

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Letícia Lima Rios Rioga

**SÍNTESE DOS CRISTAIS DE
PEROVSKITAS DO TIPO $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$**

Belo Horizonte
2024

Letícia Lima Rios Rioga

SÍNTESE DOS CRISTAIS DE PEROVSKITAS DO TIPO $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Profa. Ariete Righi

Coorientadora: Profa. Karla Balzuweit

Belo Horizonte
2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

R585s Rioga, Letícia Lima Rios.
Síntese dos cristais de perovskitas do tipo $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ / Letícia Lima Rios
Rioga. – 2024.
77 f. : il.

Orientadora: Ariete Righi.
Coorientadora: Karla Balzuweit.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 69-75.

1. Raios X, Difração. 2. Análise espectral. 3. Fotoluminescência. I. Título. II.
Righi, Ariete. III. Balzuweit, Karla. IV. Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.

CDU – 535.33 (043)



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física
Caixa Postal 702
30.123-970 Belo Horizonte - MG - Brasil

Telefone (xx) (31) 3499 5637
(xx) (31) 3499 5633
Fax (xx) (31) 3499 5688
(xx) (31) 3499 5600
e-mail pgfisica@fisica.ufmg.br

A presente dissertação, intitulada “**Síntese de cristais de perovskitas do tipo $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$** ” de autoria de **LETÍCIA LIMA RIOS RIOGA**, submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA** em 12 de setembro de 2024.

Belo Horizonte, 12 de setembro de 2024.

Prof. Ariete Righi
Orientadora da estudante
Departamento de Física/UFMG

Prof. Karla Balzuweit
Coorientadora da estudante
Departamento de Física/UFMG

Prof. Edmar Avellar Soares
Departamento de Física/UFMG

Prof. Luiz Orlando Ladeira
Departamento de Física/UFMG

Prof. Karolline Aparecida de Souza Araújo
Instituto Federal de Minas Gerais

Agradecimentos

Desde a minha infância, sou apaixonada pela Física. Meu primo, Rodrigo, me apresentou a essa ciência, porque percebeu meu interesse em matemática. Ele falava sobre Física de um modo que parecia mágico para mim, como se usássemos a matemática para compreender o universo. Agradeço a ele pela inspiração que me proporcionou desde cedo e pelo sonho de estudar Física.

Tive a oportunidade de contar com professores que aprofundaram ainda mais meu amor pela Física. Agradeço especialmente ao Prof. Marcos Prado, que me ensinou muito mais que o currículo, compartilhando livros e conhecimentos que eu explorei fora da sala de aula.

Gostaria também de agradecer à minha família por sempre me ter me apoiado na escolha de seguir esta carreira. Apesar de ouvir muitas pessoas contestando: "Por que você vai fazer Física?" ou "Isso não dá dinheiro". A minha família sempre me apoiou e continua a apoiar meu caminho, o que me faz muito feliz.

Agradeço à Universidade Federal de Minas Gerais pela oportunidade de cursar a graduação e o mestrado no Departamento de Física da UFMG. Agradeço a todos os professores e laboratórios que me receberam, mesmo quando eu não tinha ainda certeza de qual área gostaria de seguir, e que me permitiram conhecer mais sobre a Física. Em especial, agradeço ao Laboratório de Espectroscopia Raman, que me proporcionou a chance de conhecer diversas pessoas, me divertir, aprender e me apaixonar ainda mais pela Física.

À professora Ariete, não tenho palavras para expressar minha gratidão pelo carinho que recebi desde a primeira conversa. Eu estava confusa sobre qual área de atuação da Física seguir, e ela me explicou sobre a pesquisa de cada laboratório do departamento. Interessei-me mais pela sua área e, assim que surgiu a oportunidade, começamos a trabalhar juntas. Ariete, além de professora, se tornou uma grande amiga.

Agradeço também à professora Karla por toda a atenção e o tempo que me dedicou, brincando de "Onde está o Rubídio?" comigo. O seu conhecimento sobre crescimento, preparação de amostras e microscopia foi fundamental para meu aprendizado. Nossas conversas, além do trabalho, também foram de grande importância.

Agradeço às agências de fomento CNPq, CAPES, FAPEMIG e FINEP pelo auxílio financeiro. A presente dissertação foi apoiada pela FAPEMIG através dos projetos Universal APQ-00225-22 e Rede de Materiais Perovskitas (RED-00044-23).

Resumo

As perovskitas de haleto do tipo ABX_3 , onde $A^+ = Cs, Rb$; $B^{2+} = Sn, Pb$ e $X^- = Cl, Br, I$, têm despertado grande interesse devido à sua facilidade de síntese e suas extraordinárias propriedades ópticas e eletrônicas. Desde 2009, esses materiais têm sido utilizados na fabricação de células solares. A primeira célula solar de perovskita é constituída por $CH_3NH_3PbBr_3/TiO_2$. Neste trabalho, cristais $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ foram sintetizados pelo método de evaporação de solução à temperatura fixa. Os cristais foram obtidos com diferentes concentrações de rubídio, sendo $x = 0,00$; $x = 0,05$; $x = 0,10$ e $x = 0,30$. A técnica de Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) permitiu determinar variação da composição química das amostras de forma semi-quantitativa. Os cristais $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ cresceram rapidamente, entre uma semana e um mês, apresentando uma forma de crescimento do tipo *hopper*. As medidas de difração de raios X em pó revelaram que todos os cristais apresentam a simetria ortorrômbica pertencente ao grupo de espaço $Pnma$ à temperatura ambiente. Os parâmetros estruturais dos cristais, determinados pelo Método de Rietveld, apresentaram aumento dos parâmetros a e b e diminuição do c , com o aumento da concentração de rubídio. O cristal $CsPbBr_3$ apresenta um pico de luminescência a 527 nm , enquanto os cristais mistos apresentam picos em comprimentos de onda entre 485 nm a 526 nm em diferentes pontos dos cristais. Os resultados de fotoluminescência e de EDS indicam que os cristais $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ são formados por regiões com diferentes concentrações de rubídio distintas, devido ao padrão de crescimento do tipo *hopper*.

Palavras-chave: Perovskita, $CsPbBr_3$, $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$, Difração de Raios X, Espectroscopia por Dispersão de Energia, Fotoluminescência

Abstract

Inorganic halide perovskites have the chemical formula ABX_3 of which $A^+ = Cs, Rb$; $B^{2+} = Sn, Pb$, and $X^- = Cl, Br, I$. They have attracted great interest due to their easy synthesis and their extraordinary optical and electronic properties with potential technological applications. Since 2009, these materials have been used in the fabrication of solar cells. The first perovskite solar cell being composed of $CH_3NH_3PbBr_3/TiO_2$. In this work, $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ crystals were synthesized using the solution evaporation method at fixed-temperature. The crystals were obtained with different concentrations of rubidium, where $x = 0, 00$; $x = 0, 05$; $x = 0, 10$ and $x = 0, 30$. X-ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) allowed the determination of the chemical composition of the samples. The $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ crystals grew rapidly, within a week and a month, with a hopper-like growth pattern. Powder X-ray diffraction measurements, revealed that all crystals exhibit orthorhombic symmetry belonging to the Pnma space group at room temperature. The lattice parameters, determined by the Rietveld method, showed increase in the a and b parameters and decrease in the c parameter with increasing rubidium concentration. The $CsPbBr_3$ crystal has a luminescence peak at 527 nm , while the mixed crystals have peaks at wavelengths between 485 nm and 526 nm at different points of the crystals. Photoluminescence and EDS results indicate that the $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ crystals formed of regions with different rubidium concentrations due to the hopper-like growth pattern.

Keywords: Perovskite, $CsPbBr_3$, $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$, X ray diffraction, energy dispersive spectroscopy, photoluminescence

Sumário

1	Introdução	9
2	Perovskitas de Haleto	11
2.1	Introdução sobre as Perovskitas de Haleto	11
2.2	Métodos de síntese de cristais Perovskitas	14
2.3	Cristais CsPbBr ₃	18
2.4	Cristais Cs _{1-x} Rb _x PbBr ₃	22
3	Técnicas experimentais	28
3.1	Difração de Raios X	28
3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise	34
3.3	Fotoluminescência	41
4	Cristais Cs_{1-x}Rb_xPbBr₃	45
4.1	Síntese dos cristais	45
4.2	Análise semi-quantitativa dos cristais	51
4.3	Análise cristalográfica dos cristais	55
4.4	Fotoluminescência	64
5	Conclusões e perspectivas	66
	Referências	69
	APÊNDICE A Análises semi-quantitativas por EDS	76

1 Introdução

Uma célula solar é um dispositivo que absorve luz solar desde a região do ultravioleta até infravermelho próximo, entre 350 nm a 950 nm , e converte essa luz incidente diretamente em energia elétrica por meio do efeito fotovoltaico [1]. A Figura 1.1(a) mostra o triângulo de ouro que representa os três principais parâmetros utilizados para avaliar o desempenho de uma célula solar, que são a eficiência, o custo e o tempo de vida. Mais de 90% das células solares comercializadas atualmente são de silício, porque fornecem uma eficiência de 21%, com vida útil de aproximadamente 25 anos e baixo custo de $0,3\text{ \$/W}$ [2]. As perovskitas de haleto são materiais fotovoltaicos promissores com alta eficiência, mas seu uso comercial ainda é incerto devido ao curto tempo de operação do dispositivo.

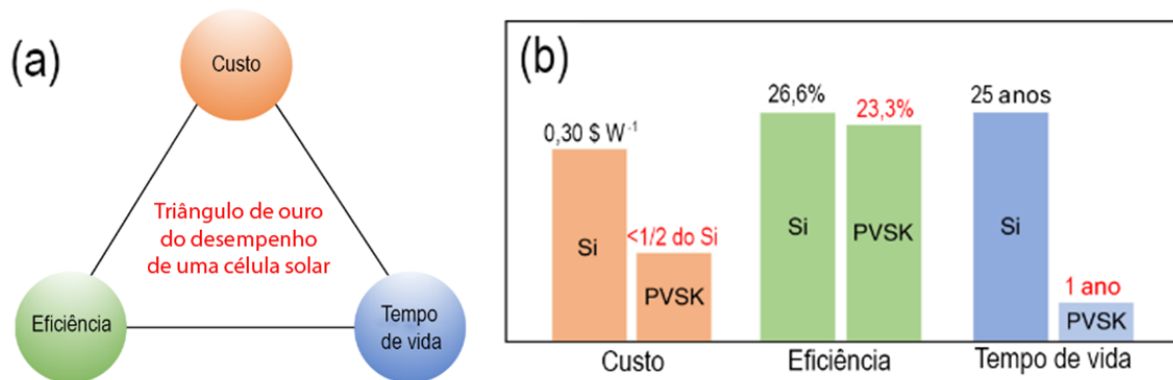


Figura 1.1 – (a) Triângulo de ouro para avaliar o desempenho de uma célula solar composto por: eficiência, custo e tempo de vida útil, (b) gráfico de barra que se baseia no triângulo de ouro para comparar as células solares de perovskitas de haleto e de silício em relação à eficiência, custo e tempo de vida útil. Imagem adaptada da referência [2].

