S_2) para níveis vibracionais de S_1 , onde a molécula pode voltar a seu estado fundamental por meio de processos radiativos ou não-radiativos [3, 30, 39]. Nos processos não-radiativos, essa energia pode ser transferida por meio de calor, colisões entre as moléculas ou vibrações dos fônons. Em processos radiativos, a amostra emite luz, caracterizando esse efeito como luminescência, que pode ocorrer através da fluorescência ou fosforescência.

A fluorescência é um processo de transição radiativa, proveniente da relaxação do estado excitado S_1 ($\cong 10^{-9}$ s). Nesse caso, a energia responsável pela transição eletrônica não compreende uma mudança no *spin* eletrônico, continuando desemparelhado (os elétrons excitados têm *spin* oposto aos elétrons do estado final), e apresenta um tempo de vida do estado excitado (tempo de vida de fluorescência) da ordem de $10^{-9} - 10^{-6}$ s [30, 36, 39].

Também pode ocorrer um Cruzamento Intersistema em que há uma conversão de spin de S_1 para o primeiro estado tripleto T_1 . A emissão de luz proveniente de T_1 é chamada de fosforescência variando de milissegundos a segundos [36].

Figura 13 - Esquema simplificado do diagrama de Jablonski com a representação dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. A figura indica os níveis de energia e a excitação através de um fóton. S_0 e S_1 são os estados eletrônicos singletos fundamental e o primeiro estado excitado, respectivamente. O estado descrito por T_1 corresponde ao primeiro estado tripleto excitado



Fonte: Do Autor.

O espectro associado a emissão fluorescente pode ser visto em regiões correspondentes a menores energias (maiores de comprimento de onda) que o espectro correspondente a

absorção¹. Isso ocorre porque as moléculas sofrem relaxações vibracionais que ocasionam perdas de energia e, segundo a regra de Stokes, o comprimento de onda da fluorescência deve ser sempre maior que o comprimento de onda da absorção. Entretanto, na maioria dos casos há uma sobreposição parcial do espectro de absorção ao espectro de fluorescência, assim, uma fração da luz é emitida com menor comprimento de onda que da luz absorvida. Essa observação não fere o princípio da conservação de energia, porque a temperatura ambiente, uma fração mínima das moléculas estão em um nível vibracional acima de zero (tanto no estado fundamental, quanto no estado excitado) e, a baixas temperaturas, espera-se que o deslocamento de Stokes, seja nulo [30].

Como a emissão de um fóton é tão rápida quanto sua absorção ($\cong 10^{-15}$ s), o tempo de vida médio no estado excitado é de poucas dezenas de picosegundos a poucas centenas de nanosegundos (dependendo do tipo da molécula e do meio). Além disso, o tempo de vida no estado excitado junto com o rendimento quântico de fluorescência (Φ_F) são os dois parâmetros necessários para caracterizar uma molécula fluorescente.

2.2.1.1. Tempo de Vida e Rendimento Quântico

Se uma amostra que contém uma molécula que pode emitir fluorescência (fluoróforo) é excitada por um pulso de luz para o estado S_1 , após certo tempo ocorrerão processos radiativos e não-radiativos de relaxamento da molécula para o estado fundamental S_0 . A taxa de decaimento do fluoróforo no estado excitado N é modelada em função das constantes de decaimento radiativo k_r e não-radiativo k_{nr} [40, 41, 42].

$$-\frac{d[N]}{dt} = (k_r + k_{nr})[N] \quad (9)$$

Dessa forma, se a intensidade de fluorescência I_F é proporcional a quantidade de fótons emitidos na passagem do estado excitado ao fundamental, integrando a Equação (9) com $N(t) = N_0$ em $t = 0$, temos:

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (10)$$

¹ O deslocamento entre comprimentos de onda de absorção e fluorescência é conhecido como deslocamento Stokes.

na qual, τ é o tempo de vida do estado excitado. Este tempo de vida é a média do tempo gasto para que as transições radiativas e não radiativas ocorram. Essa média está relacionada com o fato de a emissão fluorescente ser um processo aleatório, estocástico, em que os estados excitados podem emitir fótons ou não, quando relaxados, tendo seus eventos independentes e de forma espontânea. Para esse processo, temos:

$$\tau = \frac{1}{(k_r + k_{nr})} \quad (11)$$

Como a intensidade de fluorescência I_F é proporcional a quantidade de fótons emitidos na passagem do estado excitado ao estado fundamental, espera-se que seja proporcional a população do estado excitado:

$$I_F = k_r N(t) \quad (12)$$

O rendimento quântico de fluorescência (ΦF) é definido como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos. Assim, a desexcitação por fluorescência pode ser expressa pela equação:

$$\Phi F = \frac{k_r}{(k_r + k_{nr})} \quad (13)$$

Na ausência de processos não-radiativos, o tempo de vida do fluoróforo, chamado de tempo de vida intrínseco ou natural, e é dado pelo inverso da taxa de emissão fluorescente:

$$\tau_0 = \frac{1}{\tau} \quad (14)$$

Por meio das Equações (11), (13) e (14) é possível estabelecer uma relação entre o rendimento quântico e o tempo de vida da fluorescência da seguinte maneira:

$$\Phi F = k_r \tau = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (15)$$

Assim, isso mostra que há duas formas de representar o rendimento quântico de fluorescência. Quanto menor a taxa de decaimento não-radiativa maior o valor do rendimento quântico, de modo que $0 \leq \Phi \leq 1$ [40, 41, 42].

2.2.1.2 Anisotropia de Fluorescência

Para uma amostra qualquer, existem momentos de dipolo de absorção e emissão em direções específicas da sua estrutura. Assim, quando ocorre a incidência da luz polarizada na amostra, a fluorescência emitida pode ser diferente da polarização de excitação da amostra. Este grau de polarização é expresso em termos da anisotropia (r) [42, 44].

Acontece que os momentos de dipolo de absorção e de emissão da molécula possuem orientações aleatórias e o ângulo entre estes momentos de dipolo determinam a anisotropia máxima medida. Em termos do estado fundamental, eles estão orientados aleatoriamente. Se expostos a luz linearmente polarizada, somente as componentes dos momentos de dipolo que possuem a mesma projeção do campo elétrico da excitação serão excitadas, fazendo com que haja uma orientação preferencial na população do estado excitado [42, 44].

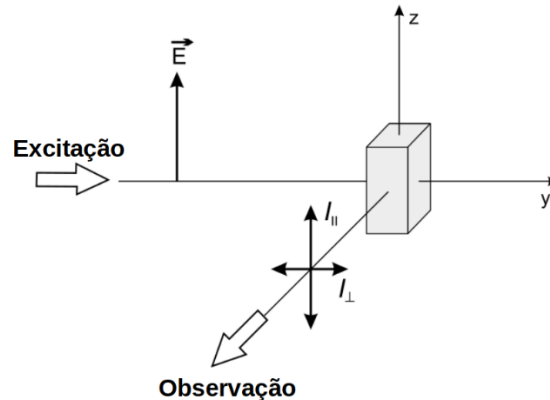
Para serem obtidas medidas de anisotropia de fluorescência (Figura 14), primeiramente, a amostra deve ser excitada com luz polarizada em uma determinada direção. Posteriormente, deve ser posicionado polarizadores ora paralelos (\parallel), ora perpendicular (\perp), em relação a luz polarizada incidente. Quando a orientação é paralela à direção de excitação, a intensidade é I_{\parallel} . Se a orientação é perpendicular à excitação, a intensidade é I_{\perp} . Com esses valores, o cálculo da anisotropia se dá através da seguinte relação:

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (16)$$

Essa configuração no posicionamento de polarizadores pode ser descrita em termos da Lei de Mallus, na qual a excitação das moléculas é descrita em termos do ângulo θ entre o plano de polarização da luz incidente e do momento de dipolo da transição:

$$I = I_0 \cos^2 \theta \quad (17)$$

Figura 14 - Esquema para a medida da fluorescência polarizada



Fonte: Adaptado de [43].

Logo, a intensidade que passa através de um polarizador é proporcional ao quadrado desta projeção em seu eixo ($\cos^2\theta$), uma vez que toda a população de fluoróforos excitados será simetricamente distribuída ao longo do eixo z .

Entretanto, devemos considerar que esses dipolos excitados, não estão totalmente alinhados ao longo do plano de polarização, assim, consideramos um ângulo β que é a média de todos esses momentos de dipolo excitados ($\cos^2\theta$). Com isso, podemos reescrever a anisotropia como:

$$r = \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} \quad (18)$$

Com isso, para a luz completamente polarizada $r = 1$. Todavia, valores de $r = 1$ nunca são encontrados, o que implica em valores de r menores que 1 [42, 44]. Assim, se esses dipolos de absorção e emissão fossem paralelos uns em relação aos outros, não se movimentassem e não houvessem despolarização, a anisotropia seria reduzida para valores de $r_0 = 0,4$. Estes valores são chamados de fundamental (ou intrínsecos) e são dados por:

$$r = \frac{2}{5} \left(\frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} \right) \quad (19)$$

onde r_0 refere-se a anisotropia na ausência de processos de despolarização, como a difusão rotacional ou transferência de energia. A anisotropia nula ($r = 0$) é obtida apenas para um ângulo em particular, chamado de ângulo mágico, que ocorre quando $\beta = 54,7$. Caso β seja mai-

or que esse ângulo, a anisotropia se torna negativa, com valor mínimo de $r = -0,20$ para $\beta = 90$ [42, 44].

Se a orientação vertical e horizontal é denotada pelas letras V e H, respectivamente, pode-se ter intensidades associadas às duas orientações, como I_{VH} , que corresponde a intensidade de emissão orientada verticalmente e intensidade de emissão orientada horizontalmente. Sendo S_V e S_H as sensibilidades de emissão vertical e horizontal, respectivamente, o cálculo entre a razão das intensidades leva em consideração um fator de correção G (Fator-G) expresso por:

$$G = \frac{S_V}{S_H} = \frac{I_{HV}}{I_{HH}} \quad (20)$$

Por fim, a anisotropia corrigida com o Fator-G é:

$$R = \frac{I_{VV} - GI_{VH}}{I_{VV} - 2GI_{VH}} \quad (21)$$

Além disso, a anisotropia de fluorescência tem relação direta com a temperatura da molécula devido sua dependência com a polarização. Para quantificar essa relação, a molécula luminescente com volume molecular deve ser incorporada em fluido com viscosidade η , para que sua anisotropia de polarização possa ser escrita como:

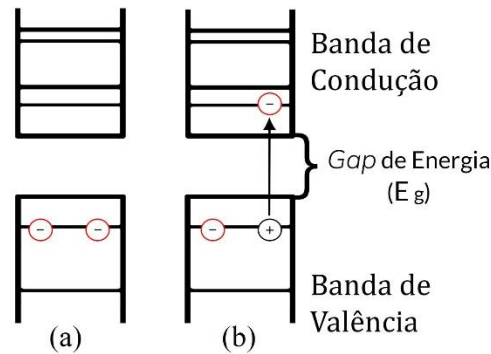
$$R = 0,4 \left[1 + \left(\frac{V\eta}{k_B T \tau_f} \right) \right]^{-1} \quad (22)$$

onde, T é a temperatura da molécula, k_B é a constante de Boltzman e τ_f é o tempo de vida de luminescência.

2.2.2 Éxciton

Quando ocorre a promoção de um elétron da BV à BC em resposta a excitação de um material que absorve radiação eletromagnética, um buraco é deixado na BV. O elétron, através de interações coulombianas permanece ligado ao buraco, semelhante ao modo que um elétron permanece ligado a um próton. Essa interação entre o par elétron-buraco é denominada éxciton e sua formação pode ser vista através da Figura 15 [13, 45, 46].

Figura 15 - Representação esquemática de um éxciton antes (a) e depois (b) de sua formação



Fonte: Retirado de [46].

Esse *quanto* de oscilação é capaz de modificar os espectros de absorção a baixas temperaturas, exibindo uma anomalia nas energias ligeiramente menores do que a largura da banda proibida, na qual espera-se que o cristal seja transparente. Ou seja, há uma região energética abaixo do *gap* do material, onde não deveria haver absorção [13, 45, 46].

Os éxcitons são eletricamente neutros, o que os permite moverem-se e transportar energia sem transportarem carga. Também podem ser criados sempre que o fóton possuir a energia (E_g) mínima necessária para a transição eletrônica, ou seja, quando

$$E_g = \hbar\omega \quad (23)$$

Através de uma abordagem semi-clássica é possível descrever o raio do éxciton de Bohr (menor distância de ligação entre o par elétron-buraco no semiconductor), de forma análoga ao átomo de Hidrogênio (Figura 16).

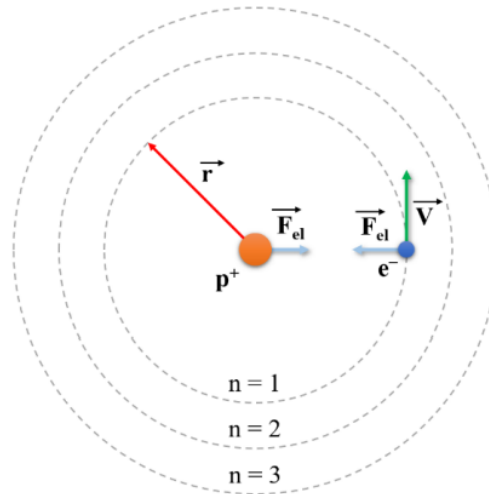
Ao considerar um elétron de massa m_e que se move com velocidade v e descreve uma trajetória circular, com uma distância r do núcleo, o momento angular e a força centrípeta podem ser descritos como:

$$L = m_e v r = n\hbar = n \frac{h}{2\pi} \quad (24)$$

$$F_c = m_e \frac{v^2}{r} \quad (25)$$

onde n é o número quântico e \hbar é a constante reduzida de Planck.

Figura 16 - Modelo de Bohr para o átomo de Hidrogênio



Fonte: Retirado de [47].

De forma geral, o núcleo do átomo pode ter número atômico $Z > 1$, isso implica que a atração Coulombiana entre o elétron e o buraco é dada por:

$$F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \quad (26)$$

Das Equações (25) e (26), o raio r fica:

$$r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{m_e v^2} \quad (27)$$

Através da Equação (24), podemos explicitar v como

$$v = \frac{n\hbar}{m_e r} \quad (28)$$

e substituí-la na Equação (27), da seguinte maneira:

$$r = \frac{n^2}{Z} \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \quad (29)$$

No caso de um semiconductor, enquanto ocorre o deslocamento orbital do elétron em torno do buraco, ambos podem transladar-se na estrutura cristalina da rede semicondutora. Dessa forma, a Equação (29) deve ser reescrita para esse caso como:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{m_0e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*} \right) = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{m_0e^2} \frac{1}{\mu^*} \quad (30)$$

onde ϵ_r é a constante dielétrica do meio onde se encontra o elétron e o buraco; m_e^* e m_b^* são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente; m_0 é a massa do elétron em repouso, e μ^* é a massa reduzida [46, 48].

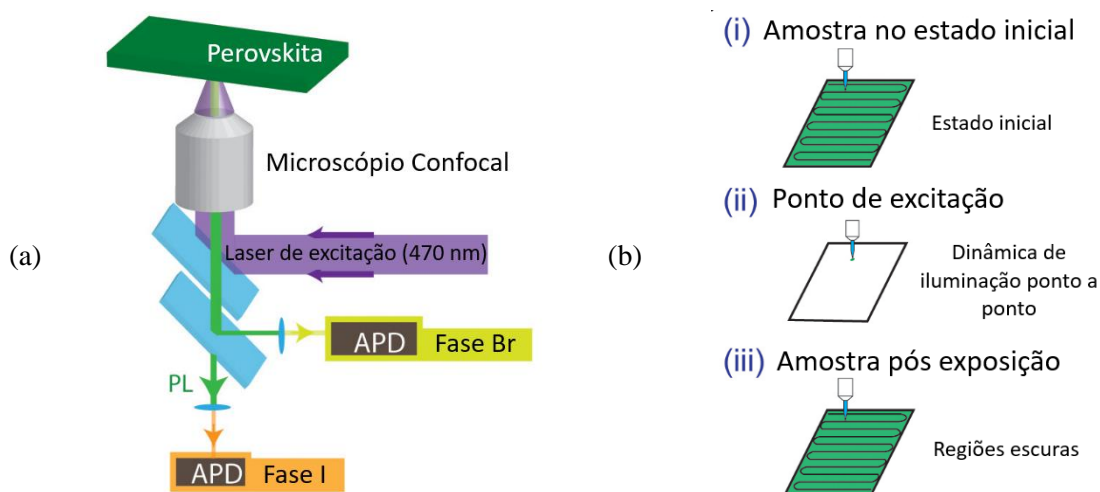
O raio do éxciton de Bohr para semicondutores é muito maior que de um átomo de Hidrogênio, uma vez que os parâmetros m_e^* e m_b^* são menores que a massa do elétron em repouso e ϵ_r é maior que 1, no semiconductor [46, 48].

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 PROCESSOS FOTOFÍSICOS

Para investigação de alguns fenômenos apresentados pelas perovskitas de haleto misto, é reportado na literatura a utilização da técnica de Microscopia de Fluorescência Confocal resolvida no tempo (do inglês, *Confocal-based Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy* – FLIM), ilustrada pela Figura 17a.

Figura 17 - Configuração Experimental para monitoramento simultâneo de duas faixas de comprimento de onda em (a) e seu diagrama de fluxo em (b)



Fonte: Retirado de [49].

Essa técnica vem sendo amplamente utilizada, pois permite monitorar simultaneamente ambas as fases presentes na composição da perovskita, sob iluminação contínua. A forma de aquisição está esquematizada pela Figura 17b. Inicialmente, a amostra é varrida por luz *laser* em baixíssima potência para ser registrada como referência. Posteriormente, é escolhido uma região de amostragem, para que o feixe de luz incida na amostra e seja coletada a intensidade e a vida útil do PL em função do tempo de exposição. Por fim, é adquirido o mapeamento PL do perovskita pós-iluminação [49].

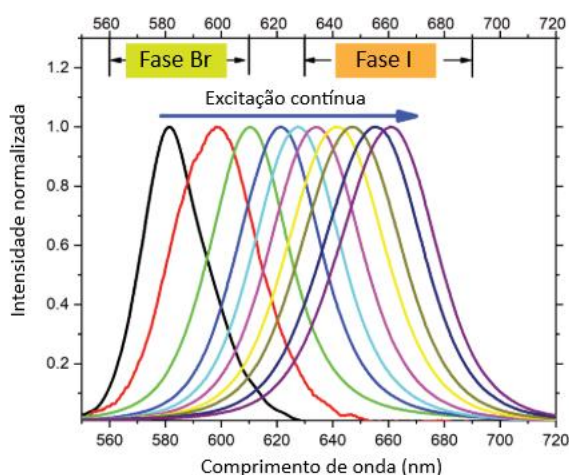
3.1.1 Segregação de Fase e Difusão Iônica

A Segregação de Fase e Difusão Iônica são dois fenômenos comumente reportados quando se fala em perovskitas de haleto misto. De forma geral, o primeiro fenômeno é facil-

mente visualizado com o ajuste da composição, ao alterar a proporção entre brometo/iodeto. Essa simples mudança na composição do filme, permite a sintonização do *bandgap* do material, acarretando um deslocamento no pico de PL correspondente aos comprimentos de onda menores (530 – 600 nm), para comprimentos de onda maiores (610 – 700 nm), como é possível observar através da Figura 20.

Essa característica exibida pelo processo de deslocamento do pico de PL é considerada uma assinatura do fenômeno de Segregação de Fase, no qual é correto chamar essas emissões enriquecidas em brometo e iodeto como fases de Br e I, respectivamente [49].

Figura 18 - Espectro de PL em filmes finos sob excitação contínua para CsPbBr₂I



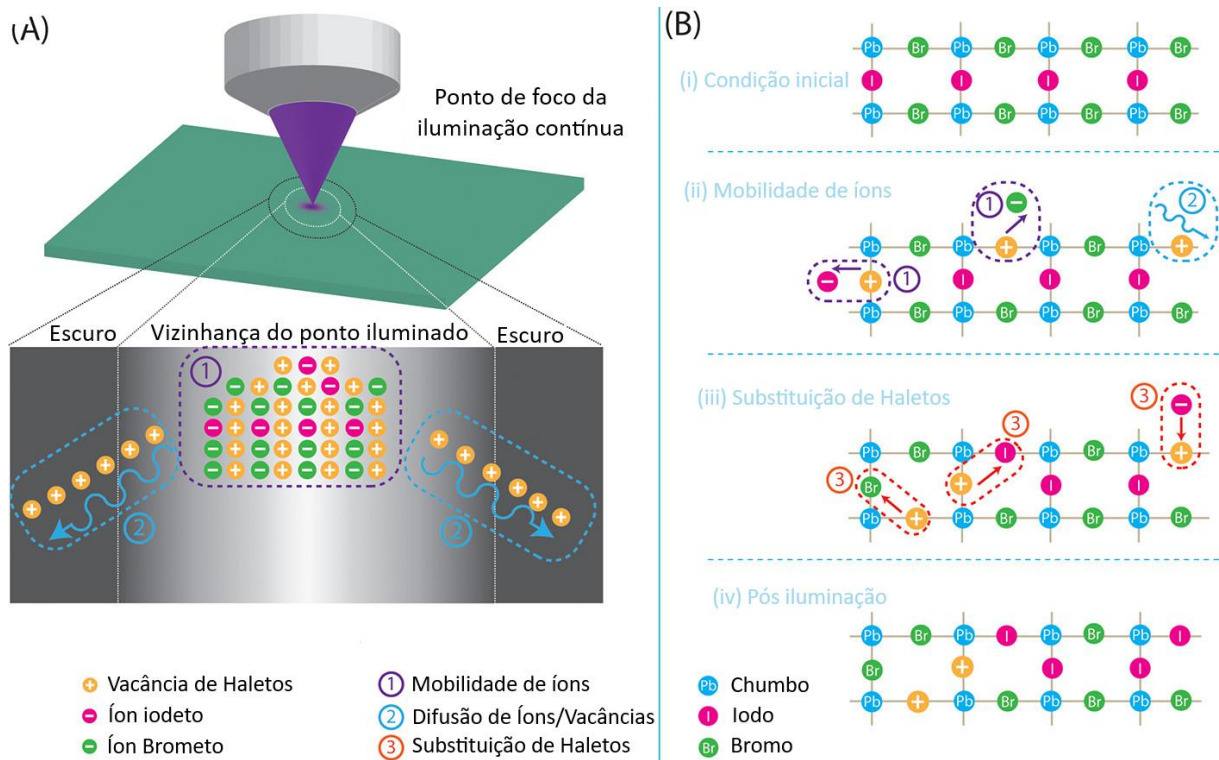
Fonte: Retirado de [49].