As primeiras células solares de perovskitas de haleto foram produzidas em 2009 pelo grupo de T. Miyasaka. Essa célula produzida com a perovskita orgânica-inorgânica $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ apresentou a maior eficiência de 3,8%, enquanto a outra célula composta por $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{TiO}_2$ obteve a maior fototensão de 0,96 V. [3]. As células de perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ mostraram uma redução nos custos de produção de células solares, podendo alcançar valores aproximadamente 50% menores do que os custos das células solares de Si [4]. Na Figura 1.1(b), os gráficos em barra mostram uma comparação entre os principais parâmetros do triângulo de ouro de uma célula solar de Si e da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{TiO}_2$. Pode-se observar que a célula de perovskita possui uma eficiência de 23,3%, competitiva a do silício, além de um custo de fabricação de cerca de metade do valor. Entretanto, o tempo de vida da célula da perovskita é pequeno, em torno um ano, em comparação com à média de 25 anos para a célula de Si [2, 5]. É importante

destacar que os avanços nos estudos das células solares de perovskitas de haleto permitiram o aumento da eficiência de 3,8% para 26,1% em poucos anos, se mostrando bastante promissoras [6].

Nos últimos 20 anos, as perovskitas de haleto ganharam destaque na comunidade científica pela sua facilidade de síntese e pelas suas interessantes propriedades ópticas e eletrônicas que permitem aplicações em uma ampla variedade de dispositivos optoeletrônicos [7]. As diferentes composições químicas das perovskitas apresentam diversas propriedades físicas e químicas, tais como, uma banda proibida ajustável na região do visível do espectro solar, alta difusão de portadores de carga e um elevado coeficiente de absorção, características que são essenciais para um bom desempenho para aplicações como em células solares. Entretanto, a instabilidade das perovskitas sob condições operacionais e o impacto ambiental das perovskitas de haleto, devido à toxicidade do chumbo, são dois desafios que precisam ser contornados [8].

Neste trabalho, estudamos a perovskita $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$, que é uma perovskita mista inorgânica, que possui um banda proibida ajustável com a substituição dos átomos de césio por rubídio. O Capítulo 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre a estrutura das perovskitas de haleto, os métodos de síntese e as propriedades estruturais e ópticas das perovskitas $CsPbBr_3$ e $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$. As técnicas experimentais utilizadas são descritas no Capítulo 3, tais como o método de difração de raios X e a microanálise por espectroscopia de raios X por dispersão de energia, e a espectroscopia de fotoluminescência. No Capítulo 4, são apresentadas as sínteses dos microcristais de perovskita do tipo $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$, para $x = 0,00$; $x = 0,05$; $x = 0,10$ e $x = 0,30$, obtidas através do método de evaporação de solução à temperatura constante. Os parâmetros cristalinos foram obtidos pelo método de refinamento de Rietveld, e a composição química dos cristais foi analisada semiquantitativamente por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS). Os resultados de fotoluminescência também são abordados nesse capítulo. Por fim, as conclusões e as perspectivas sobre a influência da substituição dos átomos de césio por rubídio nas propriedades da perovskita $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ são discutidas no Capítulo 5.

2 Perovskitas de Haleto

Neste Capítulo, abordamos as perovskitas de haleto, céσιο e bromo, uma classe de materiais que tem despertado atenção da comunidade científica devido às suas propriedades promissoras para aplicações em células fotovoltaicas. Iniciaremos com uma definição abrangente das perovskitas, detalhando sua estrutura cristalina e os métodos utilizados para o crescimento dos cristais de perovskita de haleto. Em particular, focaremos no estudo da estrutura cristalina e a fotoluminescência das perovskitas $CsPbBr_3$ e $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$, analisando como a substituição do céσιο pelo rubídio pode impactar na estrutura e nas propriedades desses cristais.

2.1 Introdução sobre as Perovskitas de Haleto

O mineral titanato de cálcio ($CaTiO_3$) é a primeira perovskita descoberta nos Montes Urais da Rússia, em 1839, pelo inspetor Chefe de Minas do Império Russo, August A. Kämmerer [9]. Ele entregou uma pedra do $CaTiO_3$ ao mineralogista alemão Gustav Rose, que investigou a sua composição química e as suas propriedades físicas. Posteriormente, nomeou o mineral de perovskita em homenagem ao mineralogista e político russo Lev Perovski [10]. A Figura 2.1 mostra uma imagem óptica de uma amostra do mineral $CaTiO_3$ [9], atualmente em exposição no Museu de História Natural de Berlim, na Alemanha. O termo perovskita é atualmente utilizado para se referir a uma ampla variedade de compostos com estrutura cristalina semelhante.



Figura 2.1 – Imagem óptica do mineral perovskita $CaTiO_3$ da coleção mineralógica do Museu de História Natural de Berlim, na Alemanha. Fotografia capturada por Eugene A. Katz [9].

A fórmula química básica de uma perovskita é ABX_3 , em que A e B são cátions de tamanhos diferentes e X é um ânion, tipicamente um calcogênio ou halogênio. Geralmente, o sítio A é ocupado por cátions metálicos monovalentes e o sítio B por cátions metálicos

divalentes. A Figura 2.2 mostra a estrutura cristalina cúbica $Pm\bar{3}m$ de uma perovskita ideal, em que as esferas violetas são os ânions X , as esferas cinzas representam os cátions B e a esfera vermelha, o cátion A [11]. O cátion A possui um raio iônico maior que o do B e está situado no centro da célula unitária, rodeado por oito octaedros BX_6 . Os cátions B estão posicionados no centro do octaedro formado pelos ânions X [12].

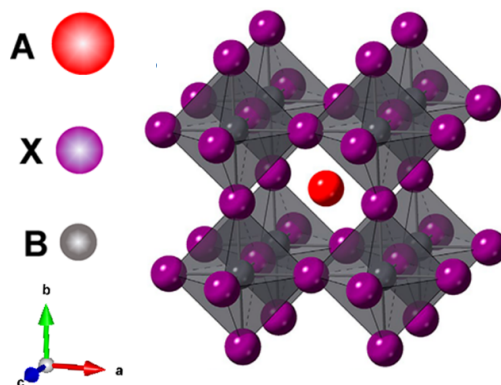


Figura 2.2 – Estrutura cristalina de uma perovskita ABX_3 na fase cúbica do grupo de espaço $Pm\bar{3}m$. Os ânions X estão representados pelas esferas violetas, os cátions B pelas esferas cinzas e os cátions A pelas esferas vermelhas. Imagem adaptada da referência [11].

As perovskitas de haleto, são aquelas que contêm um halogênio como ânion (X) na sua fórmula ABX_3 . Os halogênios, situados na coluna 17 da tabela periódica, são conhecidos por sua alta eletronegatividade. A maioria das perovskitas de haleto são compostas por metais pesados e apresentam uma banda proibida nas regiões do visível e do infravermelho, tornando-as particularmente atraentes para aplicações fotovoltaicas e em LEDs [12].

Os primeiros estudos sobre perovskitas de haleto focaram em sistemas híbridos, nos quais o cátion A é uma molécula orgânica, denominadas perovskitas de haleto orgânicas-inorgânicas híbridas. Apesar do significativo interesse que essas perovskitas híbridas despertaram devido às suas diversas aplicações, as perovskitas inorgânicas estão se destacando como uma alternativa mais estável, tanto termicamente quanto estruturalmente. Isso tem estimulado o crescente interesse nas perovskitas de haleto inorgânicas, que serão as estudadas neste trabalho [13, 14, 15, 16].

As perovskitas são estáveis na fase cúbica, pertencentes ao grupo de espaço $Pm\bar{3}m$, e apresentam um alto coeficiente de absorção da luz visível, o que as torna candidatas promissoras para aplicações como células solares, spintrônica e LED [17]. No entanto, as perovskitas podem sofrer distorções na rede com a inclinação do octaedro BX_6 devido a troca de um dos íons, resultando em fases cristalinas menos simétricas, como ortorrômbica ($Pnma$) ou tetragonal ($P4/mcm$). A composição química da perovskita determina as

temperaturas das suas transições de fase. Além disso, os cristais ABX_3 podem apresentar simetrias romboédricas ou hexagonais, mas neste caso eles não são mais classificados como perovskitas.

A previsão dessas mudanças estruturais é facilitada pelo fator de tolerância proposto por Goldschmidt em 1927, que ainda é um parâmetro relevante para determinar a estabilidade da sua estrutura cristalina e se um composto possui a fase perovskita [18]. Este fator de tolerância avalia a compatibilidade dos íons com a estrutura cristalina, indicando o quanto que o cátion A se encaixa na cavidade octaédrica BX_6 formada pelos íons B e X . O fator de tolerância é calculado através da equação de Goldschmidt:

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

em que R_A , R_B e R_X são os raios iônicos dos íons A , B e X respectivamente [11]. Sua aplicação permite prever se o cristal é de fato uma perovskita e avaliar a sua estabilidade estrutural.

Quando o fator t_G é igual a 1, a estrutura do cristal se aproxima do ideal, da fase cúbica. Quando $t_G \neq 1$, ocorre a deformação geométrica e a distorção do cristal. Geralmente, entre $0,81 < t_G < 0,91$ o cristal possui a estrutura na fase ortorrômbica, enquanto os valores estão entre $1,01 < t_G < 1,11$ o cristal apresenta a estrutura tetraédrica. O limite para uma perovskita estável é quando o valor de t_G está no intervalo de $0,81 < t_G < 1,11$. Se t_G estiver fora deste intervalo o cristal não é uma perovskita [19, 20].

Um fator adicional utilizado para prever a formação de uma perovskitas é o fator octaédrico μ , que definido pela seguinte equação [21]:

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

Os valores de μ que definem a formação de um octaedro mais estável estão entre 0,414 e 0,732; já para as perovskitas de haleto esta razão pode variar de 0,377 a 0,895. O mapa estrutural de $t \times \mu$, ilustrado na Figura 2.3, é utilizado para avaliar a compatibilidade dos cátions A e B em seus respectivos sítios na estrutura [21]. As perovskitas são representadas pelo símbolo "o", enquanto os cristais que não são perovskitas são indicados pelo símbolo "+". O gráfico demonstra que, ao utilizar o fator de Goldschmidt em conjunto com o fator octaédrico, os cristais que se situam dentro da linha pontilhada são considerados perovskitas. De acordo com a análise de Li *et al.*, cerca de 96% das perovskitas estudadas nesta imagem estão corretamente classificadas dentro deste modelo, sugerindo que a combinação desses dois fatores é eficaz para a identificação e classificação das perovskitas [21].

Os estudos indicam que somente o fator de Goldschmidt distingue corretamente entre perovskitas e não perovskitas apenas 74% dos materiais analisados. Embora o fator

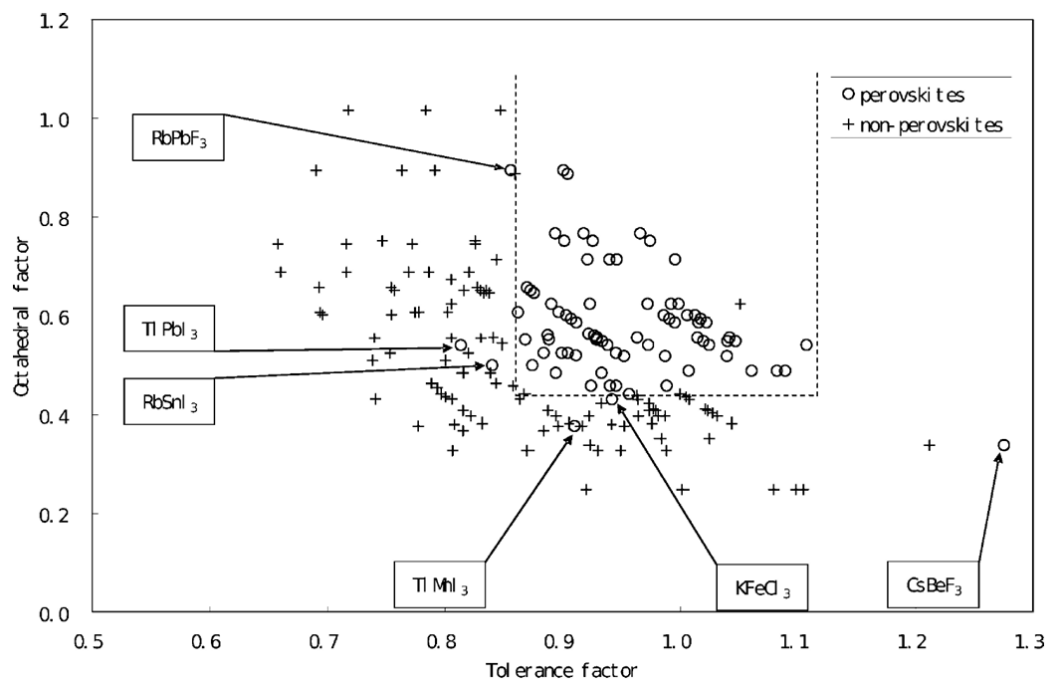


Figura 2.3 – Mapa estrutural $t - \mu$ para classificação de perovskitas ABX_3 . Duas regiões são definidas de acordo com as equações do fator octaédrico e do fator de Goldschmidt para definir uma perovskita. Os compostos com estrutura de perovskita ocupam a zona central do gráfico, representadas por "o" dentro da linha pontilhada, enquanto os outros compostos estão localizados na zona externa e são indicados por "+" [21].

de tolerância de Goldschmidt tenha sido utilizado por quase 100 anos, sua aplicabilidade para perovskitas de haletos é limitada, restringindo significativamente a sua capacidade de descoberta de novas perovskitas.

Bartel *et al.* propuseram um novo fator de tolerância, que é dado por:

$$t_B = \frac{R_X}{R_B} - n_A \left(n_A - \frac{R_A}{\ln \frac{R_A}{R_B}} \right), \quad (2.3)$$

em que n_A é o estado de oxidação de A . Neste caso, para o cristal ser considerado uma perovskita a condição $t_B < 4,18$ deve ser satisfeita. Esse fator de tolerância aumentou para 92% a porcentagem de acerto na classificação de perovskitas e não perovskitas. Observa-se que o primeiro termo do novo fator de tolerância proposto corresponde ao inverso do fator octaédrico ($\mu^{-1} = \frac{R_X}{R_B}$). [22]

2.2 Métodos de síntese de cristais Perovskitas

Diferentes métodos de sínteses são utilizados para obter os cristais 3D de perovskitas, tais como crescimento por evaporação de solvente, método de Bridgman, cristalização

assistida por vapor anti-solvente e deposição química em fase de vapor [13, 16, 23, 24, 25, 26]. Cada método produz cristais com cristalinidade, morfologia e dimensões diferentes.

O esquema do método de cristalização assistida por vapor anti-solvente (AVC) é ilustrado na Figura 2.4 [23]. Rakita *et al.* [23] utilizaram sulfóxido de dimetilo (DMSO) como solvente para os brometos $CsBr$ e $PbBr_2$. As soluções precursoras de $CsBr$ e $PbBr_2$, dissolvidas no DMSO, foram filtradas e transferidas para um frasco de cristalização limpo, que foi coberto com um papel filtro e uma placa de Petri para limitar a difusão do vapor do antissolvente. Este frasco foi então colocado dentro de um recipiente maior contendo os antissolventes acetonitrila ($MeCN$) ou metanol ($MeOH$). O frasco de cristalização foi também coberto com uma placa de Petri. Quando o antissolvente evapora e precipita na solução, a solubilidade do soluto é rapidamente reduzida e subsequentemente ocorre a precipitação do cristal. A formação de cristais ocorre à temperatura ambiente, mas a opção de aquecer o antissolvente com a utilização de uma chapa aquecedora aumenta a pressão de vapor residual no mesmo, o que acelera o crescimento do cristal [23]. As Figuras 2.4(b) e (c) mostram o cristal crescido com o antissolvente $MeCN$ e $MeOH$, respectivamente [23].

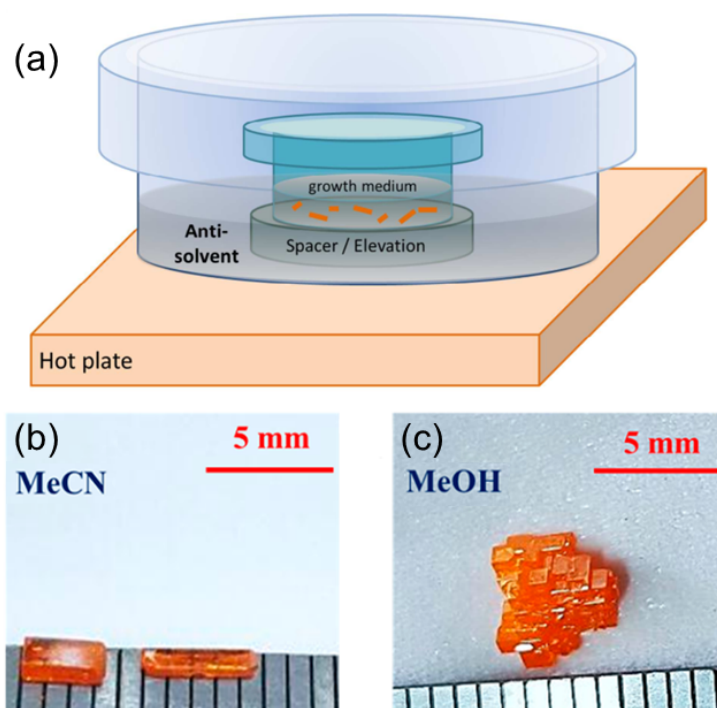


Figura 2.4 – (a) Esquema da cristalização por saturação lenta com o vapor de um antissolvente e (b) cristais $CsPbBr_3$ crescidos por este método em uma solução supersaturada utilizando $MeCN$ como antissolvente aquecidos à $50^\circ C$ e (c) crescimento utilizando $MeOH$ à temperatura ambiente [23].

Outro método amplamente utilizado para a cristalização de perovskitas de haletos é a cristalização de temperatura inversa (ITC), que explora a diminuição da solubilidade de

solventes orgânicos com o aumento da temperatura. Este método possibilita o crescimento de cristais com tamanhos na ordem de milímetros em poucas horas. A Figura 2.5 ilustra o crescimento de cristais $CsPbBr_3$ utilizando o método ITC em banho de óleo [25]. Neste processo, a solução precursora foi uniformemente aquecida a $80^\circ C$ durante a noite e, em seguida, filtrada e aquecida a $140^\circ C$ em um banho de óleo. Yuan *et al.* enfatiza que o aquecimento em banho de óleo é crucial para o crescimento de cristais de $CsPbBr_3$ de alta qualidade por este método, permitindo melhor controle da temperatura da solução [25]. O crescimento do cristal é favorecido pela manutenção de uma supersaturação constante controlada por meio de um equilíbrio dinâmico entre dissolução e precipitação. O dimetilformoldeído (DMF) é o solvente mais apropriado para crescer o cristal $CsPbBr_3$ por este método [16]. Em temperaturas mais baixas, as moléculas do solvente se ligam fortemente às moléculas de perovskita, impedindo que as moléculas livres atinjam o ponto de saturação da solução. No entanto, à medida que a temperatura aumenta, a energia de ligação diminui, conseqüentemente uma maior quantidade de moléculas de perovskita se acumula na solução [25]. Quando a concentração atinge o ponto de supersaturação, inicia-se a nucleação, resultando na formação de cristais. A Figura 2.5(c)[25] mostra os cristais de $CsPbBr_3$ crescidos que frequentemente apresentam uma forma retangular e dimensões de aproximadamente $7 \times 2 \text{ mm}$, com potencial para aumentar de tamanho se o tempo de crescimento fosse estendido.

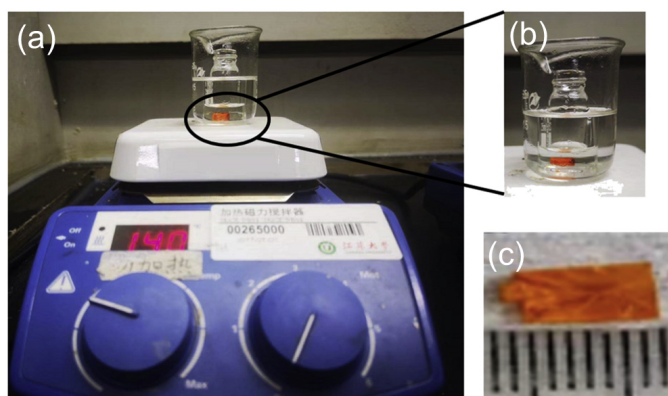


Figura 2.5 – (a) Configuração experimental do crescimento de cristais $CsPbBr_3$ pelo método de ITC, (b) imagem óptica ampliada dos cristais durante o crescimento e (c) imagem óptica do cristal crescido depois de seco e limpo. Imagem adaptada da referência [25].

A cristalização por evaporação de solvente é o método tradicionalmente mais simples utilizado para a obtenção de monocristais de perovskitas, caracterizado pela dissolução de dois ou mais produtos em um solvente específico. A cristalinização ocorre pela evaporação do solvente até que a solução atinja um estado de supersaturação. Embora esse procedimento possa ser realizado em condições ambientais, o aumento da temperatura eleva a taxa de evaporação e, conseqüentemente, acelera o crescimento dos cristais. Embora o processo seja semelhante ao da cristalização por temperatura inversa, o controle preciso

do crescimento de monocristais é mais difícil neste método devido à menor solubilidade dos precursores de perovskita. A configuração deste método é ilustrado por Cho *et al.* [16] na Figura 2.6, que exemplifica o processo de crescimento do cristal de perovskita BA_2PbCl_4 conforme realizado por Liao *et al.* [27].

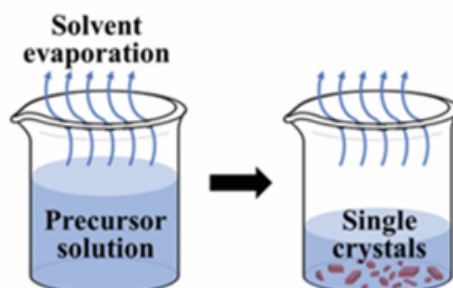


Figura 2.6 – Esquema do método de cristalização por evaporação de solvente à temperatura constante [16].

O método de crescimento de Bridgman (BGM) é amplamente empregado para a produção de cristais de dimensões maiores. Este método é ilustrado na Figura 2.7(a) [24]. Neste processo, a matéria-prima destinada ao crescimento do cristal é colocada em um recipiente conhecido como cadinho, que é projetado para fundir materiais a altas temperaturas. A temperatura do forno é ajustada de forma precisa para fundir a matéria-prima, e, posteriormente, o cadinho é lentamente deslocado no forno com um gradiente térmico controlado, promovendo a cristalização do material fundido. [13] A Figura 2.7(b) mostra cristais $CsPbBr_3$ com diferentes dimensões crescidos por este método [24].