Alguns fatores experimentais são importantes para observar o fenômeno supracitado. Um deles está relacionado com a fonte de excitação, uma vez que se faz necessário taxas de repetições mais altas (quase contínuas) ou contínuas para observar o efeito; não há Segregação de Fase se a fonte de excitação for pulsada ou tiver taxa de repetição baixa (< 500 Hz); a taxa de Segregação de Fase possui correlação com a intensidade de excitação: intensidades muito baixas podem suprimir o processo; e filmes com maior teor de I necessitam de um tempo maior de iluminação [50].

Já fenômeno da Difusão Iônica pode ser compreendido por meio do esquema apresentado na Figura 19. De forma geral, é escolhida uma região da amostra a ser iluminada por um determinado intervalo de tempo. Posteriormente, é feito um mapeamento em uma área relativamente grande da amostra, que contenha o ponto irradiado. O que se observa são duas regiões distintas denominadas por região “clara” e “escura”, correspondentes ao ponto iluminado

e as demais regiões não iluminadas, onde ocorrem acúmulos de íons das fases brometo e iodeto (Figura 19a). Dessa forma, a Difusão Iônica é caracterizada pelo acúmulo de íons haletos, em determinadas regiões do material, por uma determinada fase, devido as substituições que ocorrem na rede do material [49].

Figura 19 - (a) Esquema de ativação de íons móveis, difusão e processo de substituição de haletos no filme CsPbBr_2I sob iluminação com laser focalizado. (b) Íons móveis no plano Pb-I de filmes mistos de haleto perovskita

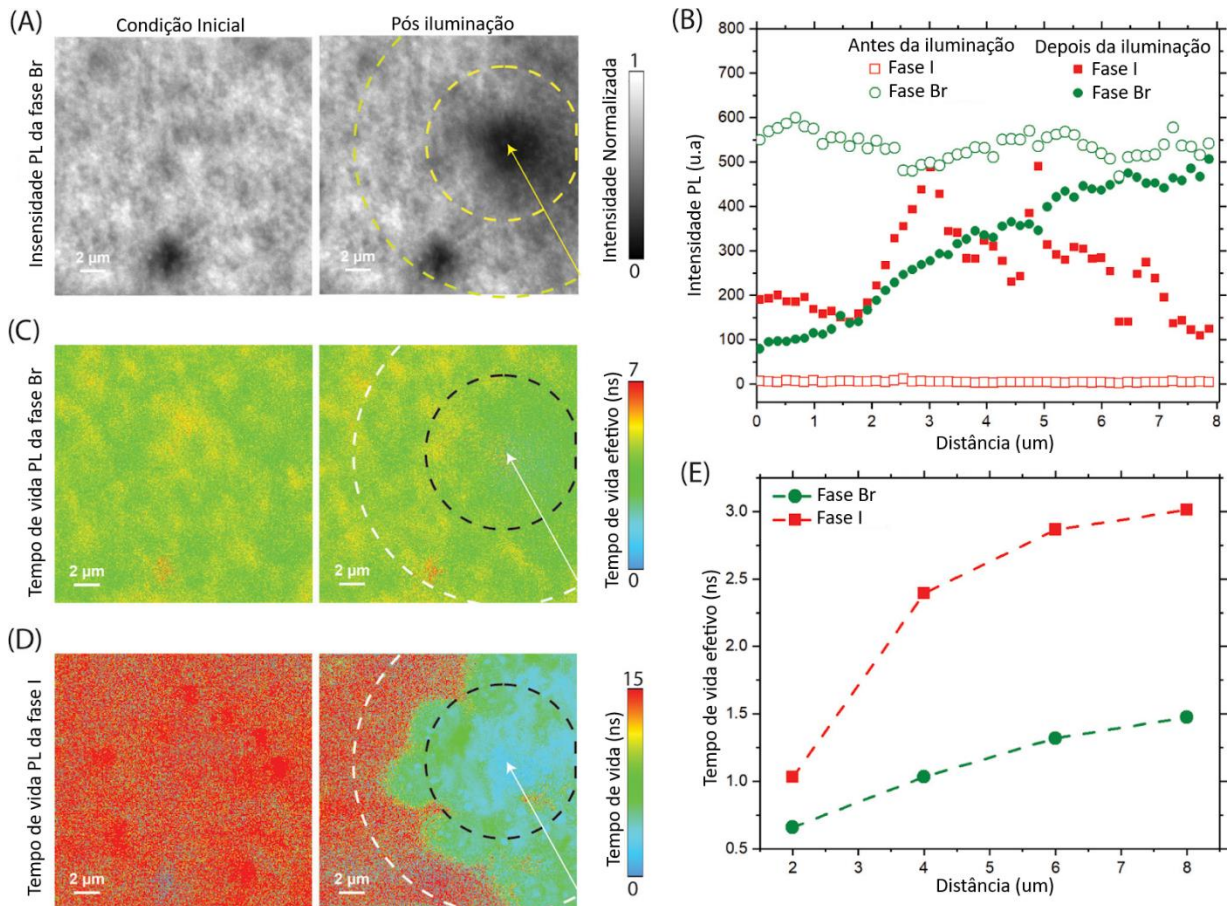


Fonte: Retirado de [49].

Um exemplo desse fenômeno sem a presença de ligantes de superfície (estado puro) é mostrado para CsPbBr_2I . A Figura 20a apresenta o filme fino de CsPbBr_2I em seu estado puro. O ponto preto em destaque na imagem diz respeito a região de incidência da luz *laser* para o mapeamento da PL ao longo da espessura do filme. A barra no canto direito representa a intensidade da PL da fase de Br. Já a Figura 20b representa as intensidades PL da fase Br e da fase I em função da distância do ponto iluminado. É possível observar que houve uma diminuição brusca da intensidade de PL da fase de Br, num raio de $8 \mu\text{m}$ do ponto iluminado. Em contrapartida, a fase de I sofreu um aumento considerável ao longo da distância do ponto de iluminação, devido a Segregação de Fase pós-iluminação. O tempo de vida da PL das fases de Br e I estão representadas na Figura 20c, d, respectivamente e a Figura 20e traça um gráfico

comparativo destes tempos de vida. Assim, pela Figura 20e, é possível ver que o tempo de vida PL da fase de Br diminui perto do ponto iluminado, enquanto a fase de I pós-iluminação apresenta regiões ricas em I em até 12 μm de distância do ponto iluminado. Ou seja, o tempo de vida de PL de ambas fases são maiores conforme se afasta do ponto iluminado (quanto mais próximo do ponto iluminado, menor o tempo de vida de PL) [49].

Figura 20 - (a) Mapeamento de intensidade de PL da fase Br. (b) Intensidade de PL média da fase Br e da fase I em função da distância do ponto de iluminação. (c) Mapeamento do tempo de vida da PL da fase de Br. (d) Mapeamento do tempo de vida da PL da fase de I. (e) Vida útil da PL da fase de Br e da fase de I em função da distância após a iluminação



Fonte: Retirado de [49].

Uma possível explicação a esse fenômeno está relacionada com éxcitons do material. Assim, ao iluminar um ponto específico da amostra, ocorre a criação de um éxciton, que deforma a rede através do acoplamento elétron-fônon e proporciona mais energia de vibração aos íons haletos para serem ativados como íons móveis (Figura 19b). Logo após, ocorre a Di-

fusão Iônica para regiões mais afastadas do ponto iluminado, acarretando uma substituição dos íons brometo-iodeto em função das vacâncias ativadas, uma vez que íons móveis, principalmente vacâncias de haletos e interstícios, emergem continuamente na vizinhança do ponto iluminado sob iluminação contínua [49].

Chen e colaboradores [49] relataram que as vacâncias de haletos são espécies móveis sob iluminação contínua, pois possuem menor energia de ativação. Quando iluminadas, a densidade de vacância de haletos pode ser aumentada de 10^{15} cm^{-3} para 10^{17} cm^{-3} . Ou seja, a geração de vacâncias de haletos, associadas aos interstícios de iodeto existentes, induzirão a substituição iodeto-brometo, onde ocorrerá a diminuição da PL de uma fase e o aumento da outra fase. Isso induz a Difusão Iônica para regiões mais afastadas do ponto iluminado e acelera/facilita a substituição de haletos entre Bromo e Iodo [49].

3.1.2 Fotoengrandecimento, fotoconversão e fotodegradação

Para a composição CsPbBr_2I , Chen e colaboradores [49] reportaram um efeito de fotoconversão PL sob excitação contínua (*laser* de 470 nm a 600 mW/cm²), como mostra a

Figura 21a. O que se observa é uma diminuição inicial abrupta da fase de Br e, posteriormente uma queda suave e lenta até atingir a saturação. Em contrapartida, a PL da fase de I apresenta um comportamento oposto: aumenta abruptamente e depois exibe um comportamento suave e lento de aumento até sua saturação. Dessa forma, a explicação mais provável para que seja exibida um comportamento oposto das fases haletos se dá pela predominância da fase de I no processo. Assim, há a substituição de íons brometo por iodeto quando ocorre a iluminação [49].

Filmes $\text{CsPbBr}_{1.2}\text{I}_{1.8}$ também apresentam assinaturas de fotoconversão, como pode ser visto pela

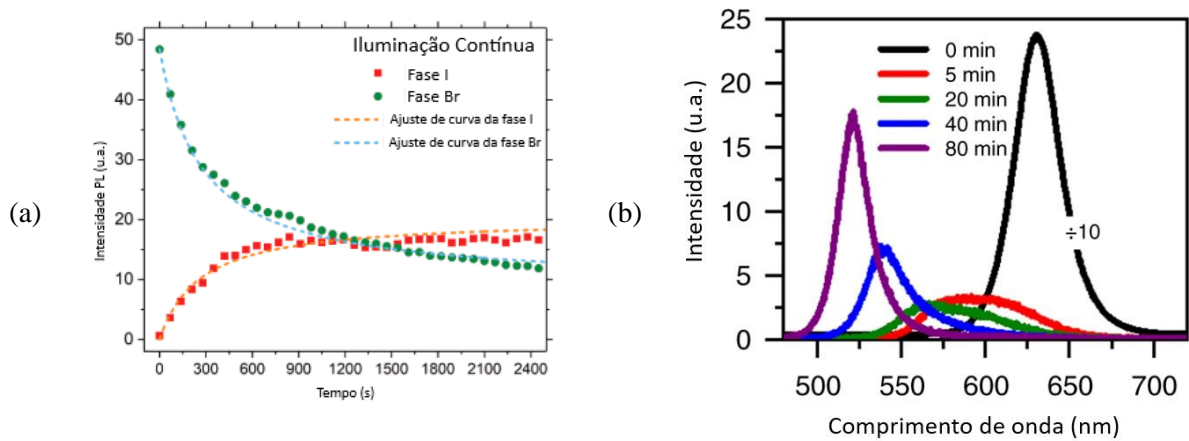
Figura 21b. Durante o processo de fotoirradiação, a banda de emissão fotoluminescente sofre uma alteração expressiva, deslocando-se para o azul em todo o caminho em direção a 520 nm [51].

Outro fenômeno reportado à composição CsPbBr_2I foi a fotodegradação da fase I, sob iluminação contínua, ajustados por um modelo biexponencial, dado pela Equação (31), como pode ser vista por meio da Figura 22a. O tempo de vida de PL das fases de Br e I também foi investigado e pode ser visto pela Figura 22b. É possível observar que tanto a fase de Br quanto a fase de I apresentam uma tendência de diminuição nos tempos de vida efetivos de PL

com o tempo de iluminação. Isso é atribuído ao excesso de campo elétrico local induzido por íons móveis ativados pela iluminação na região amostral, que afeta igualmente ambas fases [49].

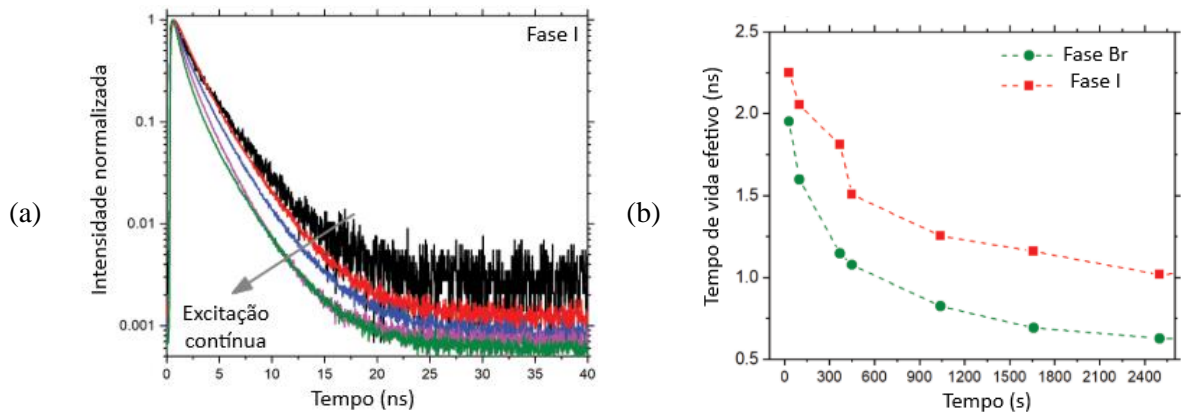
$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (31)$$

Figura 21 - (a) Curva da intensidade de PL *versus* tempo para CsPbBr₂I, mostrando tempo de vida da PL para as fases de I e Br; (b) Curva da intensidade *versus* comprimento de onda sob excitação contínua, a uma densidade de potência do laser de 15 kW cm⁻², em Filmes Finos de CsPbBr_{1,2}I_{1,8}



Fonte: Retirado de [49, 51].

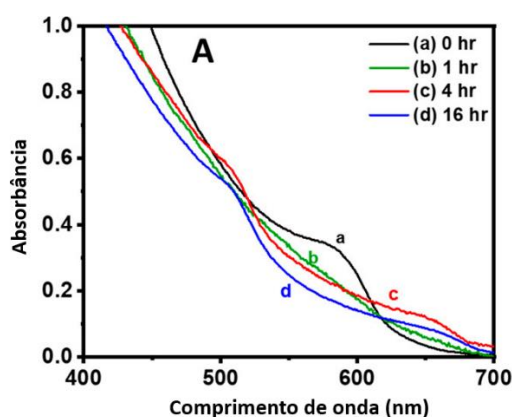
Figura 22 - Respostas de PL de perovskita de halogeneto misto sob iluminação contínua para o efeito da (a) fotodegradação da fase de I, e (b) Vida útil efetiva para as fases de Br e I



Fonte: Retirado de [49].

Outro fenômeno pode ser visto pela Figura 23. Nas fotoirradiações com tempos inferiores a 4 h, o aumento na absorção referente ao vermelho indica uma formação de domínios ricos em iodeto. À medida que a fotoirradiação chega aos estágios finais, há uma diminuição lenta na absorção em todas as regiões. Essa diminuição está relacionada com a expulsão de íons de I da rede do material, que ocorre de forma mais lenta, uma vez que átomos de Cs nos sítios A da estrutura perovskita (ABX_3) retarde o processo de expulsão do I. Logo, processos cinéticos de duas etapas confirmam que a Segregação de Íons Haleto precede a expulsão do I [52].

Figura 23 - Absorbância para $CsPbBr_{1,5}I_{1,5}$ imerso em DCM



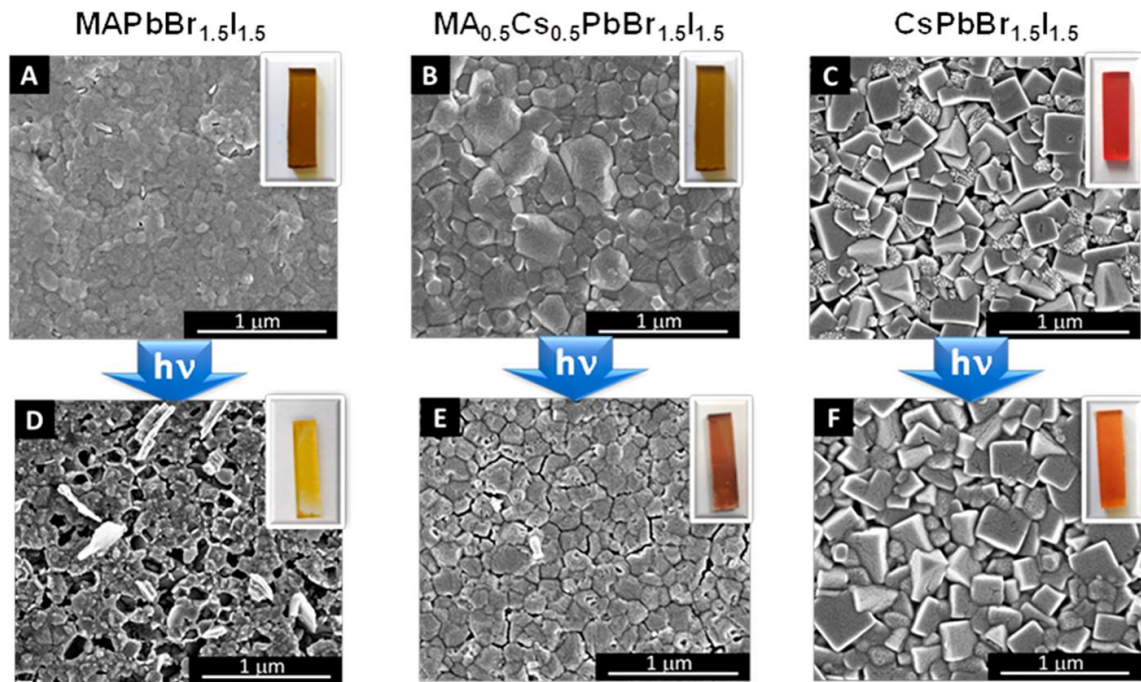
Fonte: Retirado de [52].

Imagens em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram feitas na tentativa de identificar alguma alteração morfológica na expulsão do Iodo em perovskitas de diferentes composições, como mostra a Figura 24. Em suma, as imagens MEV mostram que após a fotoirradiação, o aumento da concentração de Cs na estrutura diminui o número de espaços vazios nos contornos de grão do material. Nesses espaços podem iniciar a expulsão de íons iodeto da rede, e são quase imperceptíveis para $CsPbBr_{1,5}I_{1,5}$. Isso significa que átomos de Cs nos sítios A da estrutura cristalina das perovskitas as tornam mais estáveis e suprimem a expulsão de íons iodeto [52].

De forma geral, filmes de haleto misto, preparados sem ligantes de superfície, nas composições $MAPbBr_xI_{(1-x)}$ e $CsPbBr_xI_{(1-x)}$ após a fotoirradiação, apresentam um acúmulo de domínios dos íons iodeto localizados nos contornos de grãos do material, devido suas impurezas e vacâncias, seguido do escape e/ou difusão do I. Nos casos onde o sítio A do material é ocupado por átomos de Cs ou tem uma maior concentração deste, as irregularidades nos fil-

mes (superfície defeituosa) podem imitar os contornos de grãos, e atuar como locais preferenciais de paradas destes íons iodeto para se difundir [51].

Figura 24 - Imagens em MEV para filme de perovskita de haleto misto imersos em DMC antes (na coluna superior) e depois (coluna inferior) da irradiação com luz visível por 16 h



Fonte: Retirado de [52].

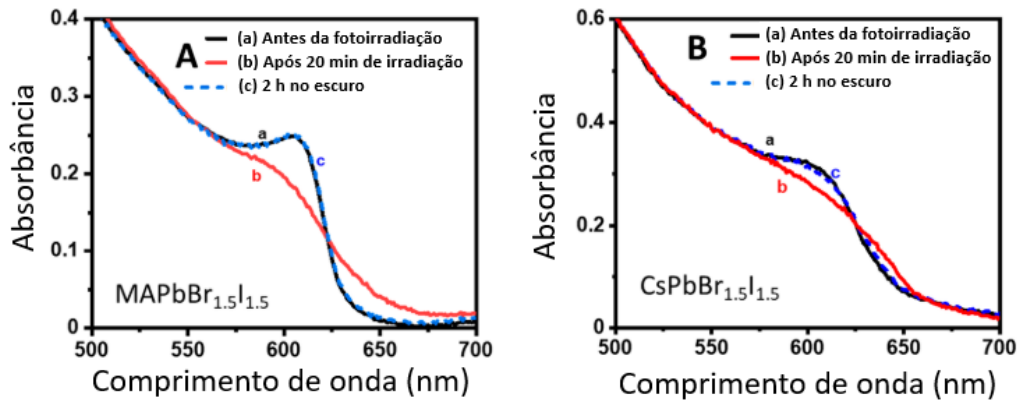
3.1.3 Reversibilidade do Processo de fotoluminescência

Outro fenômeno que vem sendo reportado em estudos recentes é a remistura das fases de Br e I. Um estudo feito por Mathew e colaboradores [52] apresentou (para perovskitas com composição $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ e $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$) diminuição na absorção de haleto misto para comprimentos de onda na faixa de 600 nm, seguido de um leve aumento de absorção na região vermelha, sob irradiação de luz branca (> 400 nm) por 20 min (Figura 25). Após 2 h de armazenamento no escuro, foi observada uma recuperação total nos espectros de absorção do material [52].

Um outro estudo realizado reportou que a recuperação no escuro está associada com a densidade dos nanocristais de perovskita depositados no filme, os quais foram preparados por precipitação direta dos precursores sobre o filme. A reversibilidade do processo só pode ocorrer em filmes de alta densidade devido à migração de íons próximos entre $\text{CsPbBr}_{1.2}\text{I}_{1.8}$, que provem da interação de troca aniônica entre as soluções CsPbBr_3 e CsPbI_3 para formar

$\text{CsPbBr}_x\text{I}_{(1-x)}$. Eles podem ser tratados como materiais *bulk* divididos em vários domínios de escala nanométrica. Assim, quando ocorre a incidência da luz, íons iodeto se locomovem para regiões adjacentes do material pelo efeito da repulsão de Coulomb. Ao remover a iluminação, os íons podem retornar as posições originais, para preencher as lacunas deixadas. Caso os filmes tenham baixa densidade não ocorre recuperação, pois há redução superficial de íons de iodeto e, quando irradiado, sofrem sublimação [51].