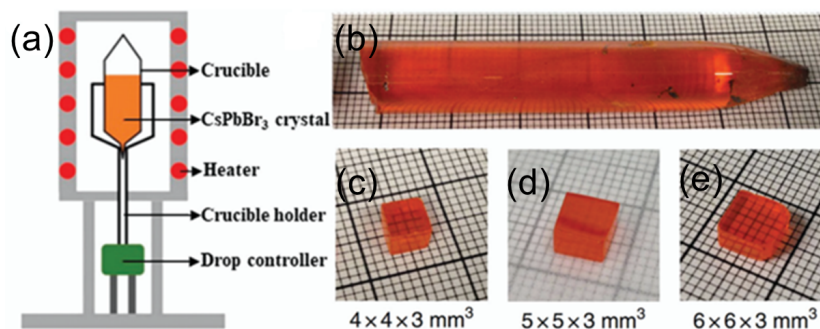


Figura 2.7 – (a) Diagrama esquemático do forno vertical de Bridgman para crescimento de cristais $CsPbBr_3$ e (b), (c) e (d) imagens óticas dos cristais $CsPbBr_3$ crescidos por Zhang *et al.* [24].

A obtenção de cristais da perovskita $CsPbBr_3$ também pode ser feita por deposição química em fase de vapor (CVD), que é outro método ilustrado na Figura 2.8 [13]. Para a preparação da perovskita $CsPbBr_3$ por CVD, os produtos precursores $PbBr_2$ e $CsBr$ são misturados e utilizados como fontes de evaporação na reação. Os parâmetros, como a temperatura, a pressão e o tempo de reação, são ajustados para realizar o crescimento da

perovskita no substrato. Na prática, a perovskita $CsPbBr_3$ obtida por CVD geralmente apresenta cristais de tamanho reduzido, por isso os parâmetros da síntese desse método precisam ser aprimorados [13].

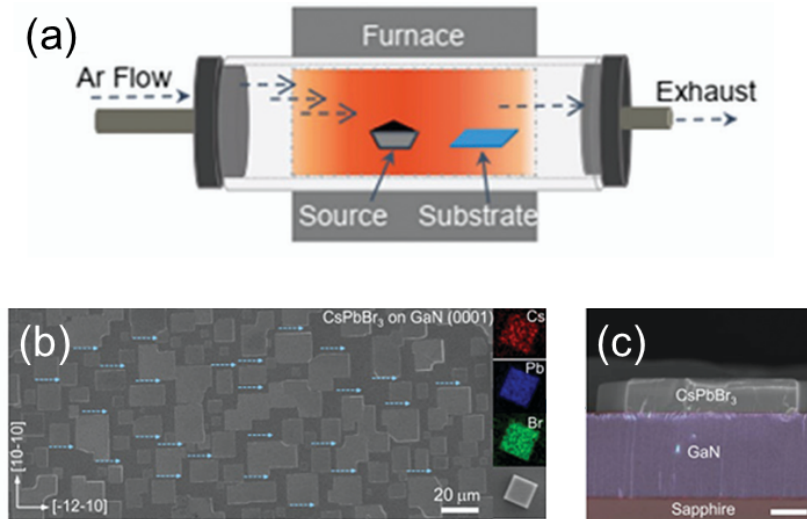


Figura 2.8 – (a) Ilustração esquemática de monocristais $CsPbBr_3$ cultivadas em substratos GaN /safira pelo método CVD. Imagens ópticas obtidas no microscópio eletrônico destes cristais (b) vistos por cima e (c) pela lateral. Imagem adaptada de Zhao *et al.* [25] [26].

2.3 Cristais $CsPbBr_3$

A perovskita $CsPbBr_3$ foi escolhida, dentre as diversas perovskitas de haleto, como objeto de estudo devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas, que a tornam um material promissor para diversas aplicações tecnológicas. A sua ampla faixa de absorção de luz visível, a alta eficiência na conversão de energia, a alta mobilidade de cargas e o longo comprimento de difusão do transportador tornam os cristais de perovskita $CsPbBr_3$ um material promissor para diversas aplicações optoeletrônicas, principalmente em células solares. A compreensão das propriedades das perovskitas é essencial para otimizar e explorar o potencial dos dispositivos baseados em perovskitas $CsPbBr_3$ e similares.

A fase cúbica se destaca como a fase perovskita do material que possui a maior eficiência de absorção. O $CsPbBr_3$ tem sua estrutura cristalina estável na fase cúbica à temperaturas acima de $130^\circ C$. Hirotsu *et al.* [28] investigaram as transições de fase da perovskita $CsPbBr_3$ por difração de nêutrons. Eles verificaram que ocorre uma transição de fase à $88^\circ C$ e outra à $130^\circ C$. A Figura 2.9 ilustra as três estruturas cristalinas da perovskita $CsPbBr_3$ representadas do plano ab levemente inclinado e as suas transições de fase. Acima de $130^\circ C$, o cristal tem simetria cúbica pertencente ao grupo de espaço $Pm\bar{3}m$. Entre $88^\circ C$ e $130^\circ C$ ele tem simetria tetragonal, do grupo de espaço $P4/mbm$.

Por fim, abaixo de 88°C apresenta simetria ortorrômbica, pertencente ao grupo de espaço $Pbnm$ [28].

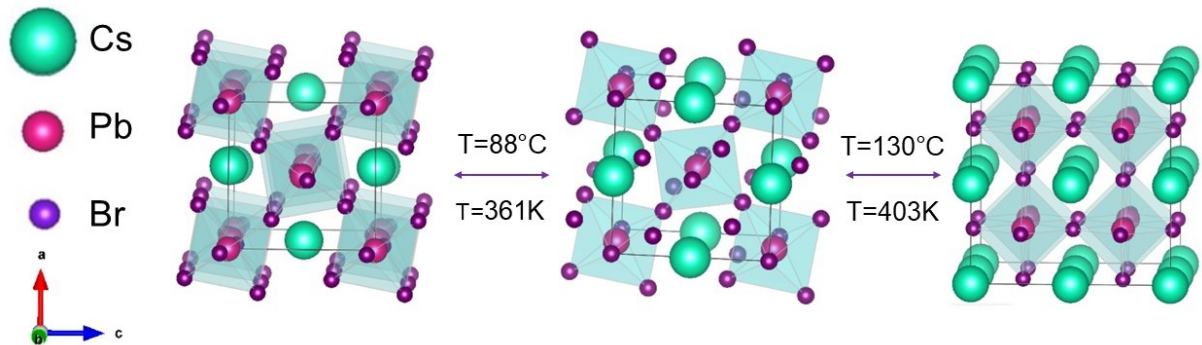


Figura 2.9 – A fase ortorrômbica de uma perovskita CsPbBr_3 é estável à temperatura ambiente e abaixo de 88°C . Acima de 88°C ela sofre uma transição de fase para a fase tetraédrica, em que os octaedros estão um pouco menos inclinados. A fase cúbica de uma perovskita CsPbBr_3 é estável somente acima de 130°C e é a fase mais simétrica. Estas transições de fase são reversíveis e por isso as setas são de ida e volta. Imagem de autoria própria obtida no software Vesta a partir dos CIFs do ICSD 231018, 1530681, 143617 respectivamente [29, 30, 31].

À temperatura ambiente, o CsPbBr_3 apresenta a fase ortorrômbica, que em comparação com a fase cúbica altamente simétrica, exibe uma grande distorção do octaedro PbBr_6 e da rede cristalina, resultando na célula unitária alongada ao longo de dois eixos [32]. Szafranski *et al.*[31] mostraram que as perovskitas CsPbBr_3 são propensas à transformações estruturais dependentes do tempo. Eles obtiveram os cristais CsPbBr_3 com a estrutura cristalina da fase ortorrômbica em condições ambientais e os dados do CIF produzido estão na tabela 2.1. Este foi o mesmo CIF usado para ilustrar a fase ortorrômbica mostrada na Figura 2.9 e o utilizado para os tratamentos de dados deste trabalho [31].

Tabela 2.1 – Parâmetros cristalinos da perovskita CsPbBr_3 determinados por Szafranski *et al.* à temperatura ambiente (293 K), pertencente ao grupo de simetria $Pnma$ [31].

a (Å)		b (Å)		c (Å)	
8,2553(17)		11,756(2)		8,2045(16)	
$Volume = 796,24 \text{ \AA}^3$					
átomo	x	y	z	U	Occ
Cs	0,4694(2)	0,25	0,00688(13)	0,0759(5)	1
Pb	0	0,5	0	0,0222(3)	1
Br1	-0,29408(15)	0,47582(10)	0,20562(14)	0,0627(5)	1
Br2	-0,0037(2)	0,75	0,0465(3)	0,0752(7)	1

A estrutura cristalina do $CsPbBr_3$ foi também investigada por López *et al.* [33] através de medidas de difração de raios X em pó, utilizando o método de refinamento de Rietveld. A Figura 2.10 ilustra o refinamento de um difratograma de raios X obtido à temperatura ambiente, confirmando a simetria ortorrômbica, que pertence ao grupo de espaço $Pbmn$ [33]. Eles também obtiveram a estrutura cúbica $Pm\bar{3}m$ desse cristal $CsPbBr_3$ acima de $473^\circ K$. No entanto, López *et al.* não conseguiram observar a fase tetragonal $P4/mbm$. Os valores cristalográficos obtidos estão apresentados na tabela 2.2 [33].

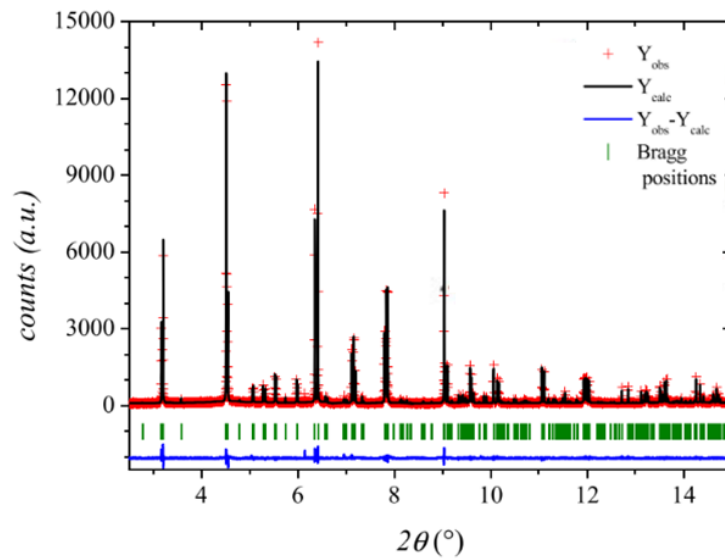


Figura 2.10 – Refinamento de Rietveld da medida de difração de raios X com luz síncrotron com o comprimento de onda $0,3252\text{\AA}$ à temperatura ambiente dos microcristais $CsPbBr_3$ [33].

Yuan *et al.* [25] realizaram medidas de fotoluminescência em cristais de $CsPbBr_3$ crescidos pelo método solução na faixa de temperatura entre 87 a 297 K . O espectro de PL que está ilustrado na Figura 2.11 apresenta um pico em $532,5\text{ nm}$ ($2,33\text{ eV}$) com uma FWHM de $18,9\text{ nm}$ ($82,5\text{ meV}$) [25].

De maneira geral, o valor reportado para a fotoluminescência da perovskita $CsPbBr_3$ à temperatura ambiente na literatura é aproximadamente 527 nm , correspondendo a uma energia de banda proibida em torno de $2,35\text{ eV}$. A fotoluminescência deste material na região do visível é de suma importância para sua aplicação na fabricação de células solares.

Tabela 2.2 – Parâmetros cristalinos dos refinamentos de Rietveld realizados por López *et al.* para a perovskita $CsPbBr_3$ nas diferentes temperaturas de 4 K, 100 K, 293 K e 473 K [33].

$CsPbBr_3$	$T = 4 K$	$T = 100 K$	$T = 293 K$	$T = 473 K$
<i>SpaceGroup</i>	<i>Pbmn</i>			<i>Pm3m</i>
a (Å)	7,9734(7)	8,0400(6)	8,19154(2)	5,87330(3)
b (Å)	8,3065(8)	8,2688(6)	8,24459(2)	5,87330(3)
c (Å)	11,612(1)	11,6353(6)	11,73993(2)	5,87330(3)
<i>Volume</i> (Å ³)	769,1(1)	743,52(9)	792,87(1)	202,603(2)
$Cs x$	0,9800(8)	0,9827(7)	0,9927(7)	0,5
$Cs y$	0,9378(5)	0,9457(5)	0,9710(7)	0,5
$Cs z$	0,25	0,25	0,25	0,5
<i>Occ Cs</i>	1	1	1	1
$Pb x$	0,5	0,5	0,5	0,0
$Pb y$	0,00	0	0	0
$Pb z$	0,00	0	0	0
<i>Occ Pb</i>	1	1	1	1
$Br1 x$	0,0701(5)	0,0651(5)	0,0464(8)	0,5
$Br1 y$	0,5078(6)	0,5056(6)	0,505(1)	0
$Br1 z$	0,25	0,25	0,25	0
<i>Occ Br1</i>	1	1	1	1
$Br2 x$	0,8020(4)	0,8018(3)	0,7929(5)	-
$Br2 y$	0,2007(4)	0,2003(4)	0,2070(5)	-
$Br2 z$	0,0369(3)	0,0344(3)	0,0251(4)	-
$U Br2$	0,019(1)	0,024(1)	0,071(4)	-
<i>Occ Br2</i>	1	1	1	-
R_{wp} (%)	3,40	2,94	10,9	13,3
X^2 (%)	8,03	12,2	1,39	1,85
R_{bragg} (%)	3,44	3,99	6,23	3,59

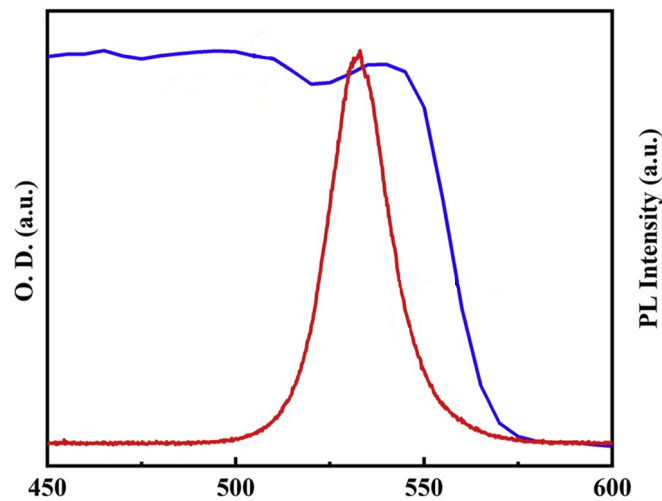


Figura 2.11 – Espectros de PL (linha vermelha) e absorção (linha azul) do $CsPbBr_3$ à temperatura ambiente. Adaptada de Yuan *et al.* [25].

2.4 Cristais $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$

A flexibilidade estrutural das perovskitas de haleta é uma característica que permite a substituição do cátion Cs por Rb . Essa substituição, por um cátion de tamanho menor, resulta em distorções orientacionais do octaedro, o que pode desestabilizar a estrutura da perovskita [20]. Embora o $CsPbBr_3$ seja ortorrômbico com simetria de grupo $Pbnm$ à temperatura ambiente, Linaburg *et al.* observaram que a substituição do átomo de Cs^+ por Rb^+ aumentou a distorção octaédrica e, conseqüentemente, desestabilizou a estrutura da perovskita mista $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ para valores de $x > 0,6$. Na Figura 2.12, os picos cristalinos do difratograma são levemente deslocados em posição devido as variações dos parâmetros de rede observadas com o aumento de Rb no cristal [20]. Além disso, a distinção entre alguns picos se torna mais evidente, para $x > 0,2$, devido à variação na intensidade dos picos de Bragg à medida que a quantidade de Rb aumenta.

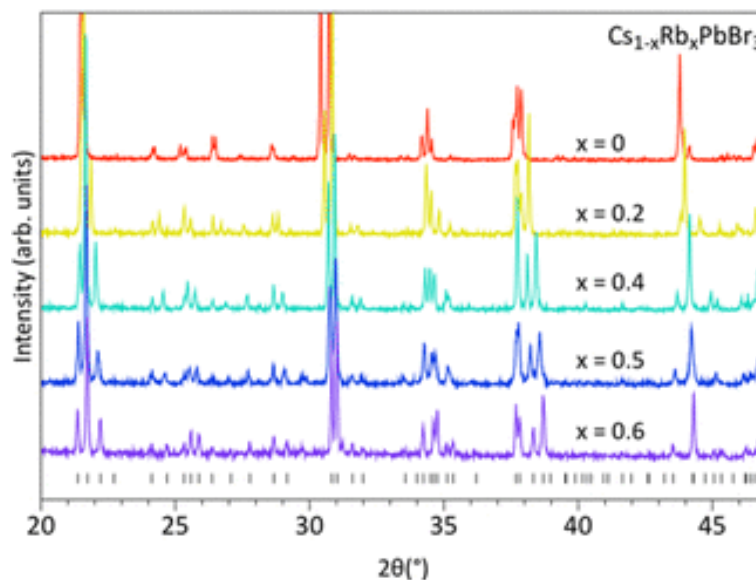


Figura 2.12 – Difratograma da solução sólida da perovskita mista $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ [20].

A tabela 2.3 mostra os parâmetros estruturais obtidos Linaburg *et al.* [20] pelo método de Rietveld para os cristais $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$. Com o aumento da concentração de rubídio, os parâmetros a aumentam, enquanto os parâmetros b e c diminuem. A menor variação no parâmetro a com a incorporação de rubídio demonstra que este tem um impacto menor na alteração da estrutura do octaedro. Observa-se que o volume da célula unitária expande conforme esperado com base nas composições nominais da amostra, refletindo a influência do tamanho relativo dos cátions sobre a estrutura cristalina.

O fator de tolerância $t_L = \frac{d_{AX}}{\sqrt{2}d_{BX}}$, em que d_{AX} e d_{BX} são as distâncias ideais das ligações A-X e B-X, respectivamente, foi utilizado para prever o comportamento das perovskitas no trabalho de Linaburg *et al.* [20]. As Figuras 2.13(a) e (b) mostram a dependência dos parâmetros de rede e do volume com o fator de tolerância para os

Tabela 2.3 – Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento de Rietveld para as perovskitas $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$, para $0 \leq x \leq 0,6$ à temperatura ambiente [20]. O grupo de espaço é o mesmo ($Pnma$) para todos os cristais mistos analisados.

$Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$	$x = 0$	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,3$	$x = 0,4$	$x = 0,5$	$x = 0,6$
a (Å)	8,2517(1)	8,2526(2)	8,2639(2)	8,2713(2)	8,2854(2)	8,2972(3)	8,3089(3)
b (Å)	11,7534(1)	11,7291(2)	11,7010(2)	11,6761(3)	11,6459(2)	11,6173(4)	11,5913(4)
c (Å)	8,2032(2)	8,1718(1)	8,1346(2)	8,1046(2)	8,0660(1)	8,0289(3)	7,9952(3)
Volume (Å ³)	795,59(2)	790,99(3)	786,58(3)	782,71(3)	778,30(3)	773,92(5)	770,02(5)
R_{wp}	8,554	19,885	21,054	21,670	20,507	20,175	19,369
χ^2	1,232	1,137	1,147	1,123	1,107	1,127	1,264

cristais $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ para x entre 0,0 e 0,6; obtidos por Linaarburg *et al.* [20] A relação linear do fator de tolerância com a energia da banda proibida, foi ilustrada na Figura 2.13(c). A medida que o fator de tolerância diminui, a distorção do octaedro aumenta, consequentemente, a energia da banda proibida também aumenta. Não foi possível calcular a energia da banda proibida de amostras com $x > 0,6$, porque elas degradam com a incidência de luz, além de elas são apresentarem uma estrutura na fase perovskita.

Xiao *et al.* [34] também realizaram um estudo da estrutura e óptica de nanocristais mistos $Rb_{1-x}Cs_xPbBr_3$. Os nanocristais $RbPbBr_3$, que apresentam a fase perovskita à altas temperaturas (acima de $310^\circ C$), tiveram a fase ortorrômbica estabilizada à baixa temperatura, como mostra a Figura 2.14(a). Estes cristais tiveram seu pico de fotoluminescência deslocado para o vermelho com o aumento de Cs na amostra, enquanto a energia da banda proibida diminuiu com a inclinação do octaedro [34].

Chen *et al.* [35] investigaram os nanocristais de perovskitas $Rb_xCs_{1-x}PbBr_3$. Na Figura 2.15, espectro em preto são as medidas de fotoluminescencias obtidas com energia de excitação de 365 nm e os espectros em azul são as medidas de absorbância destes cristais mistos. Foi observado que a fotoluminescencia sofreu um deslocamento para o azul, de aproximadamente 77 nm , com a substituição total de Rb pelo Cs [35].

Como a dopagem por Rb se mostrou um bom método para melhorar a estabilidade da fase ortorrômbica à temperatura ambiente, Li *et al.* [36] cresceram os monocristais $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ pelo método de ITC, usando DMSO como solvente. Eles realizaram medidas de Espectroscopia Indutiva de Emissão Óptica de Plasma Acoplado (ICP-OES) para verificar a quantidade de rubídio que entrou em cada amostra. Observou-se uma dificuldade do Rb substituir o Cs na estrutura do cristal por este método de crescimento, visto que na amostra que foi colocado 1% de rubídio, entrou efetivamente 0,037%, e na que foi colocado 10%, incorporou 0,366%, como a tabela 2.4 mostra.