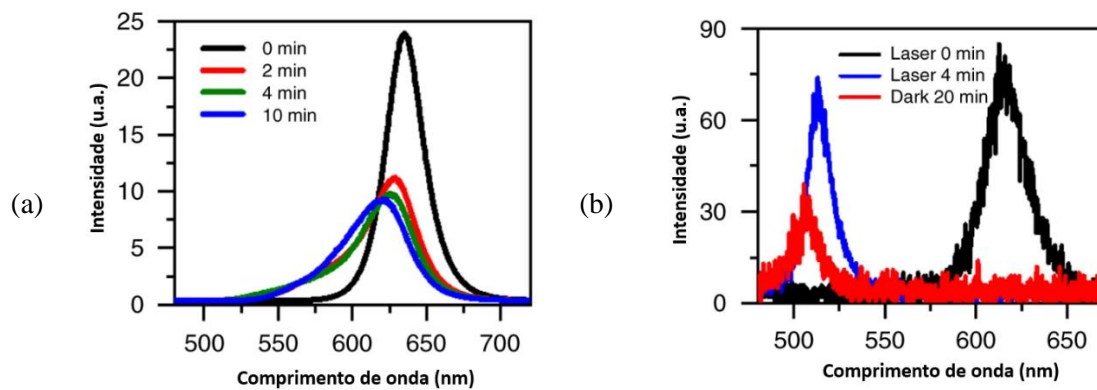
Figura 25 - Espectros de absorção dos filmes (A) $\text{MAPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ e (B) $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ depositados em vidro FTO: (a) antes da fotoirradiação, (b) após 20 min de irradiação usando intensidade de luz de 150 mW cm^{-2} mostrando Segregação de Fase, e (c) recuperação após 2 h no escuro



Fonte: Retirado de [52].

Assim, no filme de alta densidade (Figura 26a) é possível visualizar um desvio no pico PL, para regiões próximas de 630 nm, após 15 min de permanência no escuro, correspondente com a faixa de comprimento de onda inicial. Já o filme com baixa densidade (Figura 26b) apresenta um deslocamento na banda de emissão de 616 para 513 nm nos 4 minutos de exposição, finalizando com pico de PL em 508 nm após o tempo de espera no escuro [51].

Figura 26 - Espectros de fluorescência *versus* comprimento de onda com recuperação no escuro para: CsPbBr_{1,2}I_{1,8} de alta densidade em (a) com potência de irradiação de 30 W cm⁻²; CsPbBr_{1,2}I_{1,8} de baixa densidade em (b) com potência de irradiação de 6 W cm⁻²



Fonte: Retirado de [51].

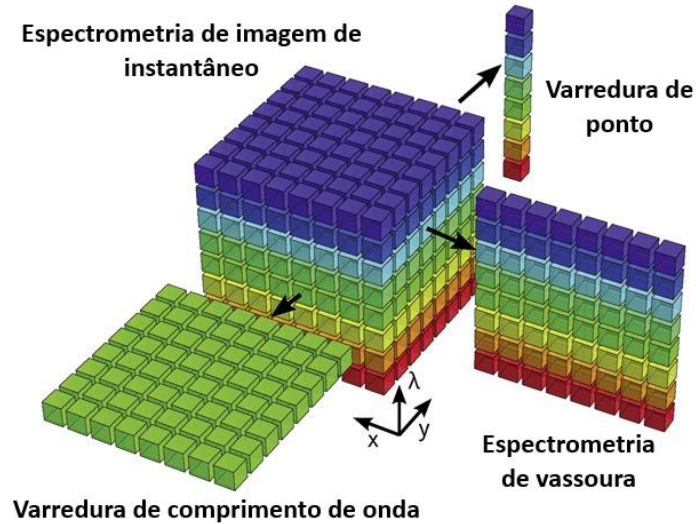
3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA DE IMAGEM HIPERESPECTRAL

Este trabalho utiliza a Microscopia Óptica de Imagem Hiperespectral (do inglês, *Hyperspectral Imaging* – HSI) como método de coleta de dados. A imagem espectral coleta informações em duas dimensões espaciais (x, y) e uma dimensão espectral (λ), que resulta em um conjunto de dados (x, y, λ) chamado de Cubo de Dado [53].

A principal característica da HSI está relacionada com o número de bandas espectrais e da continuidade do espectro coletado, ou seja, com a resolução da imagem. Esse método de coleta de dados captura dezenas a centenas de bandas espectrais e mede continuamente o espectro. Sendo assim, é possível obter imagens com mais riqueza e sensibilidade a variações espectrais sutis, mesmo quando os espectros de absorção e emissão são parcialmente sobrepostos [53].

A Figura 27 apresenta quatro das possíveis formas de aquisição do cubo de dados. Elas são conhecidas como espectrometria de varredura de ponto (*point-scanning*); espectrometria de vassoura (*pushbroom*); espectrometria de varredura de comprimento de onda (*wavelength-scanning*); e espectrometria de imagem de instantâneo (*snapshot*). Este trabalho utiliza apenas a primeira delas [53].

Figura 27 - Formas para aquisição do cubo de dados em Imagens Hiperespectrais com coordenadas espaciais (x, y) e a coordenada espectral (λ)



Fonte: Retirado de [53].

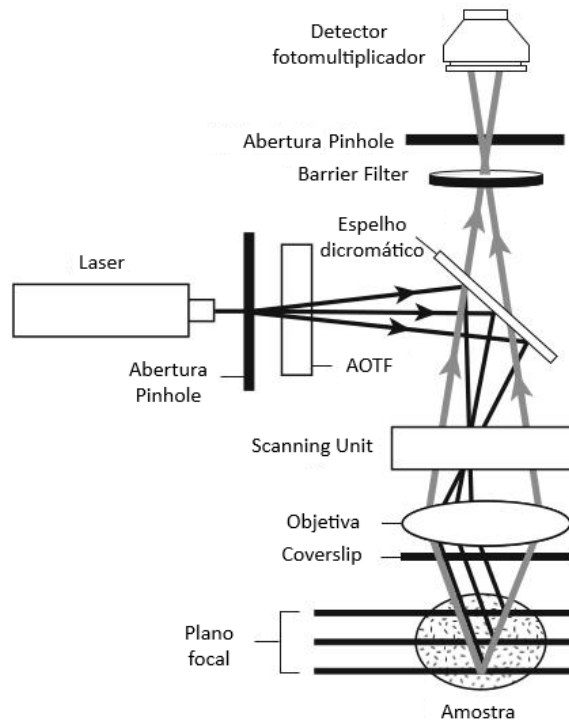
A espectrometria de varredura de ponto varre todas as localizações espaciais (x, y) e usa detectores para medir a informação espectral (λ). Também utiliza a técnica de Microscopia Confocal Hiperespectral para coleta dos dados, como mostra a Figura 28.

Nesta técnica a iluminação e a detecção ocorrem num único ponto da região amostral. A luz é focada em um volume significativamente pequeno em comparação com a amostra tridimensional e, a emissão deste volume focal é coletada pela lente objetiva [54].

Para que a observação seja feita adequadamente, um conjunto de espelhos é usado para direcionar o ponto de iluminação até o *pinhole* colocado em frente ao detector a uma distância específica. Este *pinhole* irá bloquear toda a luz que não se origina do volume focal, removendo todas emissões que não se encontram no foco desejado, diminuindo a relação sinal-ruído e, posteriormente, o sinal de saída é interpretada por um software no computador [54 - 56].

Outras vantagens favorecem o uso do HSI na aquisição do cubo de dados. Certamente, a alta resolução espectral capturada (escala nanométrica) é uma das vantagens principais. Todavia, essa técnica permite a aquisição de um cubo de dados quadrimensional (x, y, z, λ). Também permite a captação de várias combinações de cromóforos sem a necessidade de alterar as configurações do filtro utilizado, ademais de possibilitar a utilização do método *Linear Unmixing* para interpretação das bandas de emissão coletadas [54 - 56].

Figura 28 - Configuração da técnica de Microscopia Confocal Hiperespectral



Fonte: Retirado de [55].

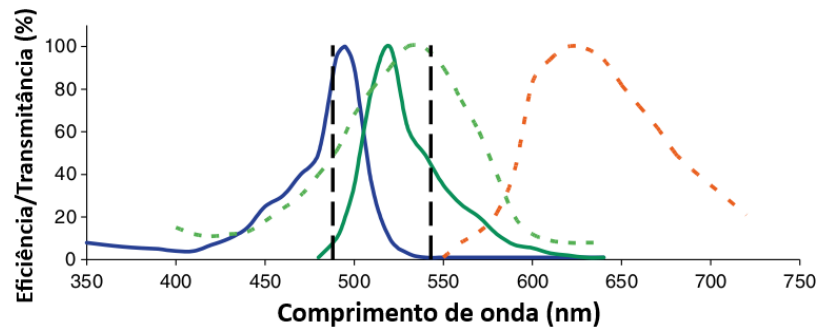
3.2.1 Método Linear *Unmixing*

O maior desafio na interpretação de imagens multicoloridas é a capacidade de separar a contribuição da fluorescência cujos cromóforos estão sobrepostos espectralmente e espacialmente. Por isso, a aquisição das imagens do Cubo de Dados é uma forma de interpretar tais espectros usando algoritmos matemáticos [57].

A Figura 29 mostra os espectros de excitação e emissão de dois cromóforos distintos, indicados pelas curvas contínuas e tracejadas, respectivamente. As linhas pretas, tracejadas na vertical, mostram o comprimento de onda correspondente ao pico da excitação destes cromóforos (488 nm e 543 nm).

Como é possível ver, os dois cromóforos A e B, indicados pela curva verde contínua e vermelha tracejada, respectivamente, tem seus espectros de emissão sobrepostos. Isso significa que dependendo da forma de detecção, o sinal coletado será a junção da sobreposição destes dois fluoróforos, se excitados ao mesmo instante de tempo. Sendo assim, faz-se necessário separar estes sinais, para identificar corretamente qual fluoróforo contribui em maior e menor escala para a fluorescência total coletada [57].

Figura 29 - Espectros de excitação e emissão de isotiocianato de fluoresceína e iodeto de propídio



Fonte: Retirado de [57].

Sendo assim, esses sinais podem ser escritos como uma combinação linear dos fluoróforos presentes no volume observado. Em outras palavras, a concentração dos fluoróforos determina a contribuição ao sinal total, uma vez que a contribuição relativa dos fluoróforos varia de acordo com a distribuição de seus espectros de emissão [57].

A equação que descreve a contribuição de cada fluoróforo para o sinal total de fluorescência pode ser escrito como:

$$S(\lambda) = A_1 F_1(\lambda) + A_2 F_2(\lambda) + A_3 F_3(\lambda) + \dots \quad (32)$$

em que S é o sinal total coletado pelo canal λ , $F(\lambda)$ representa as contribuições individuais do fluoróforo em questão e A representa a concentração do fluoróforo medido.

De forma geral, a Equação (32) pode ser escrita como:

$$S(\lambda) = \sum A_i R_i(\lambda) \quad (33)$$

ou como:

$$S = A \times R \quad (34)$$

onde substituímos F por R , e R representa os espectros de emissão de referência dos fluoróforos [57, 58].

Nestas equações, o sinal em cada pixel é medido durante a aquisição dos vários espectros e, os espectros de referência nos fluoróforos conhecidos são determinados separadamente em amostras que contém um único fluoróforo, usando o mesmo aparato experimental. A reso-

lução da Equação (33) é obtida através do Método dos Mínimos Quadrados, ao aplicar o conjunto de equações diferenciais:

$$\frac{\partial \sum_j \{S(\lambda_j) - \sum_i A_i R_i(\lambda_j)\}^2}{\partial A_i} = 0 \quad (35)$$

em que j representa o número de canais de detecção e i o número de fluoróforos, que nada mais é do que a Equação (33) ajustada às variáveis de estudo.

Para que esse método forneça resultados coerentes é necessário que todos os fluoróforos presentes na amostra sejam considerados no cálculo. Também não é afetado pelos cálculos a consideração de espectros de fluoróforos que não estão presentes na amostra pois, uma contribuição zero será atribuída a fluoróforos ausentes [57, 58].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PROCESSO DE SÍNTESE DAS AMOSTRAS

4.1.1 Síntese Coloidal dos Nanocristais de Perovskitas CsPbX₃ (X= Br, I)

Os nanocristais de perovskitas foram sintetizados a partir de soluções dos íons precursores. Em um balão de 3 bocas foram adicionados carbonato de céσιο (CsCO₃ - Sigma Aldrich, 99%) como precursor do metal, ácido oleico (C₁₈H₃₄O₂ - Sigma Aldrich) e octadeceno (C₁₈H₃₆ - Sigma Aldrich, 99%) como solvente, inicialmente a 120 °C, sob agitação e vácuo. Depois de estabilizado o máximo de vácuo e a temperatura, a solução é aquecida a 150 °C por uma hora para solubilização do carbonato e formação de Cs-oleato. O Cs-oleato deve-se manter aquecido visto que ele se precipita a temperatura ambiente.

Paralelamente, em um balão de 3 bocas, sob vácuo e agitação foi adicionado o sal de chumbo PbX₂ como precursor do halogênio (brometo de chumbo, PbBr₂ - Sigma Aldrich, 98%; iodeto de chumbo, PbI₂ - Sigma Aldrich, 99%), na proporção desejada, juntamente com um solvente de alto ponto de ebulição (octadeceno, P.E.= 315 °C) e ácido oleico, sob agitação por uma hora. Uma mistura 1:1 v/v de oleilamina e ácido oleico foram adicionados em octadeceno para solubilizar e estabilizar coloidalmente os nanocristais.

Após 1 h nas condições acima descritas, os dois balões tiveram o vácuo desprezado com atmosfera de argônio, e, com auxílio de uma seringa, retirou-se uma alíquota de 0,5 mL do balão contendo Cs-oleato, o qual foi rapidamente injetado no balão contendo PbX₂-oleato. Rapidamente cessou-se o aquecimento, colocando o balão por 5 segundos em banho de gelo para a finalização da reação. Este processo foi realizado rapidamente visto que a cinética de nucleação e crescimento dos nanocristais é muito rápida.

Após resfriar a mistura das soluções a temperatura ambiente, foi necessária purificação dos nanocristais para remoção de precursores remanescentes. Centrifugou-se a solução em álcool isopropílico para purificação (9.000 rpm por 30 minutos), descartou-se o sobrenadante e o material resultante foi ressuspenso em solvente apolar (hexano).

4.1.2 Preparação dos filmes finos de CsPbX₃ (X= Br, I)

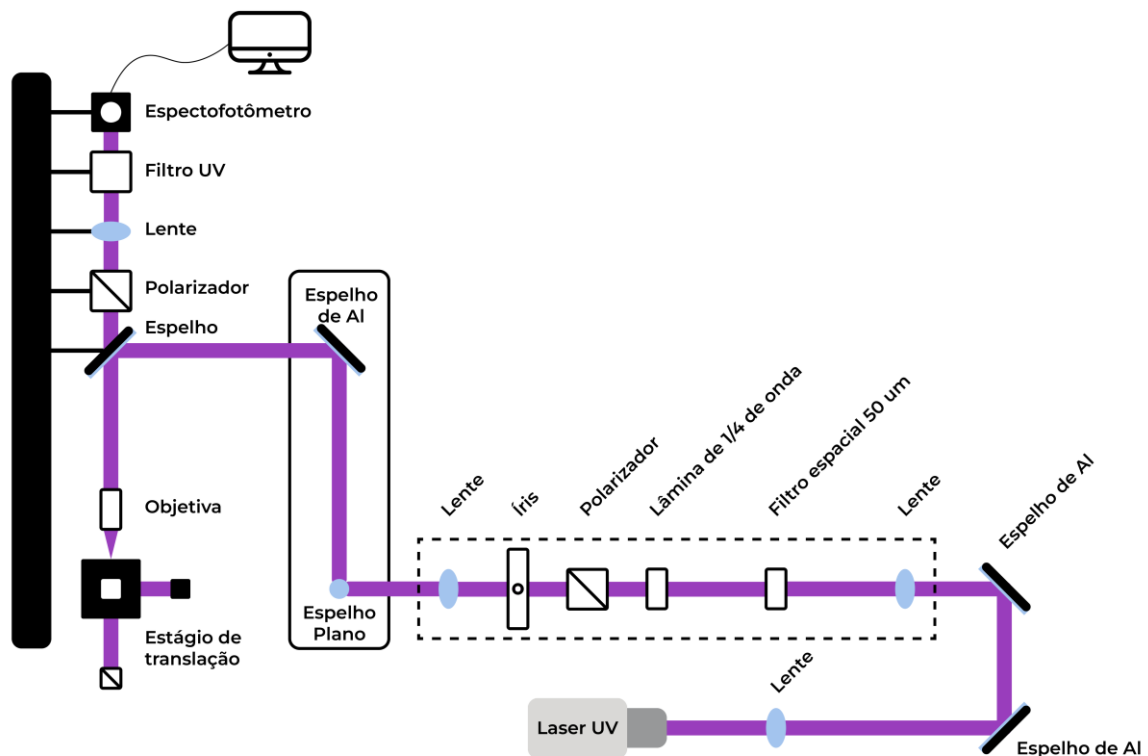
Inicialmente, lâminas de microscópio (vidro boro-silicato) foram lavadas em banho ultrassom de água ultrapura (Milli-Q), etanol, isopropanol e acetona, respectivamente, durante

10 minutos em cada solvente. Após essa etapa, os substratos foram secos com jato de argônio e mantidos durante 10 minutos em um *plasma-cleaner*, imediatamente antes dos procedimentos de deposição de filmes finos. A suspensão de NPs coloidal foi depositada sobre os substratos de vidro pela técnica de *spin-coating* em uma rotação de 1000 rpm durante 10 s, e, então, por 5 segundos à 2000 rpm. Os filmes finos foram mantidos em atmosfera inerte em uma *Glovebox* e sob condições de ausência de luz até o momento das análises.

4.2 CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL

Um diagrama do aparato experimental é mostrado através da Figura 30. O sistema foi totalmente desenvolvido para este projeto. Para este *setup* foi utilizado *laser* de corrente contínua CW (do inglês, *Continuous Wave*) UV, com potência de 0.5 W e comprimento de onda de 405 nm.

Figura 30 - Aparato óptico para captação do espectro de fluorescência



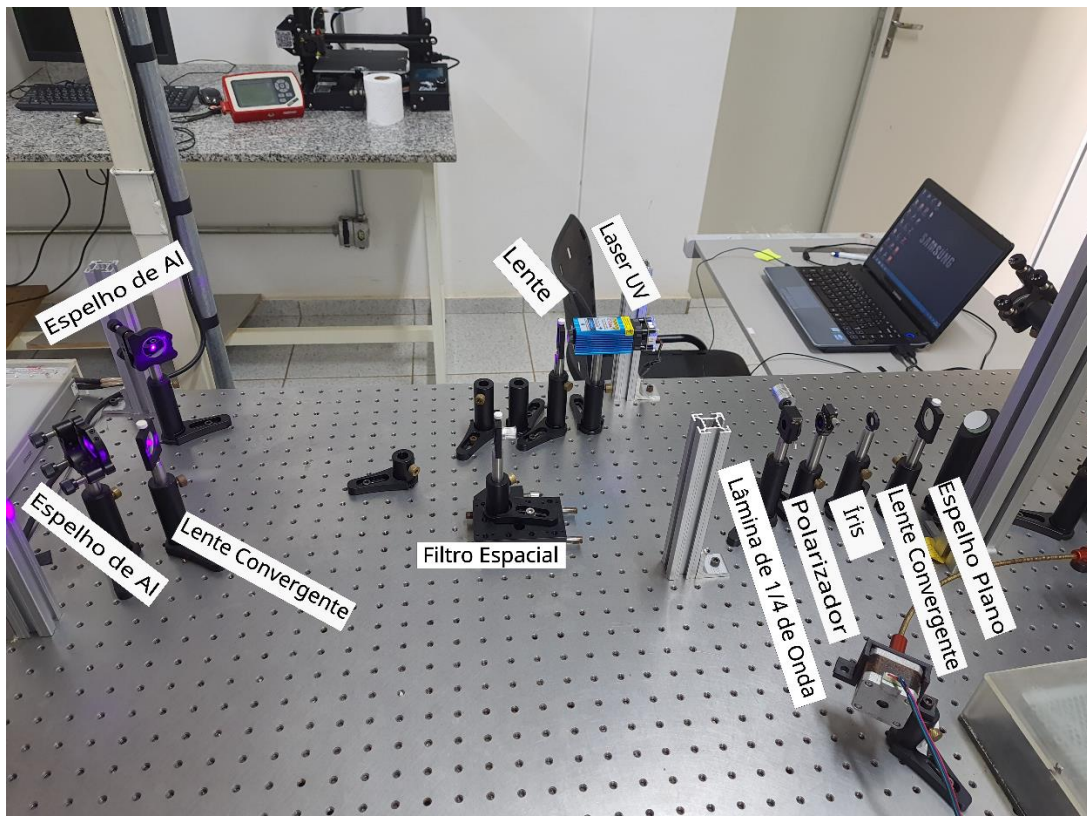
Fonte: Do Autor.

Para melhor compreensão, o aparato experimental foi dividido em duas partes: A e B. De forma geral, o *laser* é direcionado por um par de espelhos de alumínio para duas lentes

convergentes que formam um telescópio. Essas lentes irão focalizar o feixe na objetiva que, posteriormente, será incidido na amostra. Ao ser irradiada, a amostra emite fluorescência que é captada pela objetiva e enviada para um espectrofotômetro portátil, conectado ao computador através de um software de controle que gera o espectro de fluorescência. Cada uma dessas partes será explicada com mais detalhes nos próximos parágrafos.

A parte A do aparato experimental pode ser visualizada pela Fotografia 1. Antes do feixe ser direcionado para o par de espelhos, ele passa por uma lente. Essa lente tem como finalidade colimar o feixe antes de direcioná-lo para os dois espelhos, visto que ele diverge ao longo da distância percorrida. Após ser colimado, os dois espelhos de alumínio direcionam o feixe até uma primeira lente convergente.

Fotografia 1 - Parte A do aparato experimental desenvolvido



Fonte: Do Autor.

Esta lente focaliza o feixe em um filtro espacial, de tal forma que os modos eletromagnéticos transversais (TEM) do *laser* são alterados para o modo gaussiano fundamental (TEM₀₀). O filtro espacial bloqueia os outros modos transversais e transmite apenas o modo fundamental. Em seguida, é colocada uma outra lente convergente, de forma a completar o telescópio cuja função é colimar e alterar o diâmetro do feixe *laser*. Após a lente, o feixe pas-

sa por uma lâmina de $\frac{1}{4}$ de onda e um polarizador, que permite controlar a potência incidente na amostra sem alterar a sua polarização. A íris posicionada logo após o polarizador, é apenas para garantir a passagem do modo TEM_{00} .

Em seguida, um outro espelho colocado a 45 graus, na vertical, direciona o feixe para um outro espelho de alumínio posicionado na primeira torre, que irá direcionar o feixe na segunda torre (Fotografia 2) que contém toda a parte óptica do microscópio de fluorescência. Nesta torre, um espelho dielétrico de 400 nm direciona o feixe laser para a objetiva utilizada, que possui aumento de 40 vezes, com abertura numérica de 0,65 e distância de trabalho de 0,6 mm.

Fotografia 2 - Parte B do aparato experimental desenvolvido



Fonte: Do Autor.