Os difratogramas de raios X obtidos por Li *et al.* estão mostradas na Figura 2.16 [36]. Elas confirmam que os cristais estão na fase ortorrômbica. É possível notar um ligeiro deslocamento dos picos que é proporcional a pequena quantidade de Rb que foi incorporado na rede cristalina. É observado um pequeno deslocamento nos picos $(1\ 1\ 0)$ e $(0\ 0\ 2)$, como

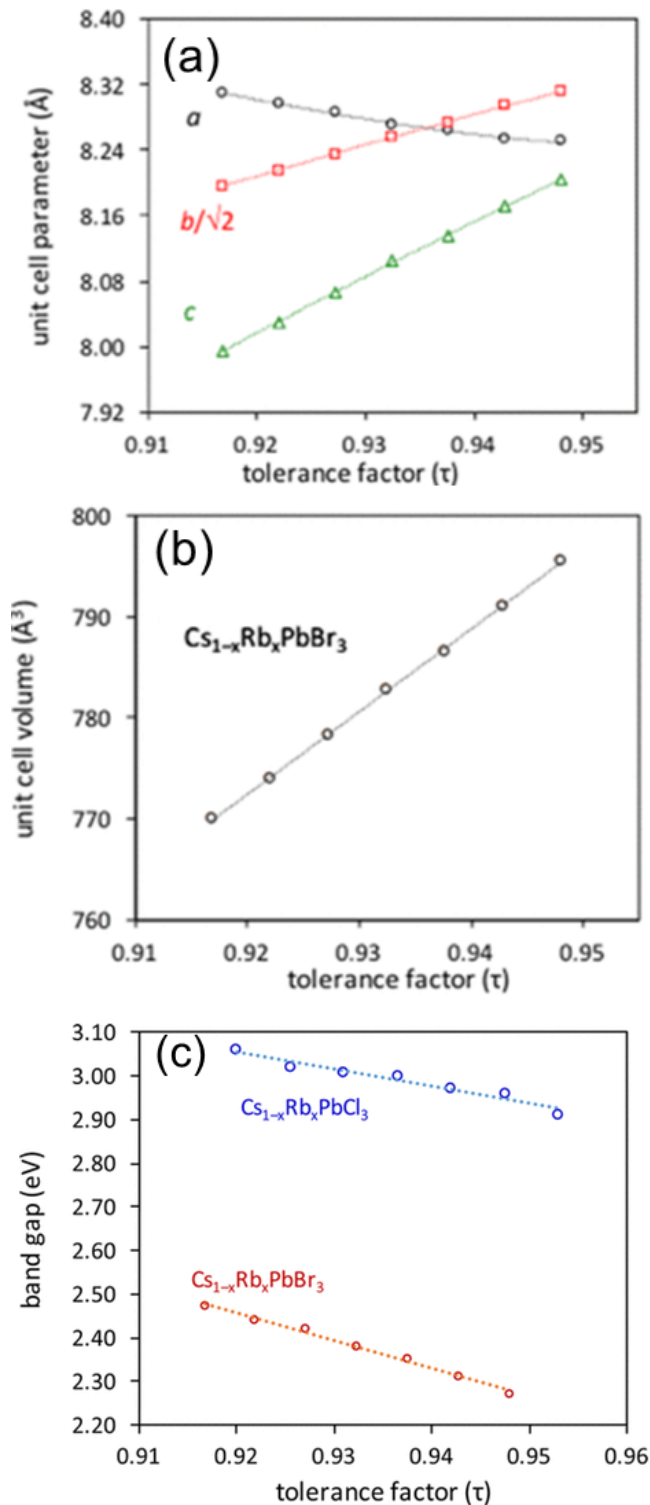


Figura 2.13 – (a) Parâmetros de rede em função do fator de tolerância para $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$, (b) o volume da célula unitária em função do fator de tolerância e (c) e a relação de linearidade entre a banda proibida e o fator de tolerância, que aumenta de acordo com a distorção do octaedro, para cristais mistos $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$ e $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$ [20].

mostra a Figura 2.16(b).

Li *et al.* [36] tiveram dificuldade de dopar CsPbBr_3 com Rb , e chegaram a conclusão

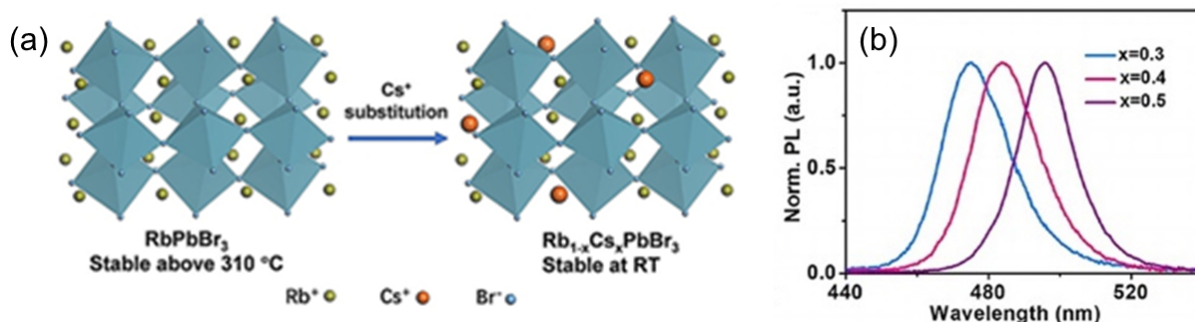


Figura 2.14 – (a) Representação esquemática da estabilização de $Rb_{1-x}Cs_xPbBr_3$ à temperatura ambiente e (b) os espectros de PLs normalizados para três valores diferentes de x , mostrando um *shift* para o vermelho à medida que a quantidade de césio cresce na amostra. [34]

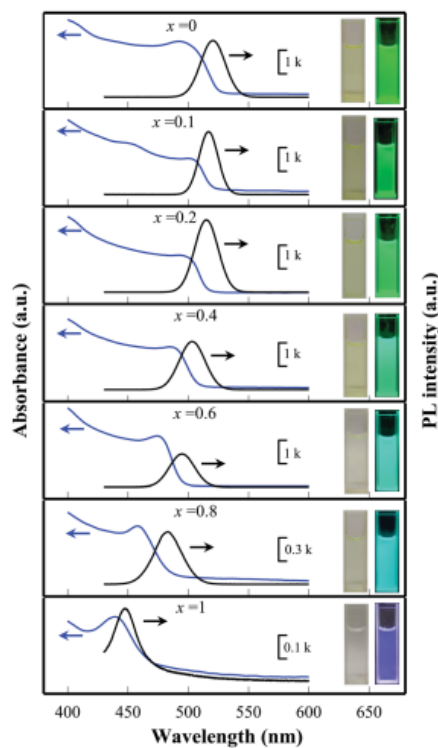


Figura 2.15 – Espectros de absorção (linha azul) e PL (linha preta) de nanocristais $Rb_xCs_{1-x}PbBr_3$. Os espectros de PL foram obtidos com excitação de 365 nm. [35]

Tabela 2.4 – Valores de porcentagem de rubídio utilizada no crescimento, densidade e porcentagem de rubídio obtido por ICP-OES segundo Li *et al.* [36].

%Rb utilizada no crescimento	Rb (mmol/kg)	Cs (mmol/kg)	Rb/Rb + Cs (%)
1	0,64	1738,39	0,037
10	6,35	1731,87	0,366

de que isso se deve provavelmente porque o $RbBr_2$ prefere reagir com $PbBr_2$ para formação do $RbPbBr_3$ ao invés de formar os cristais mistos de $Cs_{x-1}Rb_xPbBr_3$, ou porque o fator

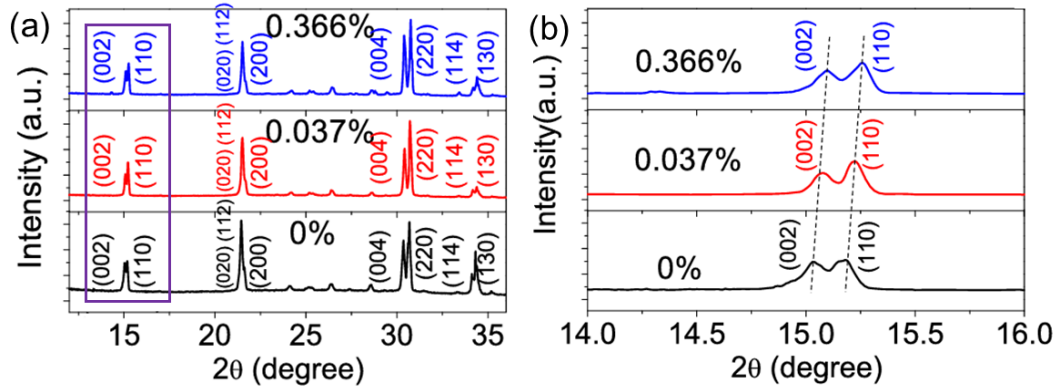


Figura 2.16 – (a) Difratomogramas dos monocristais perovskitas $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ para as concentrações 0%, 0,037% e 0,366% e (b) Picos de difração (1,1,0) e (0,0,2) na região angular de 14,0 a 16,0 destacados para mostrar o deslocamento suave. Imagem adaptada da referência [36].

de tolerância de Goldschmidt da estrutura desta perovskita limita a taxa dopagem com o Rb , que tem raio atômico menor que o do Cs [37].

Medidas de absorvância e fotoluminescência também foram realizadas no trabalho de Li *et al.*, mostradas na Figura 2.17. É observado um deslocamento para o vermelho na medida de absorvância com 0,037% Rb e voltou na amostra com 0,366% Rb . Na PL também aparece um leve deslocamento para o vermelho para as amostras com incorporação de Rb na perovskita. Na amostra com 0,366% tem sua energia aumentada assim como previsto em outros estudos, já a amostra com 0,037% de Rb houve leve decaimento da energia da banda proibida do $CsPbBr_3$.

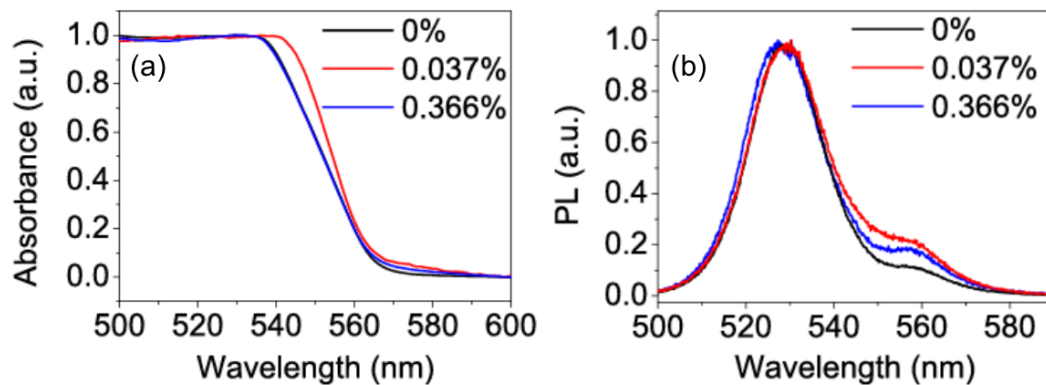


Figura 2.17 – (a) Espectro de absorção e (b) de fotoluminescência dos monocristais perovskitas $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$. Imagem adaptada de [36].

A regulação dos fatores de tolerância por variação da composição, ou dopagem de elemento provou ser um método que melhora a estabilidade das fases 3D das perovskitas de haleto inorgânicas. Aumentando R_A , ou diminuindo R_B e R_X na estrutura ABX_3 do cristal vai aumentar o valor de t destas IHP e deste modo aumentar a estabilidade da fase.

Desta forma é possível ajustar o band gap de modo que se torne possível abranger todo o espectro visível [38].

3 Técnicas experimentais

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas experimentais utilizadas no estudo da composição química, das propriedades estruturais e de emissão das perovskitas mistas $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$. A difração de raios X foi realizada para confirmar a estrutura ortorrômbica das amostras e obter os parâmetros de rede pelo método de Rietveld. As medidas de EDS realizadas no microscópio eletrônico de varredura foram realizadas para obter uma análise semi-quantitativa dos cristais. Por fim, as medidas de fotoluminescência foram realizadas para analisar possíveis no pico de emissão com a substituição do *Rb* pelo *Cs* na amostra.

3.1 Difração de Raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento da ordem de $1 \times 10^{-10} \text{ m}$ (1 Å) que foram descobertas em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Konrad Röntgen [39]. Desde sua descoberta, eles se consolidaram como uma ferramenta essencial para a investigação da estrutura cristalina da matéria. A figura 3.1 ilustra o espectro eletromagnético, no qual é possível comparar a frequência e o comprimento de onda dos raios X com os dos outros tipos de ondas eletromagnéticas.

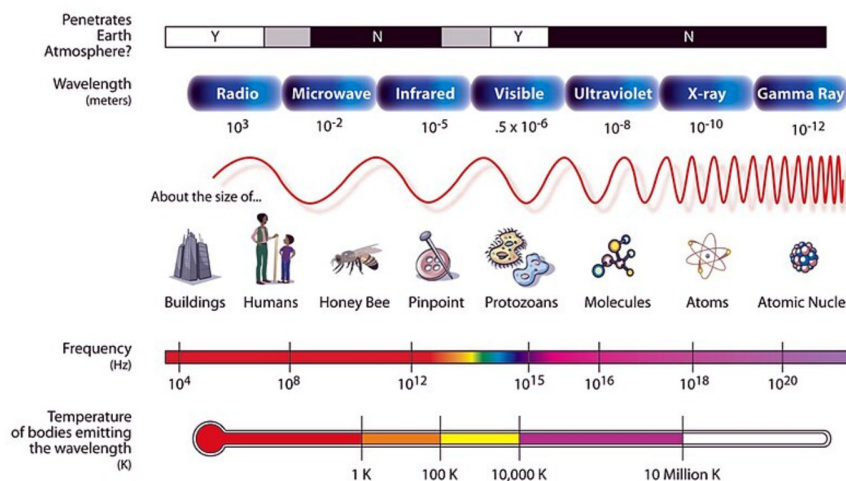


Figura 3.1 – Espectro eletromagnético [40].

A análise dos padrões de difração de raios X permite a determinação precisa das posições atômicas e a reconstrução das estruturas cristalinas. Atualmente, a difração de raios X é amplamente utilizada não apenas para a determinação da estrutura, mas também

para uma variedade de aplicações, incluindo análise química, medição de tensões, estudo de equilíbrios de fases, e avaliação do tamanho de partículas.

Os raios X podem ser descritos matematicamente por uma função de onda. Uma onda eletromagnética é formada por um campo elétrico \vec{E} e um campo magnético \vec{H} que oscilam perpendicularmente entre si e em relação à direção de propagação da onda. Considerando uma onda que se propaga na direção do eixo x , os eixos y e z são os campos magnético e elétrico respectivamente. Desta forma, o vetor de onda \vec{k} , que indica a direção da propagação da onda, e é expresso por:

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{z}, \quad (3.1)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios X e \hat{z} é o vetor unitário na direção do eixo z .

O campo elétrico pode ser escrito pela equação:

$$E(\hat{r}, t) = \hat{\varepsilon} E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \hat{r} - \omega t)}, \quad (3.2)$$

onde $\hat{\varepsilon}$ é o vetor de polarização, que é um vetor unitário que descreve a direção da polarização de uma onda eletromagnética e ω é a frequência angular da onda.

Um fóton de raios X interage com um átomo de duas maneiras principais: pode ser espalhado ou absorvido. A difração de raios X é uma técnica fundamental para a investigação da estrutura da matéria, baseada na interação dos raios X com os elétrons dos átomos presentes no material. Quando os raios X incidem sobre um cristal, eles são espalhados pelos elétrons dos átomos, gerando um padrão característico de difração. Essa técnica foi pioneiramente observada por Max von Laue em 1912, quando ele observou pela primeira vez a difração de raios X em cristais. Ele foi laureado com o Nobel de Física de 1914 pela sua descoberta [41, 42]. Desde essa descoberta, a difração de raios X tem se consolidado como uma ferramenta indispensável em diversas áreas da ciência.

A periodicidade da estrutura cristalina, combinada com o comprimento de onda dos raios X, que é comparável às distâncias interatômicas, propicia o espalhamento dos raios X de maneira que ocorre em fase em direções específicas dentro do cristal. Este fenômeno resulta na amplificação da intensidade dos raios X espalhados nessas direções devido ao processo de interferência construtiva. A condição essencial para que essa interferência construtiva se manifeste é descrita pela Lei de Bragg.

Sir William Lawrence Bragg, aos 25 anos, foi o pesquisador mais jovem a ser laureado com o Prêmio Nobel de Física em 1915. Ele recebeu o prêmio juntamente com seu pai, Sir William Henry Bragg, por analisarem e determinarem a estrutura cristalina, por meio da difração de raios X do $NaCl$, do ZnS e do diamante, na Universidade de Adelaide, na Austrália [43, 44]. Eles elaboram a chamada *Lei de Bragg*, que é utilizada para identificar o padrão de interferência de raios X espalhados por cristais [45, 46]. Ela é

dada por:

$$n\lambda = 2d_{h,k,l} \sin \theta , \quad (3.3)$$

sendo θ o ângulo de incidência do feixe de raios X, $d_{h,k,l}$ é a distância entre os planos atômicos do cristal definidos pelo índice de Miller, λ é o comprimento de onda da radiação e n é um número inteiro que define o ordem da difração estudada. Esta fórmula descreve as condições para a interferência construtiva dos raios X que são difratados pelos planos cristalinos do cristal. A interferência construtiva ocorre quando a diferença de caminho entre os raios X refletidos de planos adjacentes é um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Assim, ao medir o ângulo de difração e conhecer o comprimento de onda, é possível calcular a distância entre os planos atômicos, permitindo a análise detalhada da estrutura interna do cristal.

A Figura 3.2 ilustra a relação da lei de Bragg e a montagem de um difratômetro de raios X. O feixe de raios X é emitido pela fonte, incide sob a amostra com ângulo θ e o raio difratado sai da amostra com o mesmo ângulo θ . Os raios difratados chegam no detector e o software obtém os difratogramas como o exemplo da imagem.

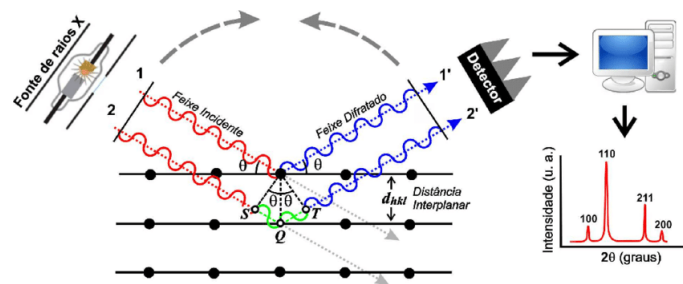


Figura 3.2 – Esquema representativo da lei de Bragg que mostra o feixe incidente no cristal (em vermelho) e ele difratado (em azul). O caminho do feixe de raios X é ilustrado desde a saída na fonte até a chegada no detector, onde o software do computador gera o gráfico dos picos característicos de Bragg [47].

Outra característica importante é que, na equação 3.3, o parâmetro associado ao cristal é a distância interplanar, enquanto não é mencionada nenhuma magnitude referente à posição específica dos átomos dentro desses planos. De fato, são essas posições atômicas que determinam o poder de espalhamento da radiação. Assim, a Lei de Bragg estabelece a condição necessária para que um feixe difratado possa ser observado ao indicar a direção possível da difração, mas não é suficiente para garantir a observação de uma intensidade máxima. Para que a intensidade máxima de difração seja observada, é necessário considerar também a distribuição dos átomos nos planos cristalinos, que afeta diretamente o padrão de difração observado [48].

A intensidade do espalhamento é proporcional ao módulo do fator de estrutura $F_{h,k,l}$, conforme descrito na equação 3.4. Este fator de estrutura é determinado pela simetria das posições atômicas dentro da célula unitária. Na equação 3.4, f_n representa o fator de

espalhamento atômico, que indica a intensidade com a qual um átomo espalha raios X, enquanto x_n , y_n e z_n são as coordenadas do n -ésimo átomo na célula unitária.

$$F_{h,k,l} = \sum_{i=1}^n f_n e^{2\pi i(h x_n + k y_n + l z_n)}. \quad (3.4)$$

A intensidade da onda é dada por:

$$I(\hat{r}, t) = |E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \hat{r} - \omega t)}|^2 = |E_0|^2. \quad (3.5)$$

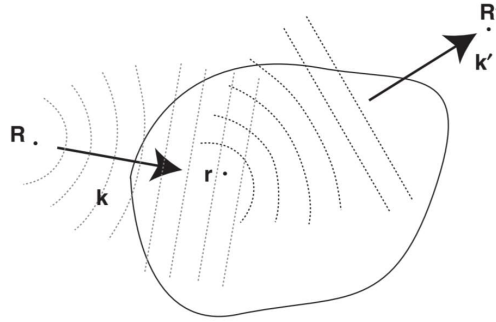


Figura 3.3 – Ilustração de espalhamento de raios X, onde em \vec{R} está localizada a fonte e em \vec{R}' o detector. Ambos estão distâtes da amostra [49].

Considerando que a fonte de raios X esta longe da amostra como mostra a Figura 3.3. a uma distância R , podemos descrever a onda de raios X como uma onda plana. Dessa forma o campo elétrico pode ser reescrito por:

$$E(\hat{r}, t) = E_0 e^{i(\vec{k} \cdot (\hat{r} - \vec{R}) - \omega t)}, \quad (3.6)$$

A amplitude da onda espalhada na direção observada é proporcional ao campo incidente descrito pela equação 3.6 e ao fator $\rho(\hat{r})$ que representa a densidade de espalhamento e a fase como a equação 3.7 descreve abaixo:

$$E(\vec{R}, t) \propto E(\hat{r}, t) \rho(\hat{r}) e^{i(\vec{k} \cdot (\hat{r} - \vec{R}))}, \quad (3.7)$$

Neste caso, eliminamos a amplitude absoluta E_0 da equação, uma vez que nosso objetivo é analisar as mudanças relativas de fase.

O espalhamento de raios X ocorre predominantemente pelos elétrons no material, para fins desta análise, podemos interpretar ρ como a distribuição de elétrons no sólido. Substituindo a equação 3.6 na equação 3.7 e considerando que o detector esta bem distante da amostra chegamos a:

$$E(\vec{R}, t) \propto e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \vec{k}' \cdot \vec{R})} \rho(\hat{r}) e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \hat{r}} e^{-i\omega t}, \quad (3.8)$$

O primeiro fator não contém \hat{r} e, portanto, pode ser desprezado, pois não desempenhará um papel para a interferência de raios X emitidos de diferentes posições na amostra. O total do campo no detector pode finalmente ser calculado integrando todo o volume do cristal V . Como o detector está longe da amostra, o vetor \vec{k} é essencialmente o mesmo para todos os pontos da amostra. O resultado é:

$$E(\vec{R}, t) \propto e^{-i\omega t} \int_V \rho(\hat{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\hat{r}} dV, \quad (3.9)$$

Na maioria dos casos só é possível medir a intensidade dos raios X e não o campo. Essa intensidade é dada por:

$$I(\vec{K}) \propto \left| \int_V \rho(r) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot r} dV \right|^2 = \left| \int_V \rho(\hat{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\hat{r}} dV \right|^2, \quad (3.10)$$

onde introduzimos o chamado vetor de espalhamento $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$, que é apenas a diferença dos vetores de onda de saída e de entrada. Embora a direção do vetor de onda para as ondas espalhadas \vec{k}' seja diferente daquela da onda incidente \vec{k} , o comprimento é o mesmo porque consideramos apenas o espalhamento elástico [49]. Portanto, pela equação 3.10 podemos determinar estrutura da amostra desejada, utilizando da intensidade em função do vetor de espalhamento \vec{K} .