O aumento da objetiva indica quantas vezes a imagem será magnificada. A abertura numérica (AN) indica a capacidade da objetiva de captar luz e fornecer riqueza de detalhes da amostra a ser determinada, ou seja, sua resolução. AN pode ser calculada pela relação:

$$AN = n \sin \alpha \quad (36)$$

em n que é o índice de refração no meio situado entre a amostra e a lente objetiva (com ou sem imersão) e α é a metade do ângulo de abertura da lente objetiva. A distância de trabalho

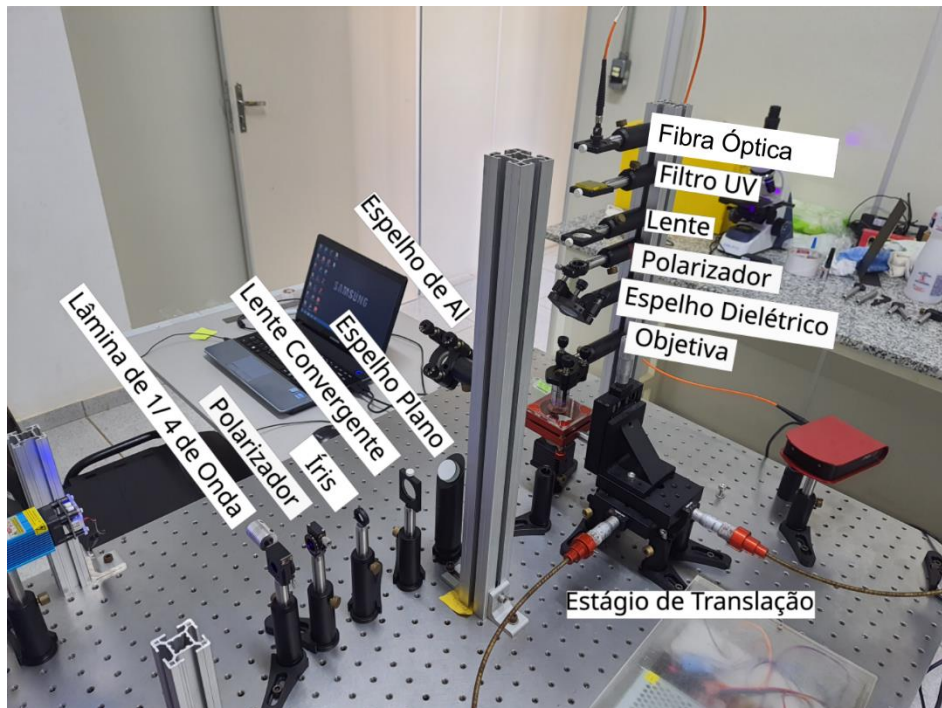
corresponde a distância (em mm) entre a lente da objetiva e a superfície do módulo de translação, quando a amostra está em foco. A resolução máxima (Limite de Resolução – LR) obtida pela objetiva é expressa por:

$$LR = \frac{0,612\lambda}{AN} \quad (37)$$

onde, 0,612 é uma constante; λ é o comprimento de onda da luz; e AN é a abertura numérica da objetiva.

Quando o feixe de luz incide na amostra, ela absorve a radiação e, em seguida, fluoresce. Esta fluorescência é captada pela lente da própria objetiva, fazendo, então o caminho inverso. A fluorescência coletada pela objetiva é transmitida para o espelho de dielétrico, que permite a transmissão da fluorescência e reflete boa parte do *laser* excitação. A fluorescência, então, passa pelo segundo polarizador até uma lente convergente. Essa lente capta a luz e focaliza o feixe em uma fibra óptica que está acoplada ao espectrômetro portátil, como mostra a Fotografia 3. Foi utilizado um Espectrômetro CCD Compacto *ThorLabs* CCS200, com faixa de comprimento de onda (*Wavelength Range*) de 200 - 1000 nm.

Fotografia 3 - Fotografia em outro ângulo do aparato experimental desenvolvido



Fonte: Do Autor.

Como o espelho dielétrico deixa passar uma parte da luz incidida, o feixe de luz UV também é emitido junto com a fluorescência da amostra. Sendo assim, um filtro UV foi posicionado antes do espectrômetro para bloquear a luz UV e ser captada apenas a fluorescência, que nos interessa. O espectrômetro está conectado a um computador que interpreta o espectro de fluorescência através de um software de controle.

4.3 CALIBRAÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL

Com a técnica da Microscopia Fluorescente Hiperespectral foi possível sondar, interpretar e reconstruir por meio de imagens fluorescentes o comportamento das amostras quando irradiadas com luz laser. Com isso, foram obtidas imagens quadrimensionais que puderam ser desmembradas em imagens bidimensionais e em imagens de regiões específicas. Sendo assim, este subtópico apresenta alguns dados referentes a resolução e sensibilidade de resposta fluorescente das amostras.

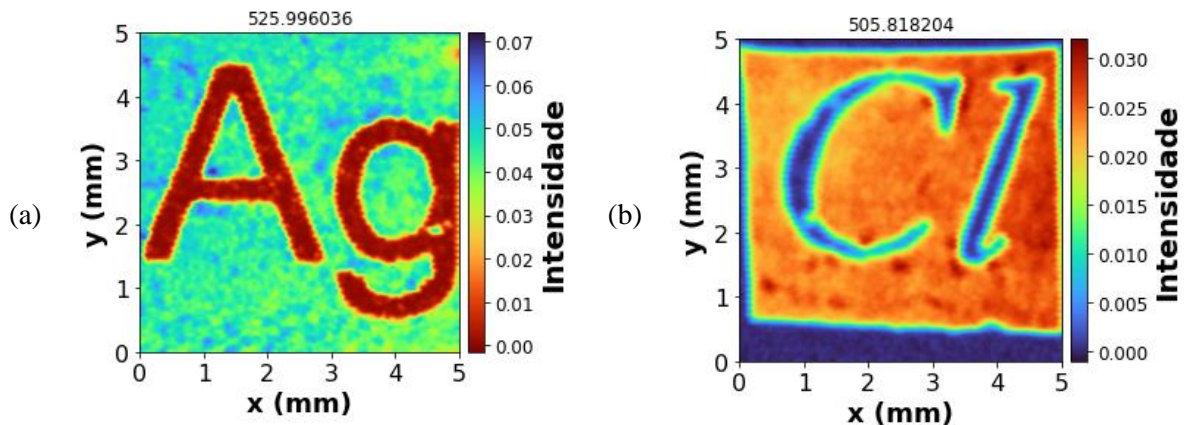
4.2.1 Microscopia de Imagem Hiperespectral

A Figura 31 mostra imagens fluorescentes bidimensionais feitas em papéis *Chamex*, tamanho A4 e gramatura de 90 g/m², com diferentes letras impressas. Esses papéis foram utilizados exclusivamente para testar o sistema experimental. Cada imagem foi reconstruída através de um comprimento de onda específico, destacado na parte superior, com suas respectivas intensidades, mostrada pela barra vertical à direita. Os eixos x e y dados em milímetros representam o deslocamento do estágio de translação.

Para varrer os cinco milímetros da amostra em seus respectivos eixos x e y , foi irradiada uma luz laser ultravioleta (UV), que percorreu a extensão do papel com passos de 50 microns e velocidade de passo do estágio de translação de 1.000 $\mu\text{m/s}$ em ambos eixos. Neste intervalo entre cada passo o tempo de excitação da amostra foi de 10 ms (tempo de integração), com duas médias. Para as configurações apresentadas neste subtópico, foram coletados um total de 10.000 espectros: 100 espectros no eixo x e 100 espectros no eixo y .

Isso significa que a imagem reconstruída mostra a sensibilidade do papel ponto a ponto a cada passo dado pelo estágio de translação. Como o papel apresenta regiões de maior ou menor sensibilidade à absorção da luz, obtemos imagens com diferentes tonalidades de intensidade de fluorescência em suas respectivas regiões.

Figura 31 - Imagens fluorescentes bidimensionais para Ag e Cl, respectivamente



Fonte: Do Autor.

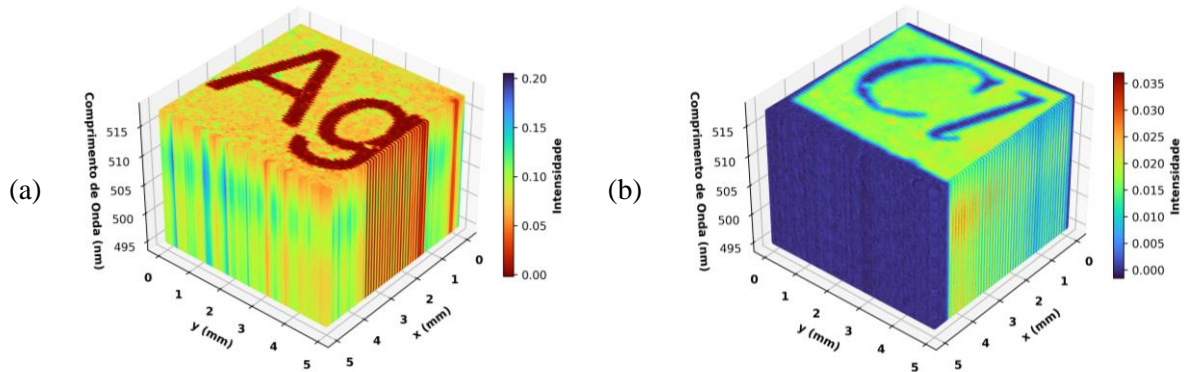
É possível observar que nas letras impressas no papel, as imagens apresentam fluorescência extremamente pequena. A interface entre letra-papel apresenta uma baixa fluorescência, enquanto nas demais regiões há uma alta fluorescência. Na Figura 31a pode ser identificada fluorescência nas regiões de cor verde e azul, com maior intensidade nas regiões azuis. Já na Figura 31b², as regiões que apresentam maior intensidade de fluorescência estão representadas pela tonalidade mais avermelhada.

Se em vez de considerarmos um único comprimento de onda, tomarmos a contribuição de todos os espectros empilhados é possível fazer uma reconstrução hiperespectral da imagem, através de um mapa quadrimensional, como mostrado através da Figura 32. A barra vertical à direita indica as intensidades para o cubo, os eixos x , y e z , dados em milímetros, representam o deslocamento do estágio de translação e a faixa de comprimentos de onda selecionados para a reconstrução da imagem, respectivamente. Os parâmetros de configuração para a reconstrução do cubo foram os mesmos apresentados para a Figura 31.

A ideia de aquisição para a Figura 33 segue os mesmos princípios. O termo entre parênteses, que representa a legenda dos espectros, indica o par ordenado (x, y) . Ou seja, o Espectro 3 da Figura 33b, mostra o espectro de intensidade *versus* comprimento de onda do 15º ponto dos eixos, que corresponde a $x = y = 750 \mu\text{m}$, considerando o cubo hiperespectral. Com isso, é possível observar as mudanças sutis (ou abruptas) da intensidade de fluorescência em cada região para cada comprimento de onda associado.

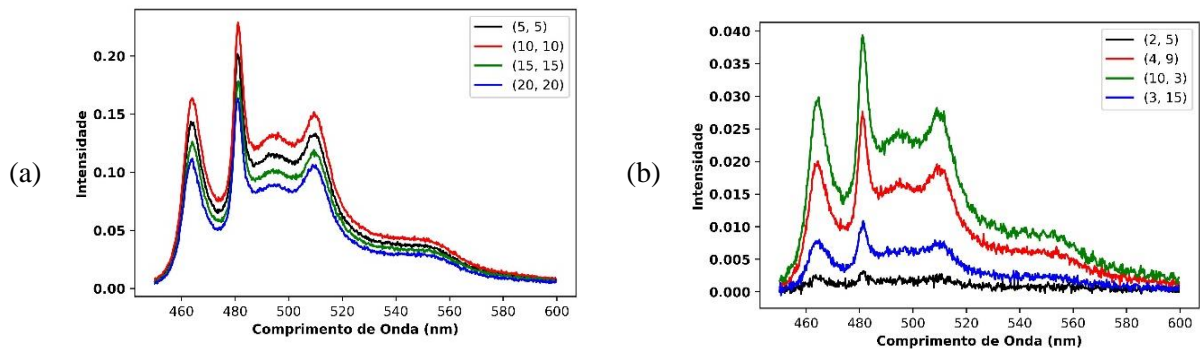
² A faixa azul que circunda a Figura 33b representa o vidro do módulo de translação onde foi depositada a amostra.

Figura 32 - Mapa Quadrimensional de Imagens Fluorescentes Hiperespectrais



Fonte: Do Autor.

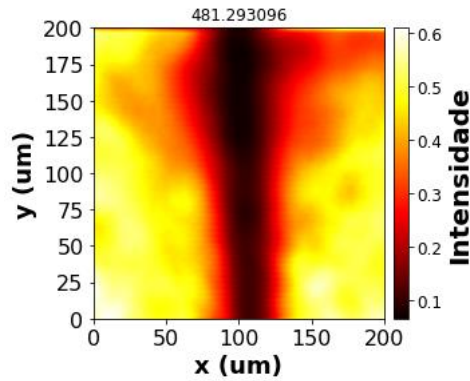
Figura 33 - Espectro de intensidade *versus* comprimento de onda para Ag e Cl, respectivamente



Fonte: Do Autor.

Foi depositado sobre um papel com as mesmas características do papel das letras impressas, um fio de cabelo para ser mapeado através da técnica, conforme mostram as Figura 34 e Figura 35. Na Figura 34, é apresentada a imagem fluorescente bidimensional, enquanto que a Figura 35 apresenta um gráfico de intensidade por comprimento x . Se antes eram mapeadas imagens com resoluções de alguns milímetros, com o fio de cabelo foi obtido uma resolução de algumas centenas de microns.

Figura 34 - Imagem fluorescente de um Fio de Cabelo

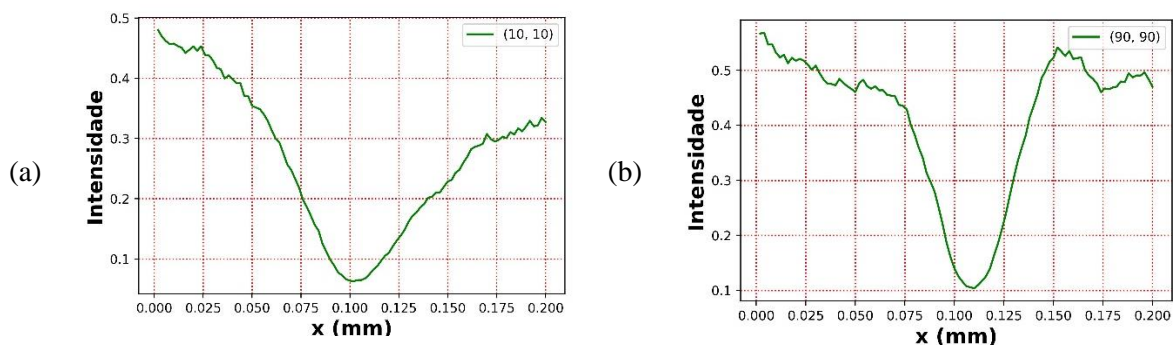


Fonte: Do Autor.

Para a realização desta medida foram dados passos de dois microns com velocidade de passo do estágio de translação de $1.000 \mu\text{m/s}$ em ambos os eixos, para percorrer os 200 microns de extensão do papel. Neste intervalo entre cada passo, o tempo de excitação da amostra foi de 10 ms (tempo de integração), com 5 médias.

Pela Figura 34 é possível ver que o fio de cabelo apresenta uma leve mudança na espessura ao longo da sua extensão no eixo y . Dessa forma, podemos estimar com precisão a espessura do fio de cabelo por meio das curvas mostradas pelos espectros da Figura 35. Os gráficos mostram as regiões $y = 175 \mu\text{m}$ e $y = 25 \mu\text{m}$. Com isso, podemos estimar que a espessura do fio de cabelo é em torno de 75 e 55 microns, respectivamente.

Figura 35 - Mapa de intensidade por comprimento para o Fio de Cabelo



Fonte: Do Autor.

4.2.2 Linear *Unmixing*

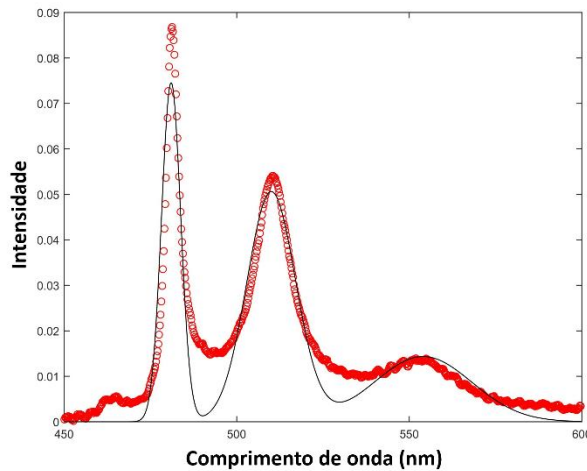
A celulose é o principal componente para a fabricação do papel, embora outras variáveis interfiram em suas propriedades como a madeira, o tipo de fibra, o processo de cozimento e o grau de ligação entre fibras. No Brasil, a matéria-prima mais utilizada na fabricação do

papel é o eucalipto, sendo tratada com soda cáustica (NaOH), sulfeto de sódio (Na_2S) e outros processos químicos a base de sulfato (SO_4^{2-}), que permitem preservar a resistência das fibras com rendimento entre 50 a 60%. Esses processos são empregados à produção de papéis como sacolas de supermercados, sacos para cimento e na confecção de papéis para imprimir e escrever [59, 60].

Outra informação que pode ser obtida através da técnica utilizada é sobre os cromóforos presentes na amostra utilizada. Esses cromóforos contribuem para a fluorescência presente no papel em suas diversas regiões em maior ou menor grau. Assim, a técnica permite distinguir e quantificar as contribuições individuais de cada cromóforo para a fluorescência total medida.

A Figura 36 apresenta as bandas de emissão do papel utilizado. Nela, a curva vermelha representa os dados experimentais e a curva preta representa o ajuste de curvas utilizando o Método dos Mínimos Quadrados.

Figura 36 - Bandas de emissão fluorescente do papel

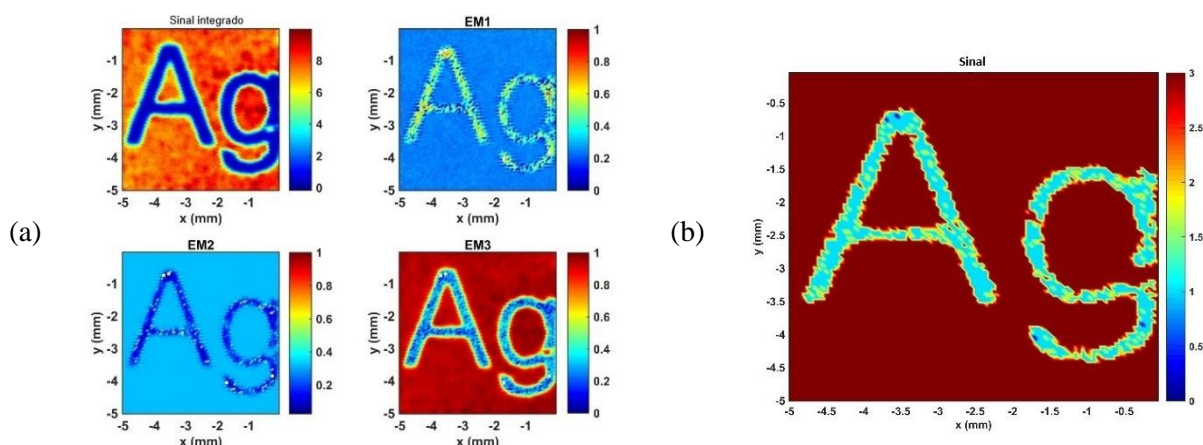


Fonte: Do Autor.

Através das três bandas de fluorescência da emissão do papel é possível graficar uma imagem que representa todo o sinal medido (ou sinal integrado), que corresponde a contribuição de todos os cromóforos para a fluorescência, como mostra a Figura 37b. A partir dela, é possível separar a contribuição de cada banda para obter mapas de cor, que correspondem às contribuições individuais de cada cromóforo para a fluorescência total (Figura 37a). Para isso, é necessário tomar os sinais individuais das três bandas de fluorescência e integrá-los. A partir do método Linear *Unmixing* é feita a separação em mapas individuais da contribuição dos respectivos cromóforos (EM1, EM2 e EM3) à fluorescência total.

Com essa separação é feita uma comparação entre o mapa de cor do sinal total (Figura 37b) e dos mapas de cor correspondentes aos cromóforos EM1, EM2 e EM3 (Figura 37a). Existem duas regiões de análise: a região escrita e a região sem escrita no papel. É possível notar que o cromóforo EM3 domina a emissão fluorescente do papel. Para a região escrita, há contribuição dos cromóforos EM1 e EM2 em diferentes proporções. EM1 domina a emissão da letra impressa e, por outro lado, há a contribuição de EM2 em pequenos pontos da letra impressa, podendo ser vista pelos pontos azuis mais escuras dentro da letra.

Figura 37 - (a) Integração do sinal de emissão e decomposição das bandas para identificação das regiões de maior emissão de luz para cada fluoróforo e (b) Contribuição das bandas de emissão para a fluorescência do papel



Fonte: Do Autor.

4.2.3 Anisotropia de Fluorescência

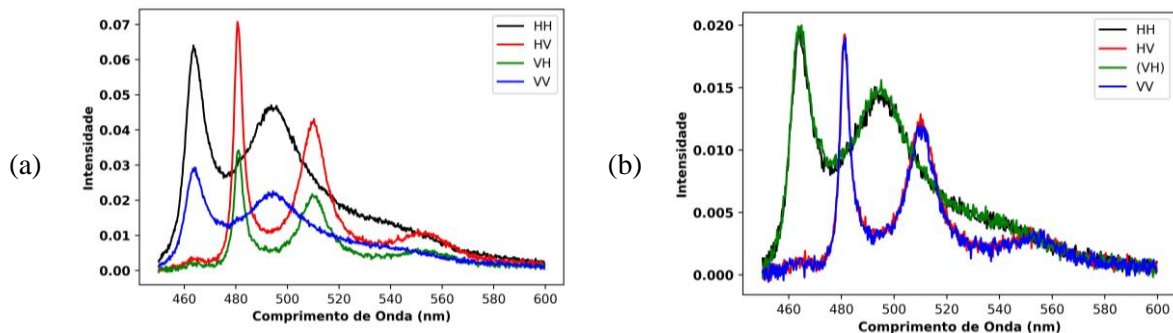
A espectroscopia de fluorescência é uma técnica muito utilizada na área biológica, pois permite visualizar e localizar sítios ativos de moléculas específicas em macromoléculas e biomembranas. Através destas medidas é possível identificar orientações preferenciais nos momentos de dipolo das moléculas, obter um mapa de temperatura da amostra e diferenciar cromóforos presentes.

Através da Figura 38 é possível observar o espectro do comprimento de onda em função da intensidade para Ag e Cl, respectivamente. Nelas são mostradas uma imagem com os espectros de todas as regiões. O eixo x representa o comprimento de onda em nanômetros e o eixo y representa a intensidade de fluorescência em unidades arbitrárias.

Nesta configuração, os polarizadores, ora na horizontal, ora na vertical selecionam os comprimentos correspondentes a excitação e emissão. O primeiro polarizador de excitação polariza a luz incidente em uma certa direção. Assim, orientar este polarizador nas posições horizontal (H) e vertical (V) altera as intensidades da luz incidente.

Da mesma forma, ao orientar o polarizador de emissão (segundo polarizador) nas posições H e V também altera a eficiência da transição da luz, devido à mudança de sensibilidade correspondente ao canal de emissão. Essas mudanças ocasionadas pelas configurações dos polarizadores podem ser observadas imediatamente através dos espectros da Figura 38a.

Figura 38 - Espectro de intensidade *versus* Comprimento de Onda para (a) Ag e (b) Cl

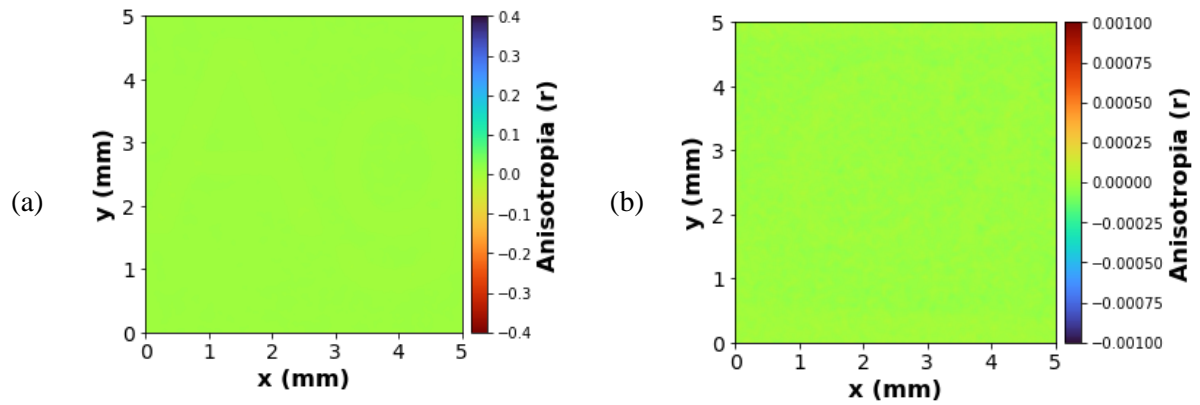


Fonte: Do Autor.

Foi utilizado um laser de HeNe como referência para as polarizações verticais e horizontais dos polarizadores utilizados na realização das medidas.

O objetivo é medir as intensidades I_{\parallel} e I_{\perp} independentemente do sistema de detecção, ou seja, os valores reais de I_{\parallel} e I_{\perp} , para calcularmos a anisotropia de fluorescência, dada pela Equação (23). Para isso é necessário escolhermos comprimentos de onda específicos para realizar o cálculo de R , uma vez que para cada ponto há um valor de anisotropia distinto.

Selecionadas algumas regiões dos espectros para o cálculo de R , foi possível observar o valor de anisotropia nulo em todo o mapa. Isso indica que não há mudança de temperatura ao longo da área do papel irradiada, que ocorre apenas para ângulos $\beta = 54,7$. Esse fenômeno é de mais fácil visualização através do mapa de cor de R em função das posições x e y da amostra, mostrado pela Figura 39, no qual a barra vertical à direita indica os valores da anisotropia R .

Figura 39 - Mapa de cor de R em função das posições e da amostra (a) Ag e (b) Cl

Fonte: Do Autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FOTOENGRANDECIMENTO DA FASE DE BROMO

5.1.1 Espectros de fluorescência em função da potência para o fotoengrandecimento

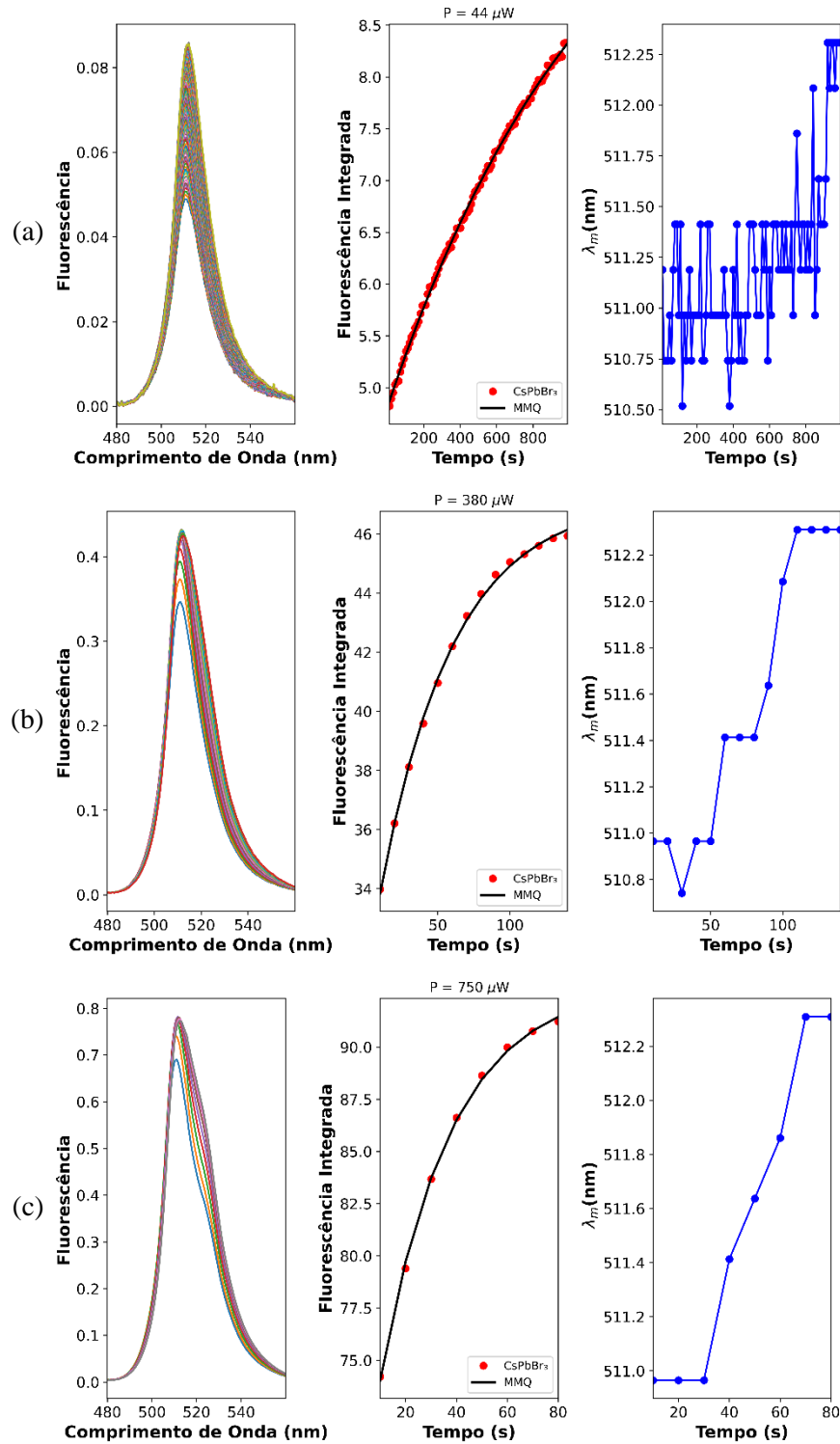
Associado às amostras CsPbBr₃, foi identificado um aumento significativo na PL da fase de Br, por meio da excitação com um laser contínuo de 405 nm. Por meio dos gráficos apresentados através da Figura 40, o efeito de fotoengrandecimento pode ser observado. Para tanto, foi irradiada luz UV com comprimento de onda de 405 nm; tempo de excitação da amostra de 10 s; tempo de integração de 60 ms; e 10 médias.

Para cada ponto experimental, destacado em vermelho (Figura 40), na curva de fluorescência integrada *versus* tempo seus respectivos espectros de fluorescência são mostrados pelo gráfico à esquerda. O gráfico da extremidade direita mostra o comprimento de onda máximo (pico da emissão) pelo tempo, para cada um destes pontos. Ambos gráficos mostram às curvas referentes ao início do processo até seu ponto máximo de ocorrência.

A Figura 41 apresenta o mapa de cor para a imagem fluorescente do comprimento de onda *versus* tempo, para a potência em questão. No eixo *y* temos o comprimento de onda inicial até o máximo do efeito observado; no eixo *x* o tempo de ocorrência do processo (em segundos); e, a barra na vertical indica a intensidade de fluorescência. As demais imagens podem ser vistas através do Apêndice A.

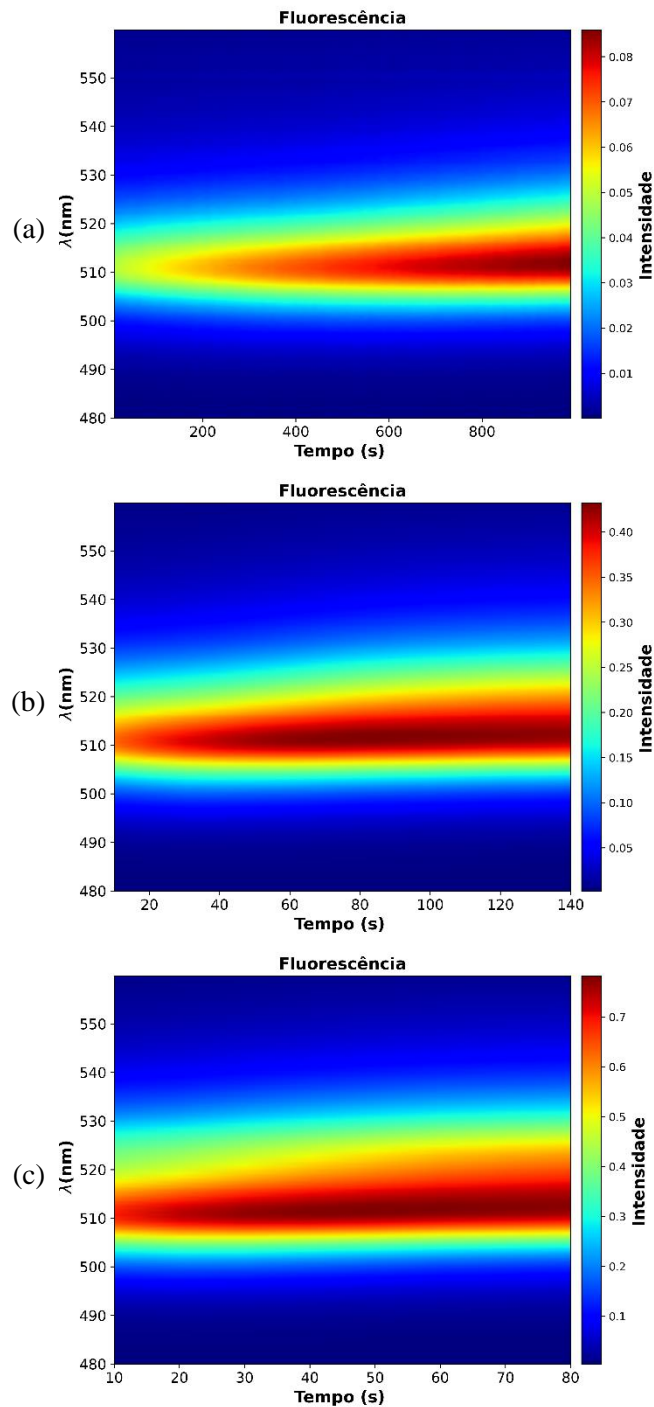
Essa mudança na apresentação dos resultados através de um mapa de cor, permite ver três características do processo com mais clareza: i) há um leve deslocamento na faixa de cor da intensidade de fluorescência para comprimentos de onda maiores, ao longo do intervalo de tempo de coleta; ii) o deslocamento tende a ficar maior para maiores potências de irradiação; e iii) quanto maior é a potência do *laser*, mais rápido se observa o alargamento na faixa de cor da intensidade máxima de fluorescência.

Figura 40 - Da esquerda à direita: espectros de fluorescência por comprimento de onda; fluorescência integrada *versus* tempo com ajuste de curvas pelo MMQ; e comprimento de onda máximo em função do tempo, para (a) $44 \mu\text{W}$, (b) $380 \mu\text{W}$ e (c) $750 \mu\text{W}$



Fonte: Do Autor.

Figura 41 - Imagem fluorescente do comprimento de onda *versus* tempo em para (a) 44 μW ; (b) 380 μW ; e (c) 750 μW



Fonte: Do Autor.

Outro aspecto relevante diz respeito ao percentual de aumento da fluorescência, que para essa potência, aumentou 1,7 vezes, correspondendo quase o dobro de seu valor inicial. As outras potências também apresentaram aumento significativo, como pode ser visto através da Tabela 1.

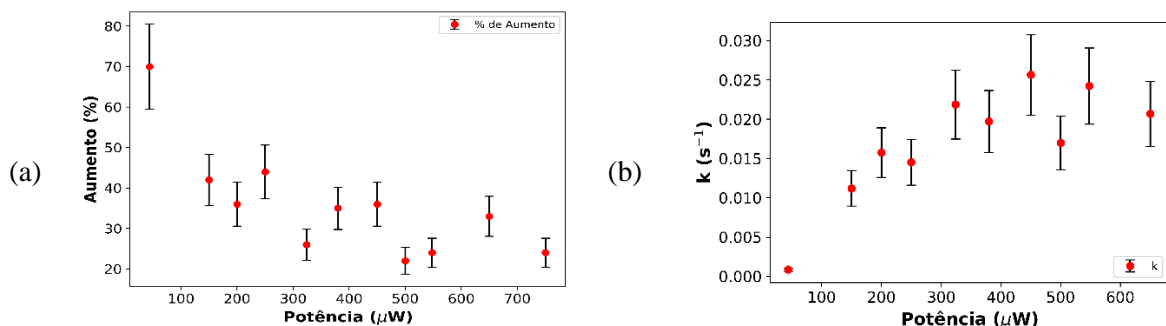
Tabela 1 - Percentual de aumento da fluorescência em relação às potências de irradiação

P (μW)	Aumento
44	1,70
150	1,42
200	1,36
250	1,44
324	1,26
380	1,35
450	1,36
500	1,22
548	1,24
650	1,33
750	1,24

Fonte: Do Autor.

A Figura 42a mostra o aumento (%) da fluorescência integrada e a Figura 42b, por meio do ajuste de curvas com o MMQ, mostra os valores correspondentes da taxa de crescimento k , dado em s^{-1} para o fotoengrandecimento em relação a cada potência de coleta.

Figura 42 - (a) Aumento (%) e (b) taxa de crescimento (s^{-1}) em função das potências de irradiação para o fenômeno do fotoengrandecimento



Fonte: Do Autor.

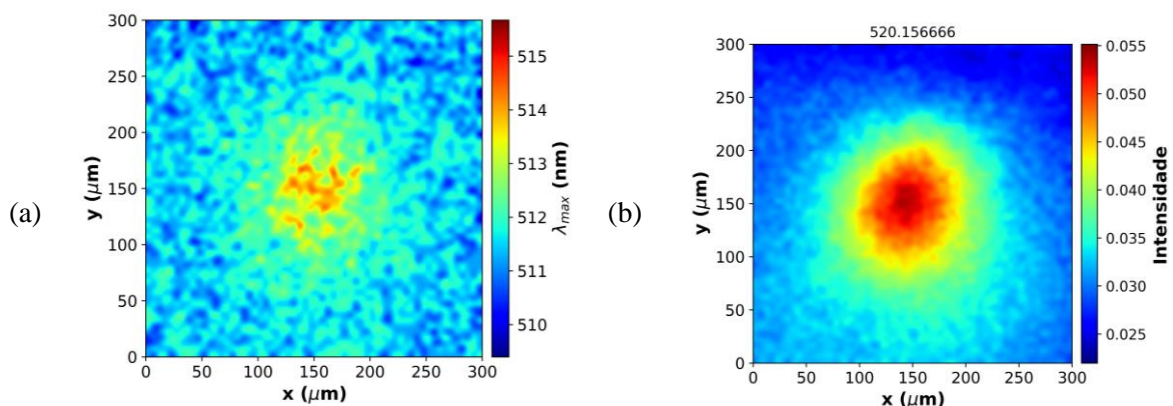
Curiosamente, ao plotar gráficos para visualizar o comportamento do aumento percentual da fluorescência e da taxa de crescimento em função da potência de irradiação foi observado tendências opostas nesses parâmetros. Acredita-se que esse comportamento oposto de-

corre de uma competição entre os fenômenos do fotoengrandecimento e da fotodegradação, por isso a visualização da Taxa Percentual diminui enquanto a taxa de crescimento é maior.

5.1.2 Imagem fluorescente para o fotoengrandecimento

Como a técnica desenvolvida permite obter informações espectrais e de imagem, por meio de um mapeamento de varredura com *laser*, é possível visualizar a região que sofreu fotoengrandecimento, como mostra a Figura 43. Essas medidas foram feitas para três potências e, as demais, podem ser vistas no Apêndice B. Os eixos x e y representam o deslocamento do estágio de translação em microns. A barra vertical mostra o comprimento de onda máximo e a intensidade de fluorescência em (a) e (b), respectivamente.

Figura 43 - Imagens fluorescentes bidimensionais: (a) em relação ao comprimento de onda máximo e (b) em relação a intensidade de fluorescência, para 200 μm



Fonte: Do Autor.

Para varrer os 300 microns da amostra em seus respectivos eixos, foi irradiada uma luz *laser* UV, que percorreu toda sua extensão com passos de 5 microns e velocidade de passo do estágio de translação de 1.000 $\mu\text{m/s}$, em ambos os eixos. Neste intervalo entre cada passo, o tempo de excitação da amostra foi de 10 ms (tempo de integração), com 10 médias. Para as configurações apresentadas nesta subseção, foram coletados um total de 3.600 espectros: 60 espectros no eixo x e 60 espectros no eixo y .

A diferença na apresentação da Figura 43a, b é em relação a plotagem do mapa de cor. Enquanto a primeira os apresenta em função do comprimento de onda máximo, a segunda apresenta em função da intensidade de fluorescência para um determinado comprimento de onda, destacado na parte superior. Ambas exibem alguns aspectos semelhantes, como cor

mais avermelhada no ponto de irradiação (maior comprimento de onda e intensidade, respectivamente) e uma cor azul mais intensa à medida que se afasta desse ponto.

Quando se compara as Figura 43, fica claro que não ocorre somente um aumento da fluorescência, mas há um aumento expressivo no halo central (diâmetro em torno de 100 microns), quando comparado com o diâmetro do *spot* do laser (excitação contínua de 405 nm) de 2 μm , indicando uma região significativamente maior na ocorrência do processo de fotoengrandecimento. Nessa região de formação do halo, a cor correspondente a intensidade de fluorescência sofre uma alteração para o laranja, amarelo e verde, respectivamente, indicando mudanças na intensidade de fluorescência, conforme indicado na barra de cores.

Outro aspecto relevante é o deslocamento para o vermelho no comprimento de onda, associado ao aumento na eficiência quântica de fluorescência. A esse deslocamento levanta-se duas hipóteses. A primeira é devido à redução de defeitos na superfície dos PQDs e a uma reorganização da estrutura cristalina promovida pelo *laser*. Outra possibilidade é uma redução de defeitos por toda a estrutura do nanocristal.

5.2 FOTOCONVERSÃO DA FASE DE IODO NA FASE DE BROMO

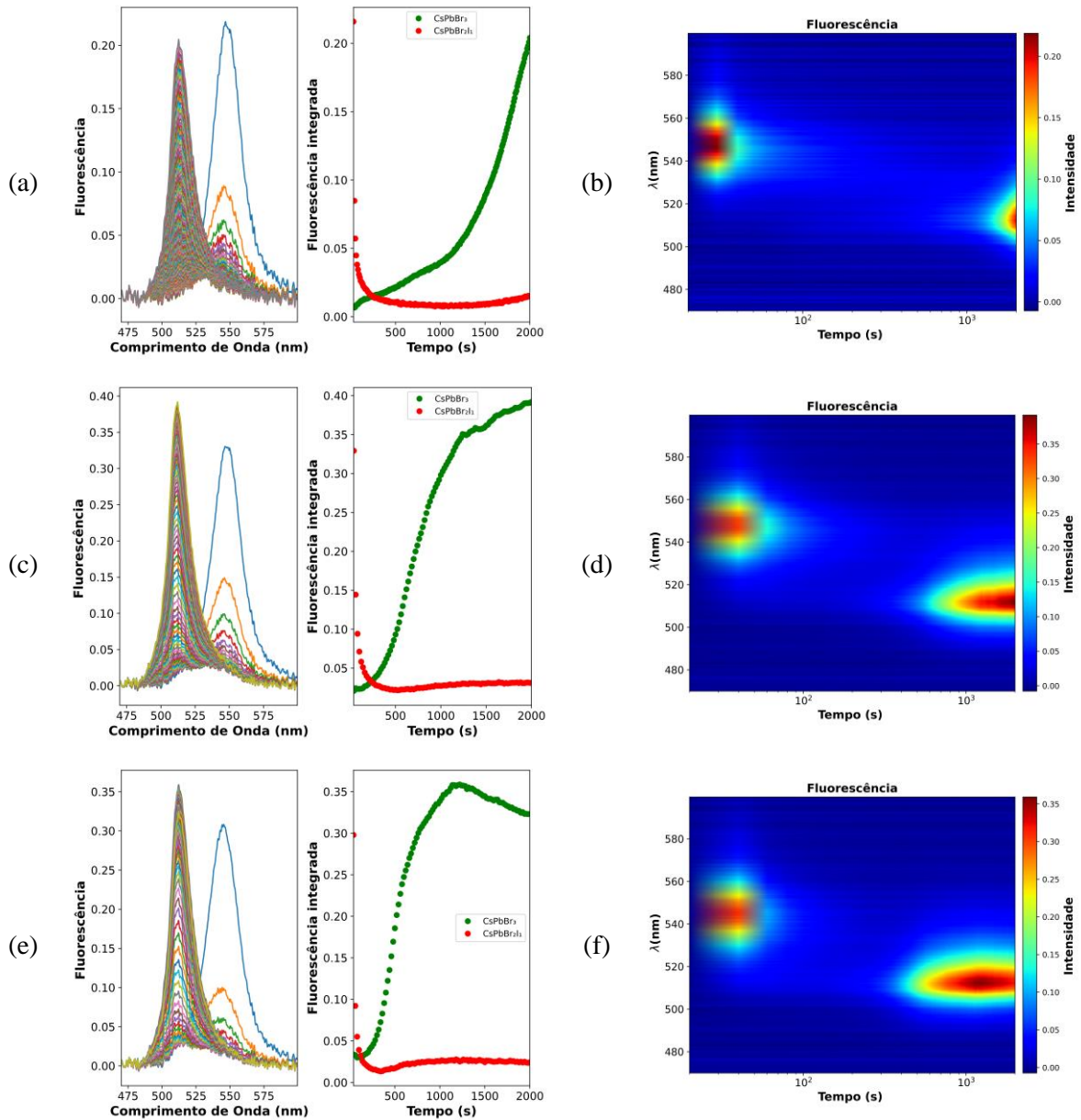
5.2.1 Espectros de fluorescência em função da potência para a fotoconversão

Ao irradiar um ponto específico das amostras CsPbBr₂I, foi observado um efeito de conversão das fases iodeto em brometo. Embora este fenômeno seja similar a Segregação de Fase [49, 50], o comportamento apresentado pelas amostras sondadas foi de diminuição da fase iodeto e aumento da fase brometo, enquanto na Segregação de Fase ocorre o comportamento contrário (e é observado para potências mais baixas, em torno de 1 μW).

Para essa coleta de dados, foi irradiada luz UV com comprimento de onda de 405 nm; tempo de excitação da amostra de 20 s; tempo de integração de 1.000 ms; e 10 médias. A coleta teve um tempo total de duração de 2.000 s.

Essa fotoconversão ao longo do tempo de irradiação (Figura 44a) pode ser vista em duas situações distintas. O Gráfico à direita mostra a fluorescência integrada em relação ao tempo para cada fase haleto, enquanto o Gráfico à esquerda mostra seus respectivos Espectros de fluorescência *versus* comprimento de onda. O espectro correspondente a fase de I, tem seu pico da curva de fluorescência em 550 nm, correlacionado com a curva em vermelho, enquanto o espectro correspondente a fase de Br tem pico centrado em torno de 510 nm, e está correlacionado com a curva em verde.

Figura 44 - Espectros de fluorescência *versus* comprimento de onda e fluorescência integrada por tempo em (a), (c) e (e); e imagem fluorescente do comprimento de onda versus tempo em (b), (d) e (f) para 50 μW , 100 μW e 150 μW , respectivamente



Fonte: Do Autor.

Uma das características apresentadas por esse processo, está relacionada com a cinética da fotoconversão. Inicialmente a fase de I sofre uma redução abrupta em seus valores de Fluorescência Integrado, enquanto a fase brometo permanece inalterada. Quando a fase iodeto chega próximo ao comportamento de estabilidade, a fase de Br sofre um aumento expressivo.

Para as demais potências a fase brometo ultrapassa o valor de fluorescência inicial apresentado pela fase iodeto.

Por meio da Figura 44b é possível visualizar o mapa de cor para a imagem fluorescente do comprimento de onda *versus* tempo, da potência em questão. No eixo temos o comprimento de onda inicial até o máximo do efeito observado; no eixo o tempo de ocorrência do processo (em escala logarítmica para melhor visualização dos dados); e, a barra na vertical indica a intensidade de fluorescência.

Assim como a imagem apresentada na seção anterior, os mapas de cor mostrados nas Figuras 47 à direita, apresentam o fenômeno da fotoconversão mostrado a partir dos dados coletados através das Figuras 47 à esquerda, por meio de um Mapa de cor.

Quatro características principais podem ser visualizadas através da coleta de dados realizada: i) a composição CsPbBr₂I sofre conversão da fase de I em Br quando irradiada, apresentando diminuição da fase de I e, posteriormente aumento da fase de Br; ii) com o aumento da potência de irradiação, a cinética de fotoconversão ocorre mais rapidamente; iii) a transição entre o mínimo da fase de I e o início da fase de Br não acontece de forma suave; e iv) não há reversibilidade para o processo supracitado.

Uma possível explicação apresentada na Revisão de Literatura para essa fotoconversão é pela quebra das ligações formadas entre Pb-Br/Pb-I e, ao escape subsequente dos íons iodeto. Como a ligação formada por Pb-Br é mais curta, estes átomos possui uma ligação mais forte, comparadas a ligação apresentada por Pb-I. Dessa forma, quando o material é irradiado, a ionização irá acontecer preferencialmente nos átomos mais fracamente ligados, produzindo esse efeito de deslocamento em direção ao azul [51].

5.2.2 Imagem fluorescente associada ao método Linear *Unmixing* para a fotoconversão

Como o fenômeno da fotoconversão está associado com dois picos de emissão PL (fases brometo e iodeto), há a sobreposição de partes dos seus espectros sobre o sinal coletado. Dessa forma, é necessário separar as contribuições de cada banda de emissão para interpretar qual fase haleto contribui em cada região dos mapas de cor apresentados.

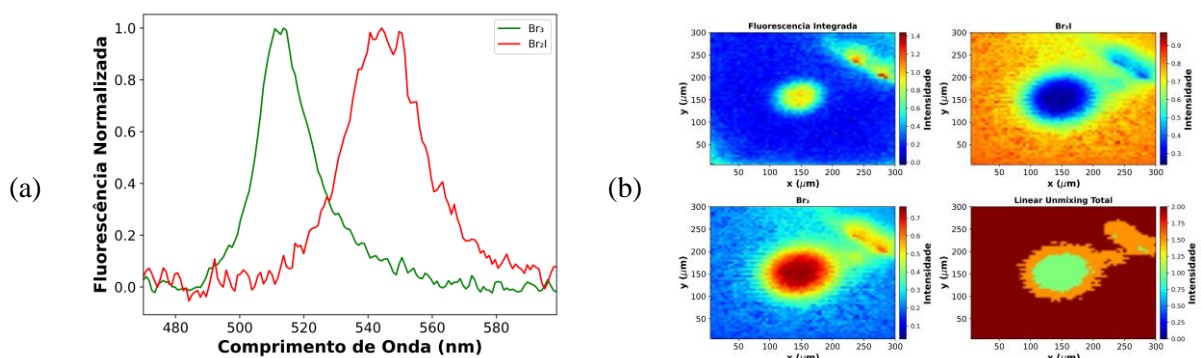
Dito isto, a Figura 45a mostra Espectros de fluorescência normalizada *versus* comprimento de onda correspondentes às bandas de emissão para as fases de Br e I, respectivamente em verde e vermelho. Através dessas bandas de emissão da perovskita CsPbBr₂I foi possível utilizar o método Linear *Unmixing* para separar as contribuições de cada fase haleto em mapas de cor

individuais, correspondentes a contribuição à fluorescência total. Isso é feito ao tomar os sinais individuais de cada uma das duas bandas e integrá-las.

Já a Figura 45b apresenta mapas de cor para a fluorescência integrada, em relação aos espectros apresentados na Figura 45a. Mapas com a legenda Br_2I e Br_3 , indicados na parte superior, correspondem aos sinais individuais dos fluoróforos associados as fases de I e Br, obtidos pelo *Unmixing*. Também é apresentado um Mapa de *Linear Unmixing Total*, correspondente as regiões de contribuição de cada fase ao sinal total, ao longo da amostra irradiada.

Com isso, há três regiões de análise: a região central, que corresponde ao ponto de incidência da luz; uma região em formato de halo que circunda o ponto de incidência central; e toda a região externa ao halo. Essas regiões podem ser compreendidas como região rica na fase de Br; região de mistura, ou seja, onde se encontra ambas fases; e região rica na fase de I.

Figura 45 - Espectros de fluorescência normalizada *versus* comprimento de onda para a fotoconversão em (a); e *Linear Unmixing* em (b) para 100 μ W



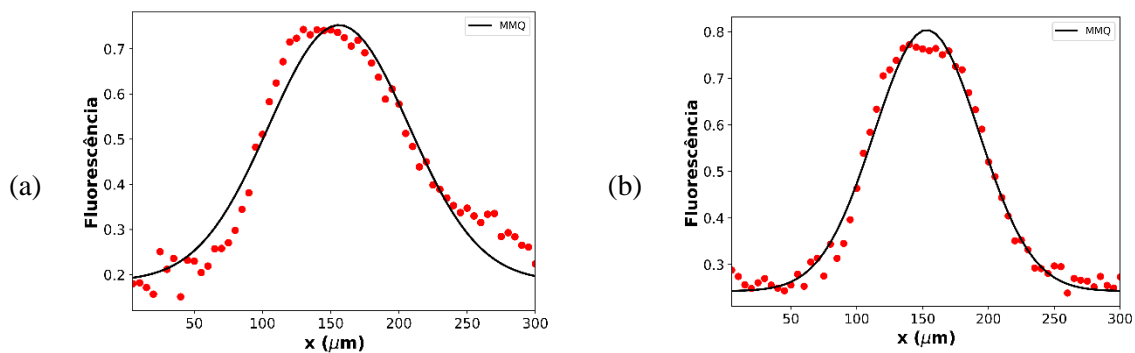
Fonte: Do Autor.

Antes de ocorrer a incidência da luz *laser* na amostra, por toda a sua extensão, há átomos de Bromo e Iodo distribuídas na rede cristalina do filme fino. Quando a feixe de luz incide no ponto central da amostra, através da Figura 44a, foi possível ver que ocorre uma cinética de diminuição da fase de I até um limite mínimo e, posteriormente o surgimento e aumento da fase de Br, durante o tempo total de incidência mapeado. Neste ponto de incidência, por meio do Mapa de cor, reportado pela Figura 45b (Figura *Linear Unmixing Total*, destacada na parte superior), é possível observar um raio de difusão dos átomos da fase de I, restando apenas uma circunferência com a fase de Br. Ou seja, à medida que ocorre diminuição da fase de I, após a incidência da luz, essa fase é expulsa da região, que por sua vez, apresenta um domínio rico em brometo. Ao longo desse processo, em torno da região rica com domínio da fase de Br, há um halo de mistura, em que é possível ver tanto iodeto quanto de brometo, represen-

tada pela cor alaranjada. Toda a região externa a esse halo apresenta apenas domínios rico em iodeto. As demais figuras podem ser vistas no Apêndice C.

Para quantificar esse raio de difusão, foi associado a ele uma função Gaussiana, como mostra a Figura 46a, b. Com isso, é possível estimar com precisão o diâmetro do halo para as diferentes potências de irradiação. No caso particular da Figura 46a, o diâmetro de difusão é de 169 microns, com comprimento (raio) de difusão de aproximadamente 85 μm , a partir do ponto central de irradiação. Considerando que o *spot* do *laser* tem cerca de 2 μm , essa mobilidade expressiva dos íons iodeto são induzidos pela irradiação com *laser* CW, uma vez que com *lasers* contínuos o processo de difusão de calor no material é muito alto.

Figura 46 - Diâmetro de difusão para a fotoconversão para as potências de irradiação de (a) 100 μW e (b) 150 μW para CsPbBr₂I



Fonte: Do Autor.

A Tabela 2 mostra os valores exatos para esses comprimentos de difusão, de acordo com a potência de irradiação. Apesar do número reduzido de potências utilizadas, percebe-se um aumento no comprimento de difusão, com o aumento da potência, indicando uma possível correlação entre a potência de irradiação com a dinâmica da difusão de íons.

Tabela 2 - Comprimento e diâmetro de difusão correlacionados com a fotoconversão

P (μW)	Comprimento de difusão (μm)	Diâmetro de difusão (μm)
50	80,32	160,64
100	84,35	168,70
150	88,58	177,17

Fonte: Do Autor.

5.3 FOTODEGRADAÇÃO REVERSÍVEL DA FASE DE IODO

5.3.1 Espectros de fluorescência em função da potência para a fotodegradação

Prosseguindo com as análises, o próximo efeito apresentado foi a fotodegradação. Esse fenômeno está associado as amostras CsPbBr₂, que apresentaram degradação imediata desde a menor das potências utilizadas (25 μW). O fenômeno também é reportado na Literatura para potências abaixo de 10 μW .

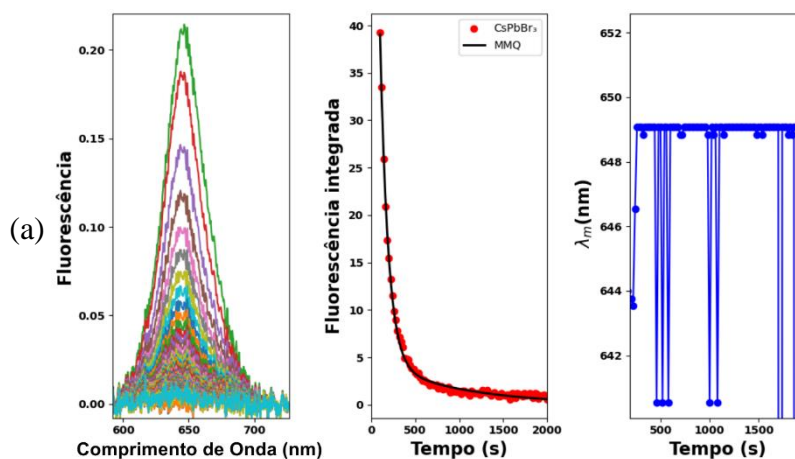
Essas medidas utilizaram luz UV, com comprimento de onda de 405 nm; tempo de excitação da amostra de 20 s; tempo de integração de 1.000 ms; e 10 médias. A coleta teve um tempo total de duração de 2.000 s.

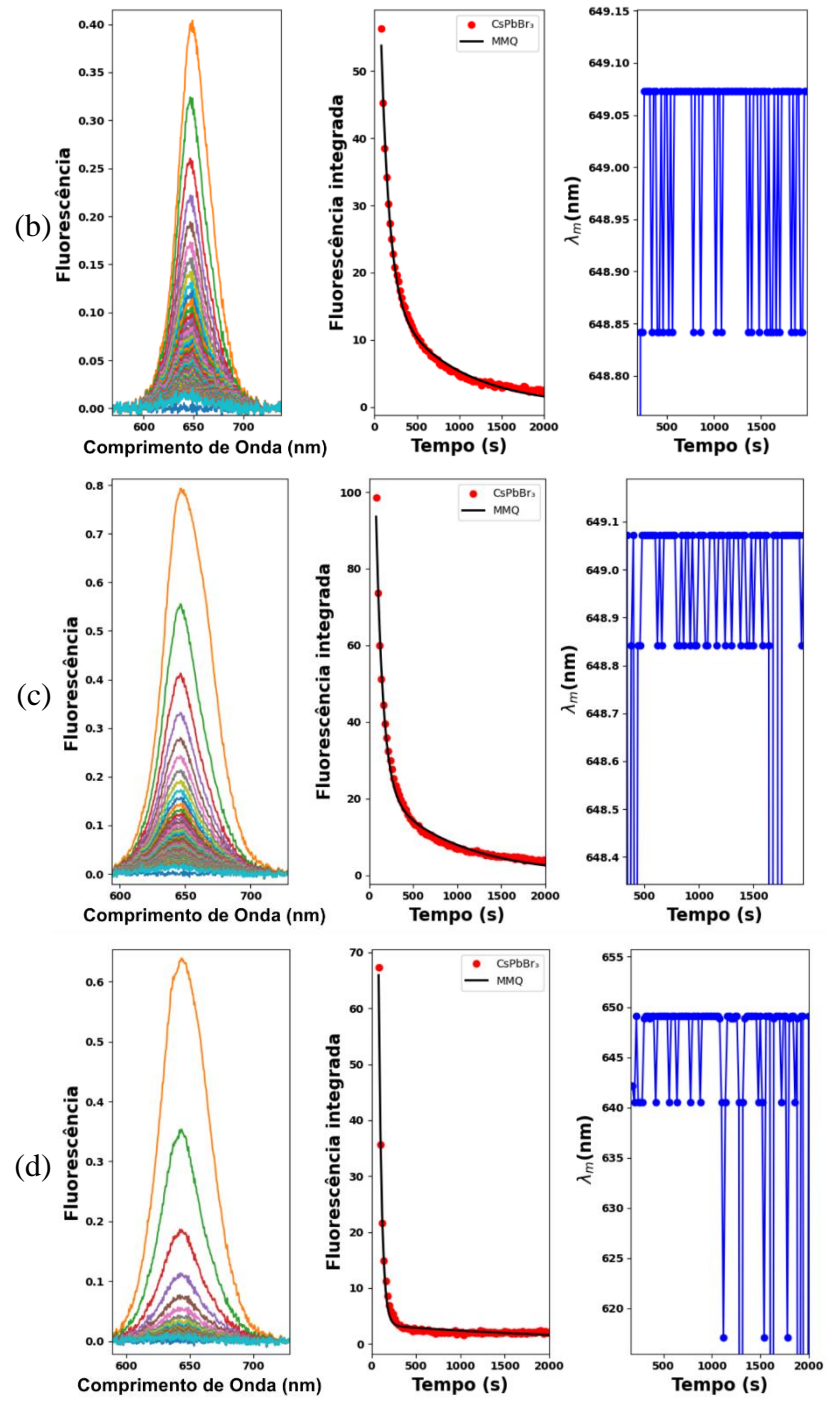
Para cada ponto experimental, destacado em vermelho na Figura 47 (figura central), é reportado a fluorescência integrada *versus* tempo com seus respectivos Espectros de fluorescência mostrados pelo gráfico na extremidade esquerda. O gráfico à direita mostra o comprimento de onda máximo (pico da emissão) pelo tempo, para cada um destes pontos.

Já a Figura 48 apresenta o Mapa de cor para a imagem fluorescente do comprimento de onda *versus* tempo, para a potência em questão. No eixo temos o comprimento de onda inicial até o máximo do efeito observado; no eixo o tempo de ocorrência do processo (em segundos); e, a barra na vertical indica a intensidade de fluorescência.

Figura 47 - Da esquerda à direita: Espectros de fluorescência por comprimento de onda; fluorescência integrada *versus* tempo com ajuste de curvas pelo MMQ; e comprimento de onda máximo em função do tempo, para (a) 25 μW ; (b) 50 μW ; (c) 150 μW ; e (d) 200 μW

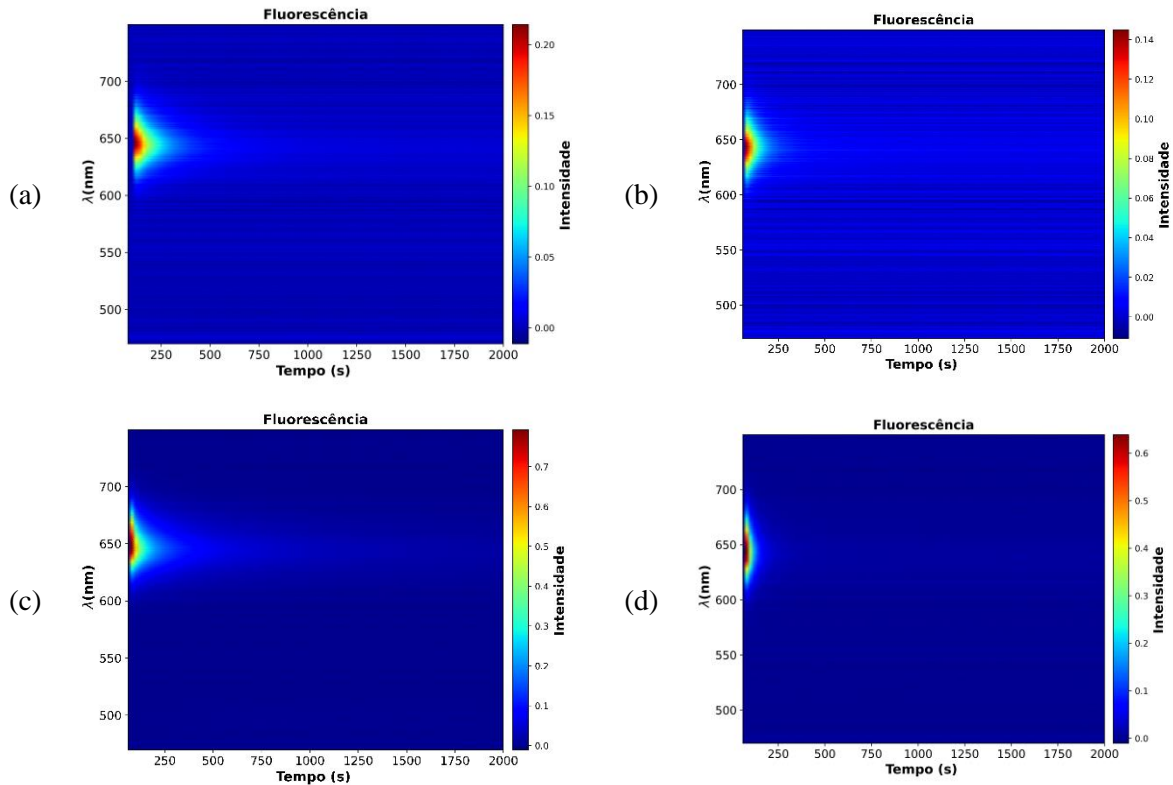
(continua)





Fonte: Do Autor.

Figura 48 - Imagem fluorescente do comprimento de onda *versus* tempo em para (a) 25 μW ; (b) 50 μW ; (c) 100 μW e (d) 150 μW



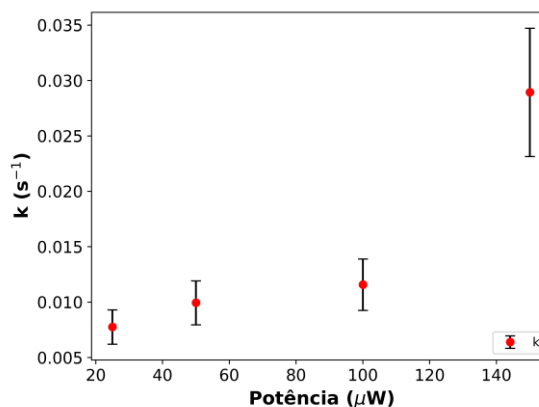
Fonte: Do Autor.

A curva de fotodegradação pode ser ajustada por meio do MMQ através de um modelo bi-exponencial, onde é possível escrever a taxa como a média correlacionada com as amplitudes (A_r e A_l) e as duas Taxas de Decrescimento ($k_{\text{rápido}}$ e k_{lento}), dado em s^{-1} para a fotodegradação, em relação a cada potência de coleta, da seguinte maneira:

$$k = \frac{A_r k_{\text{rápido}} + A_l k_{\text{lento}}}{(A_r + A_l)} \quad (38)$$

Por meio da Figura 49, é possível ver que o gráfico correspondente a Taxa de Decrescimento apresenta uma tendência de crescimento no seu comportamento, com a variação da potência Irradiada. Outro aspecto relevante é a influência da potência na duração de visualização da intensidade de fluorescência. À medida que se aumenta a potência do *laser*, o tempo de emissão fluorescente do fenômeno diminui. Em outras palavras, a fotodegradação ocorre mais rapidamente.

Figura 49 - Taxas de Decrescimento para o Fenômeno da fotodegradação para as regiões com decrescimento (a) rápido e (b) lento para as diferentes potências de irradiação



Fonte: Do Autor.

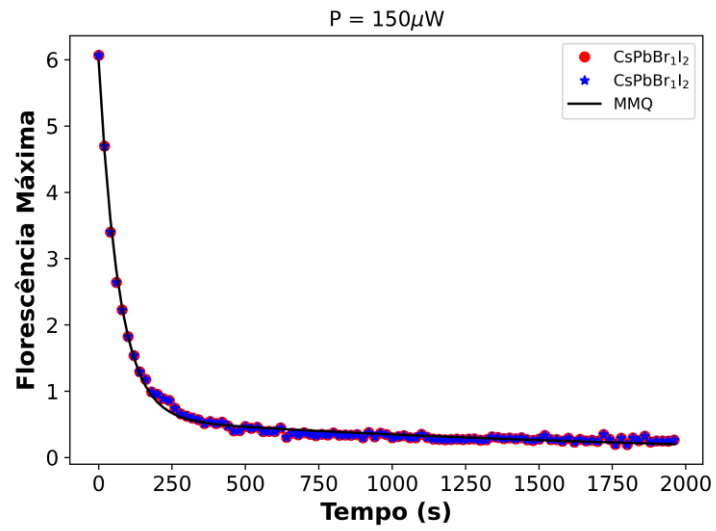
Diferentemente das amostras CsPbBr₂I que apresentam mudanças nos comprimentos de Onda correspondentes ao pico de emissão da intensidade de fluorescência, as amostras CsPbBr₂ não apresentaram um deslocamento significativo no comprimento de onda correspondente a emissão PL, mantendo seu comprimento de onda em torno de 649 nm. Isso se deve ao fato de que, as flutuações apresentadas nesses valores de λ_m ao longo do tempo de incidência da luz *laser*, tornam imprecisas a determinação do pico.

5.3.2 Reversibilidade do Processo de fotodegradação

Embora a fotodegradação se trate de um fenômeno (geralmente) irreversível, quando amostras de determinadas composições estão sob a irradiação, é possível identificar a possibilidade de uma recuperação no escuro, após um período de tempo pós-irradiação.

Em particular, foi visualizado uma reversibilidade no processo para a potência de 50 μW. A coleta foi repetida duas vezes, com os mesmos parâmetros de configuração experimental. Após a primeira coleta, a amostra permaneceu em repouso (no escuro), por um intervalo de tempo de 30 minutos. Posteriormente, repetiu-se as medidas sob as mesmas condições, no mesmo ponto de incidência. O resultado foi uma curva de decaimento idêntica à anterior, mostrando uma recuperação total no escuro para a fase com iodeto, mostrada pela Figura 53.

Figura 50 - Espectro de fluorescência normalizada em função do tempo para a fotodegradação em $50 \mu\text{W}$, com intervalo de tempo de 30 minutos entre medidas



Fonte: Do Autor.

6 CONCLUSÕES

O principal objetivo desta pesquisa foi investigar os fenômenos de fotoluminescência apresentados por Filmes Finos de Nanocristais de Perovskita $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{(1-x)}$ sob iluminação contínua com *laser* de 405 nm, com diferentes potências de irradiação, utilizando a técnica de Microespectroscopia de fluorescência hiperespectral.

Para que isso fosse possível, a primeira parte deste trabalho consistiu na implementação do Sistema Experimental no LEOF da UNIFAL-MG, onde foi devolvida toda a parte óptica, eletrônica e de programação, para utilização imediata nesta pesquisa.

Observado o pleno funcionamento do aparato óptico, amostras de CsPbBr_3 , CsPbBr_2I e CsPbBrI_2 foram investigadas, apresentando fenômenos de fotoengrandecimento da fase de Br, fotoconversão das fases iodeto em brometo e fotodegradação reversível da fase de I para as composições supracitadas, nesta ordem.

Para a amostra CsPbBr_3 os efeitos exibidos pelo fotoengrandecimento sofrem influência direta da potência irradiada. Ademais do aumento nos valores da fluorescência integrada, tanto o deslocamento para o vermelho do comprimento de onda máximo associado a intensidade de fluorescência (e seu tamanho), quanto sua taxa de ocorrência são impulsionados pelo aumento da potência. O deslocamento para o vermelho está associado com a diminuição de defeitos superficiais nos NCs.

Houve aumento no percentual da intensidade de fluorescência, associada a essas amostras, entre 20 – 70%. Ao transpor os valores percentuais num gráfico de Aumento (%) em função da potência de irradiação, visualizou-se uma tendência no comportamento deste aumento, sendo maior para potências menores, e apresentando uma queda substancial a medida que a potência aumenta.

O aumento percentual para o fotoengrandecimento também pôde ser visto espacialmente, através de mapeamento por meio da técnica implementada. Nessa região de irradiação, visualizou-se um halo, que sofreu diminuição na intensidade de fluorescência a medida que se afastou do ponto central. No ponto central, também foi identificado um diâmetro do halo muito maior que os 2 microns do *spot* do *laser*, justificado pela dinâmica da difusão do calor, que para excitações com *laser* CW são mais altas

Já a amostra CsPbBr_2I apresentou a conversão das fases iodeto e brometo (fotoconversão) como principal característica. O processo começou com uma queda abrupta na intensidade de fluorescência apresentada pela fase de I, sem alterações visíveis na intensidade de fluorescência da fase de Br. À medida que a irradiação continuava e o comportamento da redução

abrupta da fase iodeto atingia uma tendência a suavização da queda e estabilidade, ocorreu o aumento significativo da fase de Br, que apenas não superou a fluorescência apresentada pela fase de I inicial, para a menor potência de irradiação. Aqui, a potência desempenhou um papel determinante na ocorrência do processo visualizado, acelerando a cinética de fotoconversão.

Durante esse processo da fotoconversão, o ponto irradiado que inicialmente havia átomos de Br e I distribuídos ao longo da rede cristalina do filme fino, apresentou uma expulsão da fase iodeto, com uma região central de maior intensidade de fluorescência, que sofreu diminuição à medida que se afastou desse ponto. Assim, para ver a contribuição individual de cada fase haleto a fluorescência total o método Linear *Unmixing* foi utilizado, mostrando que pós-exposição houve uma região de rica na fase de Br; um halo em torno do ponto central de mistura entre as fases; e uma região externa ao halo, rica na fase de I. Com isso, foi possível quantificar o comprimento do halo apresentado, que apresentou tendência a aumento, a medida que a potência de irradiação foi aumentada.

Por fim, para a amostra CsPbBr₂ o fenômeno principal observado foi a fotodegradação imediata da fase iodeto para todas as potências de irradiação. Entretanto, o destaque principal ficou condicionado a recuperação no escuro da amostra, após 30 minutos, vista espectralmente e por imagem (vídeo disponibilizado no site do LEOF). Geralmente, os processos associados a degradação não são reversíveis, mas, foi observado uma reversibilidade do processo, após a repetição das medidas com as mesmas configurações e no mesmo ponto, após um intervalo de tempo.

REFERÊNCIAS

- [1] PARAK, Wolfgang Johann *et. al.* Quantum Dots. *In: SCHMID, Günter (org.). Nanoparticles: from theory to application.* Weinheim: John Wiley & Sons, 2011, p. 4-49.
- [2] MAYRINCK, Caroline; FONSECA, André Felipe Vale; SCHIAVON, Marco Antônio. Nanocristais de Perovskitas Coloidais: Histórico, propriedades e aplicações. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 43, p. 1264-1276, 2020.
- [3] COSTA, Wallison Chaves. **Síntese de pontos quânticos para dispositivos optoeletrônicos.** 2019. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/215334>. Acesso em: 31 jan. 2022.
- [4] NEDELCO, Georgian *et. al.* Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I). **Nano Letters**, ACS Publications, v. 15, n. 8, p. 5635–5640, 2015.
- [5] MUSCARELLA, Loreta A.; HUTTER, Eline M. Halide Double-Perovskite Semiconductors beyond Photovoltaics. **ACS Energy Letters**, ACS Publications, v. 7, n. 6, p. 2128–2135, 2022.
- [6] CHO, Junsang; KAMAT, Prashant V. Photoinduced Phase Segregation in Mixed Halide Perovskites: Thermodynamic and Kinetic Aspects of Cl–Br Segregation. **Advanced Optical Materials**, Wiley Online Library, v. 9, n. 18, p. 2001440, 2021.
- [7] VITORETI, Ana Beatriz Ferreira *et. al.* Células solares sensibilizadas por pontos quânticos. **SciELO Brasil**, Química Nova, v. 40, n. 4, p. 436-446, 2017.
- [8] BRATSCHITSCH, Rudolf; LEITENSTORFER, Alfred. Artificial atoms for quantumoptics. **Nature Materials**, Springer Nature Limited, v. 5, n. 11, p. 855-856, 2006.
- [9] SANTOS, Carlos Henriques Domingues. **Implementação de Técnicas Experimentais para Caracterização das Respostas Ópticas Lineares e não-lineares de Nanomateriais Semicondutores.** 2020. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2020. Disponível em: <https://bdtd.unifal-mg.edu.br:8443/handle/tede/1747>. Acesso em: 20 jul. 2022.
- [10] SILVA, Fernanda Oliveira *et. al.* O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 33, n. 9, p. 1933–1939, 2010.
- [11] FONTES, Adriana *et. al.* Quantum Dots in Biomedical Research. *In: Biomedical Engineering: Technical Applications in Medicine.* [S.l.], p. 269–290, 2019.
- [12] SANDRI, Crislaine *et. al.* Pontos quânticos ambientalmente amigáveis: destaque para o óxido de zinco. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 40, p. 1215–1227, 2017.
- [13] BAUTISTA, Jessica Edith Quispe. **Estudo das propriedades ópticas não lineares de éxcitons em pontos quânticos.** 2013. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Fís-

sica, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2013. Disponível em: <https://silo.tips/download/universidade-federal-de-alagoas-instituto-de-fisica-jessica-edith-quispe-bautist#embed>. Acesso em: mar. 2013.

- [14] MANTASHIAN, Grigor A. *et al.* Linear and Nonlinear Optical Absorption of CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots in the Presence of Donor Impurity. **Atoms**, MDPI, v. 9, n. 4, p. 75, 2021.
- [15] NANDAN, Yashaswi; MEHATA, Mohan Singh. Wavefunction Engineering of Type-I/Type-II Excitons of CdSe/CdS Core-Shell Quantum Dots. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1, p. 1-11, 2019.
- [16] MØLLER, C. Crystal Structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbohalides. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 182, n. 4647, p. 1436–1436, 1958.
- [17] MIZUSAKI, Junichiro; ARAI, Kimiyasu; FUEKI, Kazuo. Ionic conduction of the perovskite-typehalides. **Solid State Ionics**, Elsevier, v. 11, n. 3, p. 203–211, 1983.
- [18] PROTESESCU, Loredana *et al.* Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 15, n. 6, p. 3692–3696, 2015.
- [19] AKKERMAN, Quinten *et al.* Tuning the Optical Properties of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals by Anion Exchange Reactions. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 137, n. 32, p. 10276-10281, 2015.
- [20] SETH, Sudipta *et al.* Fluorescence Blinking and Photoactivation of All-Inorganic Perovskite Nanocrystals CsPbBr₃ and CsPbBr₂I. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 7, n. 2, p. 266–271, 2016.
- [21] CHEN, Qi *et al.* Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. **Nano Today**, Elsevier, v. 10, n. 3, p. 355–396, 2015.
- [22] SANTOS, Heloia; SILVA, Ludmila de Paula C.; PASSOS, Fábio B. Aplicação de óxidos mistos do tipo perovskita para obtenção de gás de síntese a partir da conversão do metano. **Revista Virtual de Química**, Sociedade Brasileira de Química, v. 7, n. 4, p. 1441–1468, 2015.
- [23] ARANDIYAN, Hamidreza *et al.* Ordered meso-and macroporous perovskite oxide catalysts for emerging applications. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry, v. 54, n. 50, p. 6484–6502, 2018.
- [24] KANHERE, Pushkar; CHEN, Zhong. A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. **Molecules**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 19, n. 12, p. 19995–20022, 2014.
- [25] GRABOWSKA, Ewelina. elected perovskite oxides: characterization, preparation and photocatalytic properties - a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 186, p. 97–126, 2016.

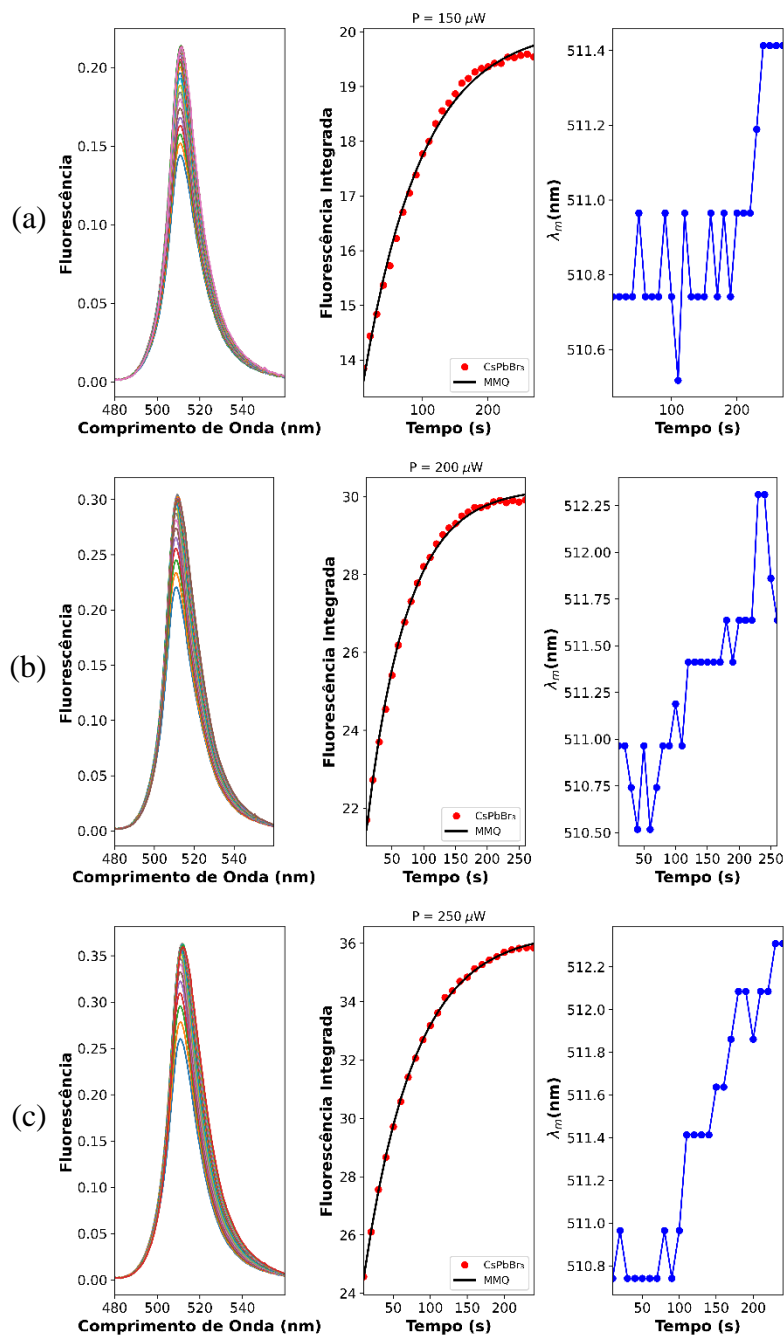
- [26] YI, Zijun *et. al.* Will organic–inorganic hybrid halide lead perovskites be eliminated from optoelectronic applications?. **Nanoscale Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 4, p. 1276–1289, 2019.
- [27] RONDINELLI, James M.; FENNIE, Craig J. Octahedral rotation-induced ferroelectricity in cation ordered perovskites. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 24, n. 15, p. 1961–1968, 2012.
- [28] PENA, Miguel A.; FIERRO, Jose L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 101, n. 7, p. 1981–2018, 2001.
- [29] HUANG, Yanbin *et. al.* The application of perovskite materials in solar water splitting. **Journal of Semiconductors**, IOP Publishing, v. 41, n. 1, p. 011701, 2020.
- [30] PEIXOTO, Diego Alves. **Efeito dos íons Fe³⁺ na estrutura de perovskitas à base de titânio obtidas via método hidrotérmico de micro-ondas**. 2021. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/33219>. Acesso em: 31 jan. 2022.
- [31] GOLDSCHMIDT, V. M. Krystallbau und chemische zusammensetzung. **Berichte der-deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)**, Wiley Online Library, v. 60, n. 5, p. 1263–1296, 1927.
- [32] WANG, Wei; TADÉ, Moses O.; SHAO, Zongping. Research progress of perovskite materials in photocatalysis-and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 15, p. 5371–5408, 2015.
- [33] LI, Chonghe; SOH, Kitty Chi Kwan; WU, Ping. Formability of ABO₃ perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 372, p. 40-48, 2004.
- [34] LI, Jingzhou *et. al.* Two-photon absorption and emission in CsPb(Br/I)₃ cesium lead halide perovskite quantum dots. **CrystEngComm**, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 41, p. 7945-7949, 2016.
- [35] AKKERMAN, Q. A.; ABDELHADY, Quinten Ahmed L.; MANNA, Liberato. Zero-dimensional cesium lead halides: history, properties, and challenges. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 9, n. 9, p. 2326-2337, 2018.
- [36] ALVES, Luciano Caçala. **Espectroscopia de Fluorescência no Estudo das Interações entre Terpenos e Membranas Modelo**. 2011. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2011. Disponível em: https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/7/o/2011_Disserta%C3%A7%C3%A3o_Luciano_Cala%C3%A7a_Alves.pdf?1354105159. Acesso em: 23 jul. 2022.
- [37] SKOOG, Douglas A.; HOLLER, James F.; CROUCH, Stanley R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. México, D. F.: Cengage Learning, 2007.

- [38] GRIFFITHS, David J. **Mecânica Quântica**. 2. ed. São Paulo: Pearson, 2011.
- [39] FONSECA, Gladystone Rocha. **Microscópio hiperespectral com aplicações em biomateriais**. 2021. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/36501>. Acesso em: 20 jul. 2022.
- [40] LOPEZ AYME, Alvaro Jhovaldo. **Estudo Computacional da Fluorescência do Triptofano em Proteínas por meio de Simulações de Dinâmica Molecular**. 2019. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019. Disponível em: http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UNICAMP-30_8feb24d96e8117a6f6bbdeb1df13c3d. Acesso em: 23 jul. 2022.
- [41] LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3. ed. New York: Springer, 2006.
- [42] PAZIN, Wallance Moreira. **Anisotropia de Fluorescência: Aplicações em Membranas Modelo**. 2012. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada à Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - Departamento de Física, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 136. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59135/tde-26062012-145823/pt-br.php>. Acesso em: 23 jul. 2022.
- [43] VALEUR, Bernard. **Molecular Fluorescence Principles and Applications**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2002.
- [44] GUEVARA, Elmer Augusto Cueva. **Fotodegradação de fenotiazinas e seus efeitos estruturais sobre a Na^+ , K^+ -ATPase: estudo através de fluorescência**. 2010. Tese (Doutorado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=15952@1>. Acesso em: 23 jul. 2022.
- [45] KITTEL, Charles. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- [46] FREITAS NETO, Ernesto Soares. **Estudo de pontos quânticos semicondutores e semimagnéticos**. 2013. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15607>. Acesso em: 04 jan. 2023.
- [47] FALSETTI, Paulo Henrique Eleuterio; SILVA, André Coelho. A 3ª lei de Kepler e o átomo de hidrogênio de Bohr. **Revista de Enseñanza de la Física**, SciELO Argentina, v. 33, n. 1, p. 91-100, 2021.
- [48] MENDES JUNIOR, Djalma Rosa. **Crescimento e caracterização de Nanocristais semicondutores em matrizes Vítreas**. 2004. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004. Disponível em: <https://repositorio-dev.ufu.br/handle/123456789/27349>. Acesso em: 05 jan. 2023.

- [49] CHEN, Weijian *et al.* Long-Distance Ionic Diffusion in Cesium Lead Mixed Halide Perovskite Induced by Focused Illumination. **Chemistry of Materials**, American Chemical Society, v. 31, n. 21, p. 9049-9056, 2019.
- [50] BRENNAN, Michael C. *et al.* Light-induced anion phase segregation in mixed halide perovskites. **ACS Energy Letters**, ACS Publications, v. 3, n. 1, p. 204-213, 2017.
- [51] ZHANG, Huichao *et al.* Phase segregation due to ion migration in all-inorganic mixed-halide perovskite nanocrystals. **Nature Communications**, Springer Nature Limited, v. 10, n. 1, p. 1-8, 2019.
- [52] MATHEW, Preethi Susan *et al.* Iodine (I) expulsion at photoirradiated mixed halide perovskite interface. Should I stay or should I go?. **ACS Energy Letters**, ACS Publications, v. 5, n. 6, p. 1872-1880, 2020.
- [53] GAO, Liang; SMITH, R. Theodore. Optical hyperspectral imaging in microscopy and spectroscopy—a review of data acquisition. **Journal of Biophotonics**, Wiley Online Library, v. 8, n. 6, p. 441-456, 2015.
- [54] VANGINDERTAEL, Jeroen *et al.* An introduction to optical super-resolution microscopy for the adventurous biologist. **Methods and applications in fluorescence**, IOP Science, v. 6, n. 2, p. 022003, 2018.
- [55] PADDOCK, Stephen W.; ELICEIRI, Kevin W. Laser scanning confocal microscopy: history, applications, and related optical sectioning techniques. *In: Confocal Microscopy: Methods and Protocols*. New York, 2014, p. 9-47.
- [56] CODY, Stephen H.; COX, Guy. Confocal Microscopy. *In: Fundamentals of Fluorescence Imaging*. [S. l.], 2019, p. 49-62.
- [57] ZIMMERMANN, Timo *et al.* Clearing up the signal: spectral imaging and linear unmixing in fluorescence microscopy. *In: Confocal Microscopy: Methods and Protocols*. New York, 2014, p. 129-148.
- [58] DICKINSON, M. E. *et al.* Multispectral imaging and linear unmixing add a whole new dimension to laser scanning fluorescence microscopy. **Biotechniques**, Future Science Group, v. 31, n. 6, p. 1272-1278, 2001.
- [59] BITTENCOURT, EDUARDO. **Parâmetros de otimização no processo de fabricação de celulose e papel**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/518>. Acesso em: 04 ago. 2022.
- [60] NAVARRO, Roberta Maria Salvador; NAVARRO, Fabiana Maria Salvador; TAMBOURGI, Elias Basile. Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel. **Revista Ciências & Tecnologia**, Universidade Católica de Perambuco, v. 1, n. 1, p. 1-5, 2007.

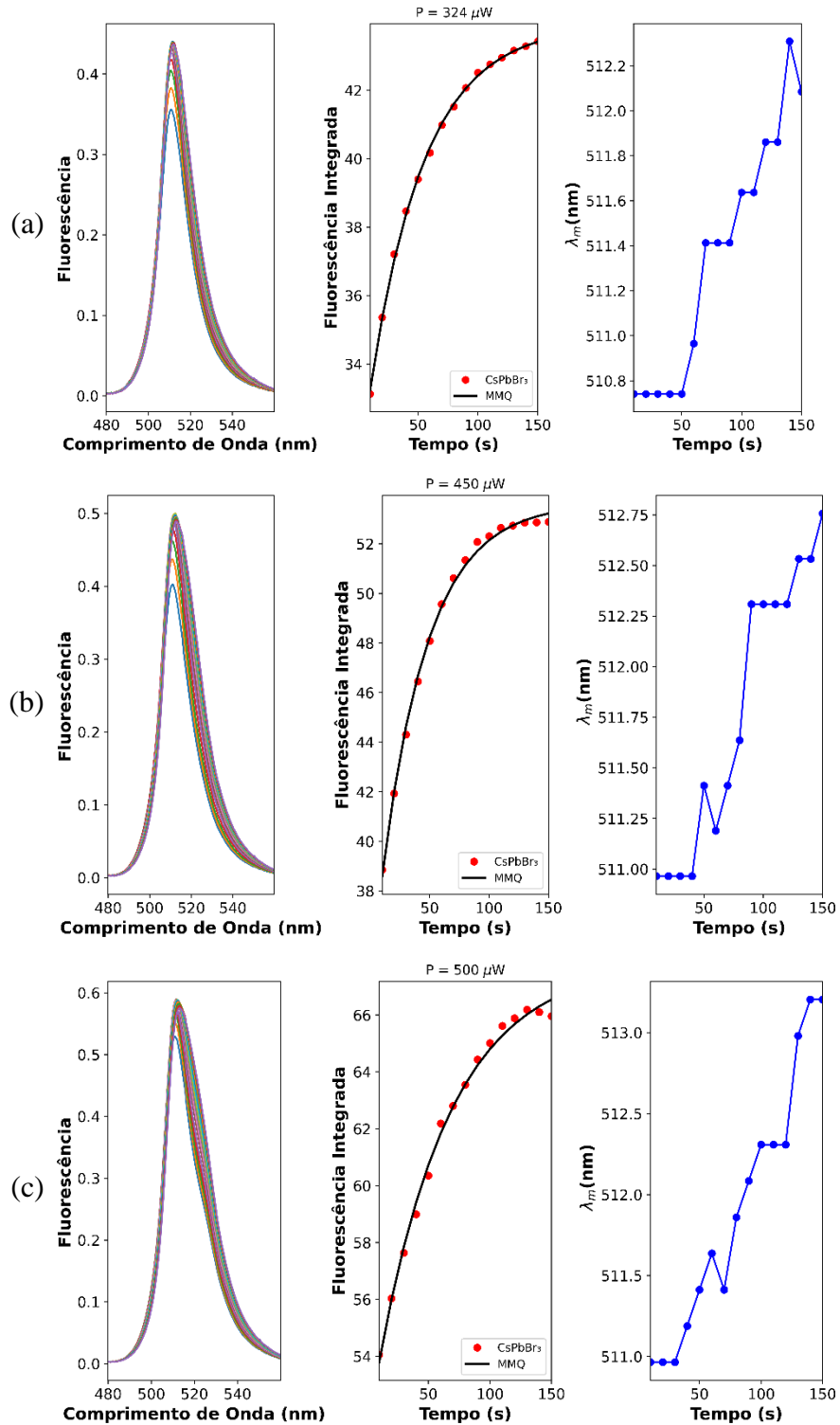
APÊNDICE A – Gráficos para o efeito do fotoengrandecimento PL da fase de Br em função de diferentes potências de irradiação

Figura 51 - Espectros de fluorescência por comprimento de onda; fluorescência integrada *versus* tempo com ajuste de curvas pelo MMQ; e comprimento de onda máximo em função do tempo, para (a) 150 μW ; (b) 200 μW ; e (c) 250 μW



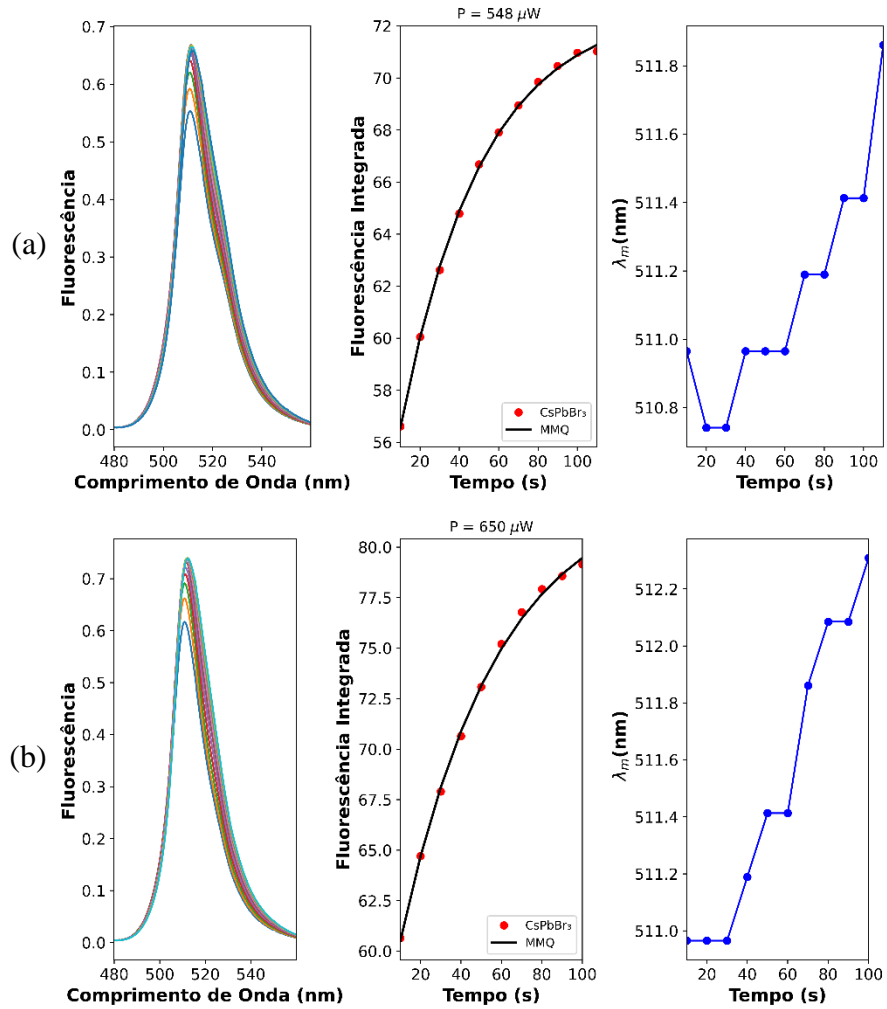
Fonte: Do Autor.

Figura 52 - Espectros de fluorescência por comprimento de onda; fluorescência integrada *versus* tempo com ajuste de curvas pelo MMQ; e comprimento de onda máximo em função do tempo, para (a) $324 \mu\text{W}$; (b) $450 \mu\text{W}$; e (c) $500 \mu\text{W}$



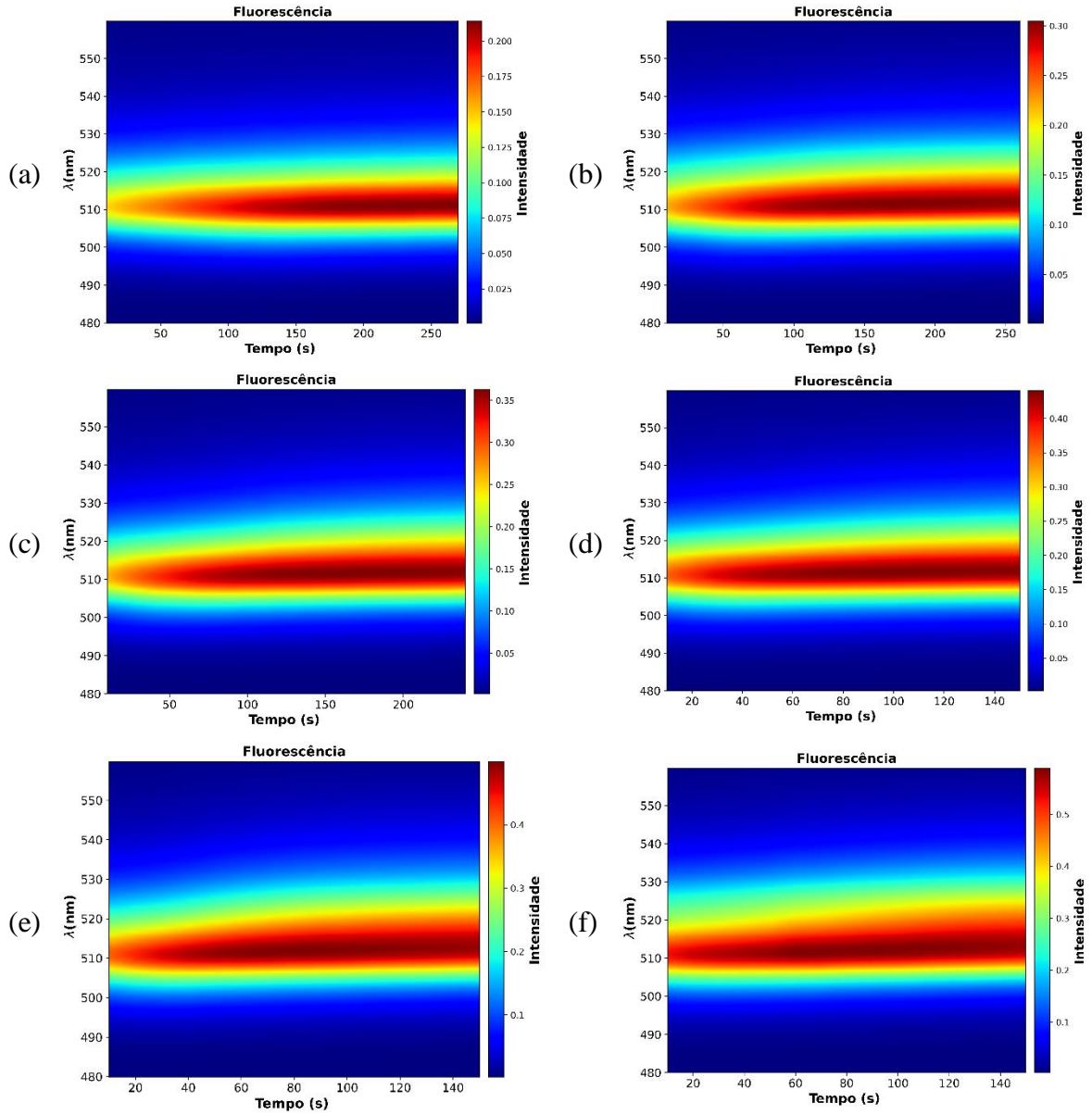
Fonte: Do Autor.

Figura 53 - Espectros de fluorescência por comprimento de onda; fluorescência integrada *versus* tempo com ajuste de curvas pelo MMQ; e comprimento de onda máximo em função do tempo, para (a) $548 \mu\text{W}$; e (b) $650 \mu\text{W}$



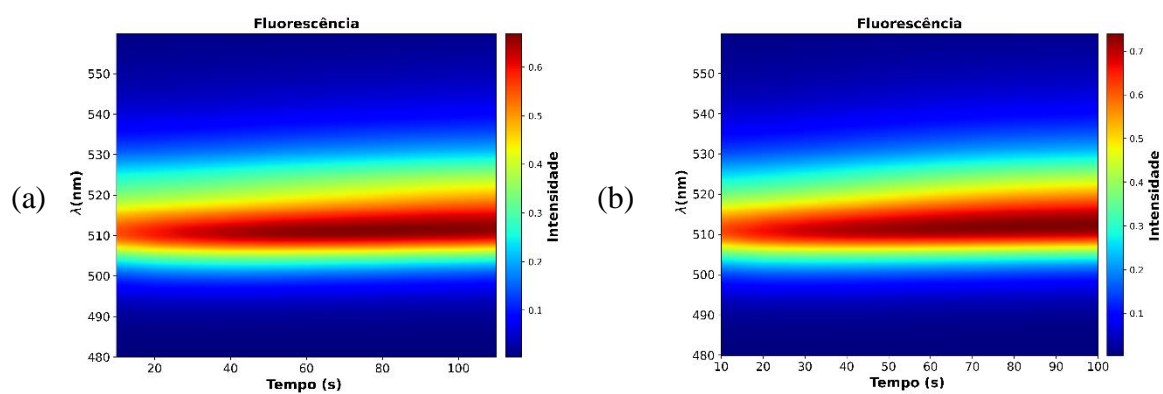
Fonte: Do Autor.

Figura 54 - Imagem fluorescente do comprimento de onda *versus* tempo em para 150 μW em (a), 200 μW em (b), 250 μW em (c) 324 μW em (d), 450 μW em (e), 500 μW em (f)



Fonte: Do Autor.

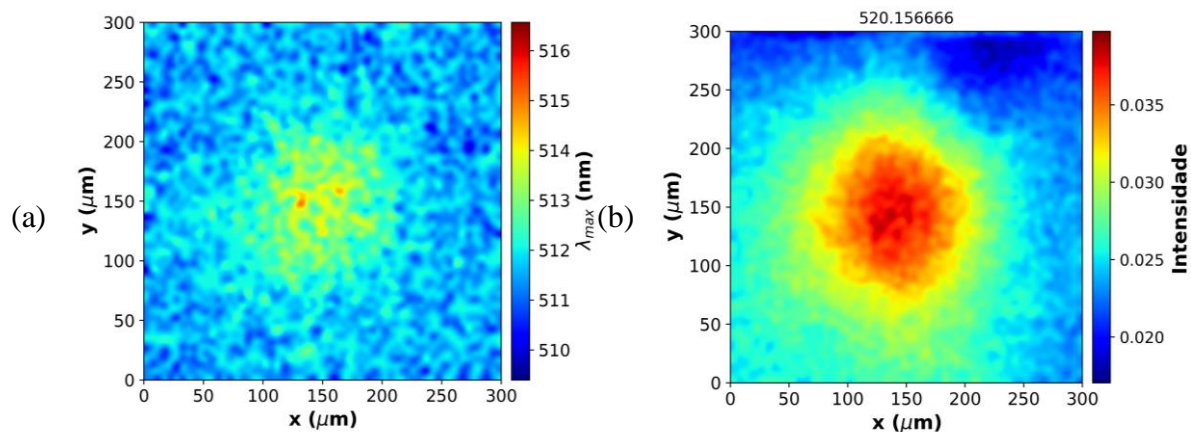
Figura 55 - Imagem fluorescente do comprimento de onda *versus* tempo em para 548 μW em (a) e 650 μW em (b)



Fonte: Do Autor.

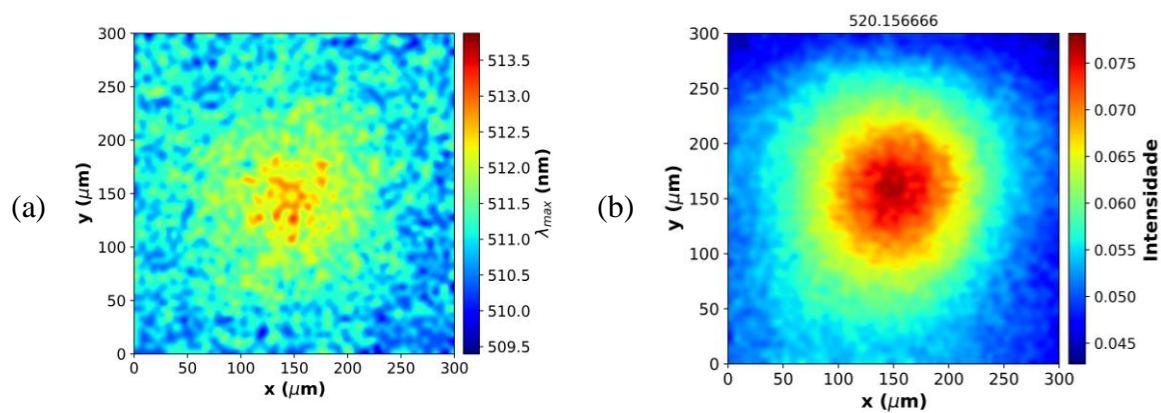
APÊNDICE B – Imagens Fluorescentes para o fotoengrandecimento

Figura 56 - Imagens fluorescentes bidimensionais: (a) em relação ao comprimento de onda máximo e (b) em relação a intensidade de fluorescência, para 150 μm



Fonte: Do Autor.

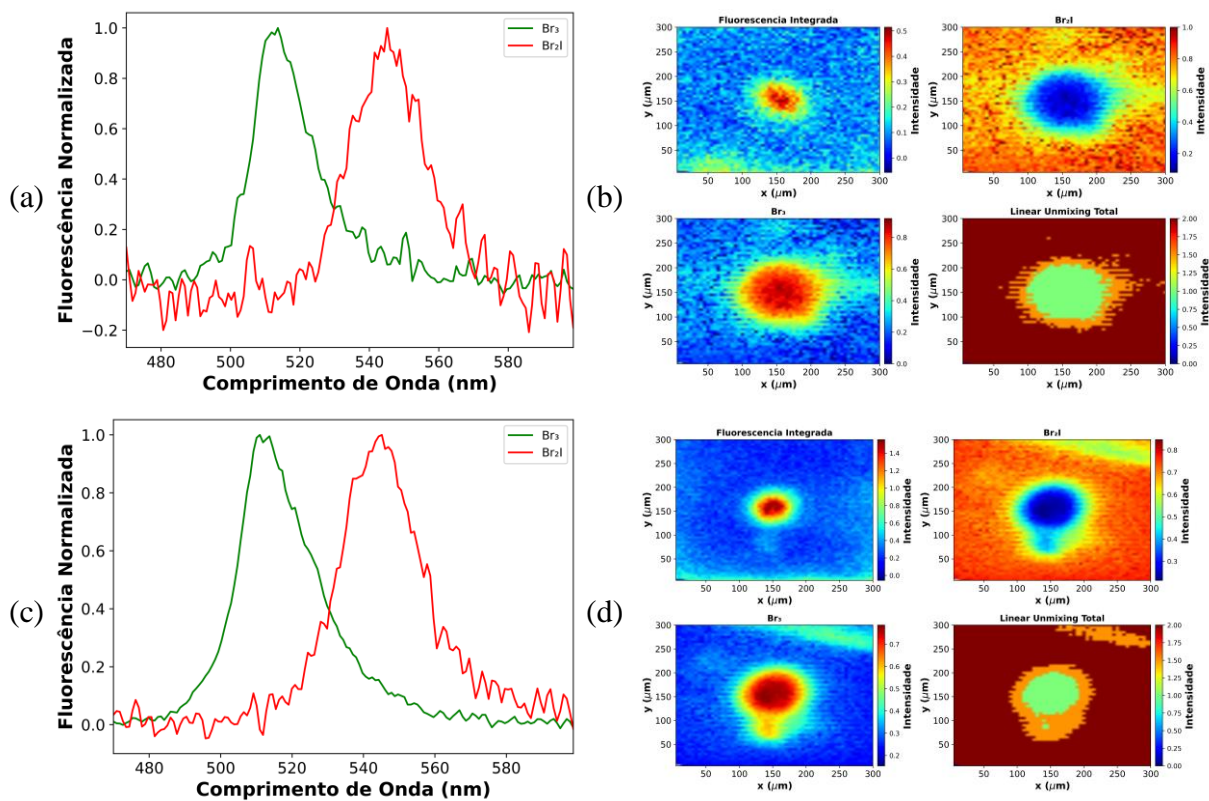
Figura 57 - Imagens fluorescentes bidimensionais: (a) em relação ao comprimento de onda máximo e (b) em relação a intensidade de fluorescência, para 250 μm



Fonte: Do Autor.

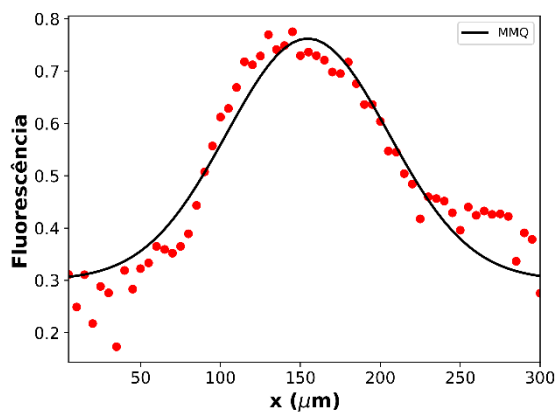
APÊNDICE C – Bandas de emissão fluorescente associadas ao método de *Linear Unmixing* para a fotoconversão

Figura 58 - Espectros de fluorescência normalizada *versus* comprimento de onda para a fotoconversão em (a); e *Linear Unmixing* em (b) para 50 e 150 μW



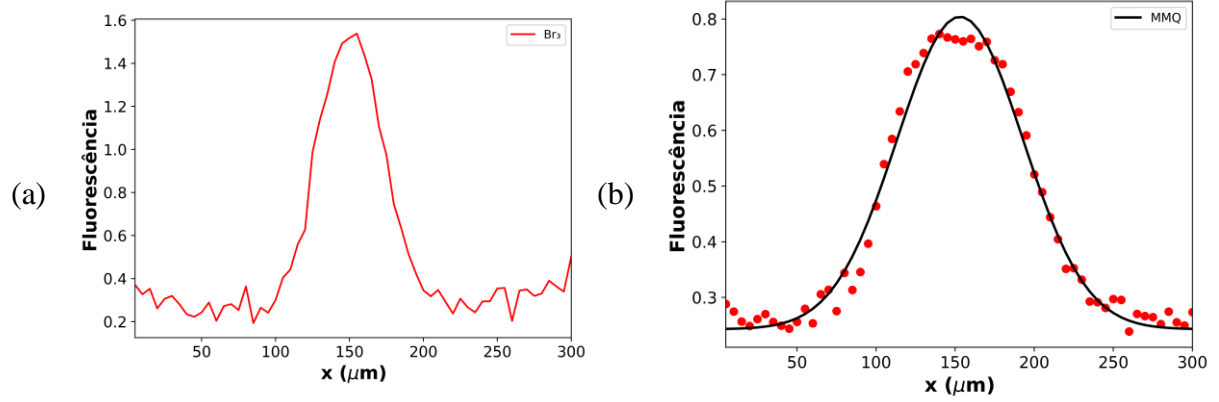
Fonte: Do Autor.

Figura 59 - Diâmetro de difusão para a fotoconversão, com potência de irradiação de 50 μW



Fonte: Do Autor.

Figura 60 - (a) Comprimento e (b) diâmetro de difusão para a fotoconversão, com potência de irradiação de $150 \mu\text{W}$



Fonte: Do Autor.