Um método de produzir raios X é bombardeando um material alvo com elétrons de alta energia. Os elétrons desacelerados produzem um espectro contínuo de energias quando atingem o alvo, chamado de "Bremsstrahlung", que é alemão para "radiação de frenagem", pois é produzido devido aos elétrons serem desacelerados e eventualmente parados no alvo. Se os elétrons incidentes tiverem energia cinética suficiente, eles poderão tirar um elétron de sua camada, deixando o átomo em um estado de alta energia. Um dos elétrons externos decai imediatamente para a camada vazia de energia mais baixa. A diferença de energia do relaxamento deste elétron é emitida como um raio X que possui uma energia característica da camada do elétron. Isso cria o que chamamos de "espectro característico" do material alvo. Para experimentos que requerem um feixe monocromático, muitas vezes utiliza-se a linha K_α , que geralmente é mais intenso [39]. Podemos observar um esquema na Figura 3.4 de emissão de raios X pelo bombardeio de um feixe elétrons de alta energia.

O tratamento dos dados obtidos por difração de raios X de pó avançou significativamente em 1969, quando Hugo Rietveld publicou um artigo detalhando o método de refinamento que viria a ser conhecido como método de Rietveld [51]. Este método oferece uma solução para o problema da sobreposição de picos em difração de nêutrons em pó, aproveitando a forma quase gaussiana dos picos de difração e a possibilidade de modelar a variação da largura dos picos com o ângulo de Bragg através de uma função quadrática simples.

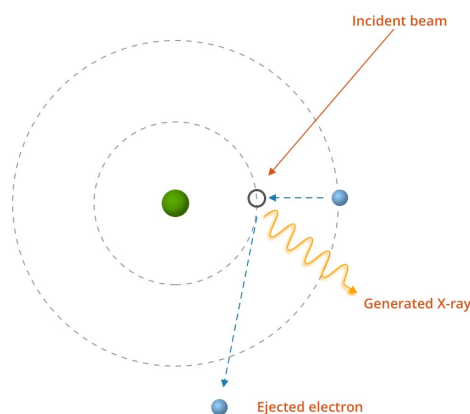


Figura 3.4 – Esquema da emissão de raios X pelo bombardeio de um feixe elétrons de alta energia [50].

Hugo M. Rietveld graduou-se em Física pela Universidade da Austrália Ocidental, em Perth. Em 1960, junto com Ted Maslen, ele conduziu o primeiro estudo de difração de nêutrons de cristal ainda na Austrália, utilizando o composto orgânico p-difenilbenzeno. Durante a década de 1960, era desafiadora a análise de estruturas cristalinas com baixa simetria e complexidade, dada a significativa sobreposição dos picos de difração. Para enfrentar esse desafio, foi necessário refinar as estruturas cristalinas não apenas por meio das intensidades das reflexões de Bragg individuais, mas também um conjunto de intensidades de difração sobrepostas, por meio de refinamentos de perfil.

As primeiras tentativas de separar picos sobrepostos ajustando manualmente perfis gaussianos com procedimentos de mínimos quadrados mostraram-se limitadas devido à complexidade dos padrões e ao ajuste simultâneo de múltiplos parâmetros. Reconhecendo o potencial dos computadores para processar grandes quantidades de dados, Rietveld desenvolveu o primeiro algoritmo dedicado a esse propósito. Utilizando um computador Electrologica X1, com capacidade de armazenamento de apenas 8.192 palavras e comprimento de palavra de 28 bits, o algoritmo possibilitou o refinamento simultâneo de até 33 parâmetros [52]. Os dados de entrada para o refinamento incluem o grupo espacial, as posições atômicas, as ocupações dos sítios e os parâmetros de rede.

O algoritmo de refinamento baseia-se na modelagem de um padrão de difração calculado, que é ajustado por meio da otimização simultânea de um conjunto de parâmetros utilizando o método dos mínimos quadrados. Este processo continua até que o padrão calculado se alinhe adequadamente com os dados experimentais. O método de Rietveld é adaptável para a análise de difratogramas de raios X, empregando funções alternativas para descrever os perfis dos picos de difração.

Dentre essas funções, destaca-se a função Voigt, que resulta da convolução analítica de uma função Gaussiana com uma função Lorentziana. Isso permite que a forma do

pico varie de totalmente Lorentziana a totalmente Gaussiana, dependendo da proporção das larguras à meia altura de ambas. O modelo Pseudo-Voigt, por sua vez, facilita o refinamento ao utilizar um parâmetro de mistura que ajusta a fração dos componentes Lorentzianos e Gaussianos necessários para corresponder ao perfil observado. Além disso, a função Pearson VII também é empregada para descrever picos assimétricos, permitindo variações entre formas Lorentziana e Gaussiana.

Uma vez alcançada uma correspondência satisfatória entre o padrão calculado e o experimental, considera-se que o refinamento da estrutura cristalina foi bem-sucedido. Após a conclusão do processo de refinamento, é possível extrair uma gama de informações. Estes dados incluem os parâmetros de rede da célula unitária, que definem as dimensões e a geometria do cristal; o grupo espacial, que indica a simetria do cristal e o grupo de simetria da célula unitária; as posições atômicas, que determinam as coordenadas precisas dos átomos dentro da célula unitária; e o fator de espalhamento atômico e ocupação, que fornecem informações sobre a intensidade com que cada átomo espalha os raios X e a fração do sítio cristalino ocupado por cada tipo de átomo. Além disso, a largura dos picos de difração, que oferece dados sobre a resolução e a qualidade da amostra. O fator de estrutura descreve a amplitude da radiação difratada em direções específicas e a função de perfil de pico, que reflete a forma dos picos de difração e pode ser ajustada para incorporar contribuições Gaussianas e Lorentzianas. Em conjunto, essas informações possibilitam uma reconstrução detalhada da estrutura cristalina.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise

A microanálise permite identificar os elementos químicos presentes em uma amostra, podendo ser qualitativa, quantitativa ou semi-quantitativa. Além disso, ela pode fornecer informações sobre a estrutura do material e, especialmente se for cristalino, detectar defeitos. A amostragem na microanálise varia de cerca de $100\ \mu\text{m}$ a $100\ \text{nm}$, e algumas técnicas permitem a análise de áreas maiores. A profundidade da análise também varia, desde alguns nanômetros até vários microns.

Na maioria das técnicas de microanálise, um feixe é focalizado no objeto, e a saída gerada pela interação desse feixe com os átomos da amostra é medida. Essa interação pode envolver raios X, elétrons, prótons ou íons. A Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) é uma técnica baseada na detecção de raios X produzidos pela irradiação de elétrons, podendo ser qualitativa ou semi-quantitativa.

A Figura 3.5 mostra um exemplo esquemático de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) [53]. No MEV, o canhão eletrônico acelera os elétrons a energias variando de 1 a $40\ \text{keV}$, e as lentes eletromagnéticas focalizam o feixe em uma região da amostra, permitindo a obtenção de imagens nítidas. Para formar a imagem, a varredura é realizada

ajustando a intensidade da corrente nas bobinas de varredura em função do tempo, deslocando o feixe por uma série de posições distintas sobre a amostra. A ampliação da imagem é dada pela razão entre a largura da imagem e o ângulo da varredura.

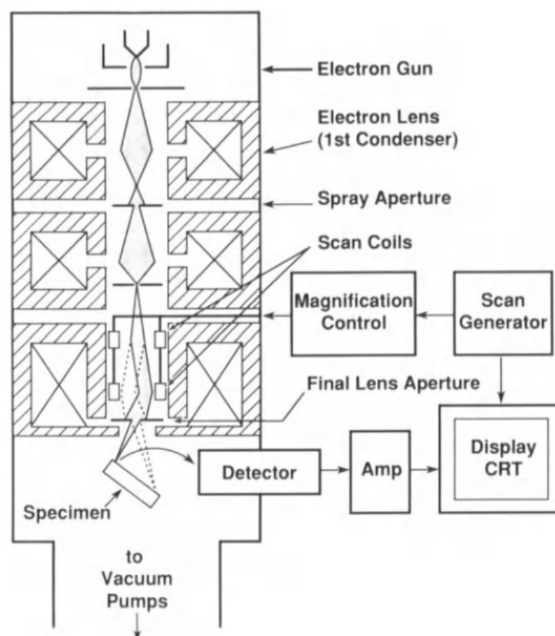


Figura 3.5 – Diagrama esquemático mostrando a coluna do feixe de elétrons, o sistema de deflexão e os detectores [53].

Quando os elétrons do feixe primário de um microscópio eletrônico são focalizados sobre uma amostra, eles penetram e interagem com os átomos da amostra, gerando raios X característicos com energias específicas para cada elemento presente. A detecção desses raios X permite a identificação dos elementos na amostra, proporcionando uma análise qualitativa.

Além disso, a intensidade dos raios X característicos pode ser utilizada para quantificar a concentração de cada elemento, possibilitando análises semi-quantitativas. Os sinais resultantes da interação do feixe com a amostra, como elétrons secundários e elétrons retroespalhados, são capturados por detectores específicos.

Geralmente a análise não é destrutiva, no entanto, a amostra pode sofrer danos quando exposta ao feixe de elétrons, especialmente se for sensível ao feixe ou se não apresentar características condutivas. Para amostras isolantes e semicondutoras, é frequentemente necessário realizar a deposição com algum elemento condutor, como carbono, ouro ou platina, para torná-las adequadas à essa microanálise. Contudo, é importante notar que os raios X gerados pelo material depositado sobre a amostra também estarão presentes no espectro de EDS, o que pode interferir na análise dos raios X emitidos pela amostra. A deposição de carbono é o procedimento mais comum devido à sua capacidade de minimizar as interferências espectrais. Uma vez que os raios X característicos do carbono têm energias

relativamente baixas, eles são menos propensos a sobrepor-se aos raios X dos elementos da amostra e sua seção de choque é menor, de tal forma que mais elétrons conseguem interagir com a amostra que se encontra debaixo da camada de carbono, aumentando a eficiência da geração de fótons de raios X.

No microscópio eletrônico de varredura (MEV), os elétrons do feixe primário são espalhados na amostra formando um volume de interação como mostra a Figura 3.6. São detectados essencialmente elétrons secundários (SE), que perderam praticamente toda sua energia, tipicamente menos de 50eV, e trazem informação da topografia da amostra. Os elétrons retroespalhados (BSE), que essencialmente foram espalhados elasticamente pelos átomos do material, sofrendo uma mudança na sua trajetória, mostram contraste químico, especialmente se a amostra for plana.

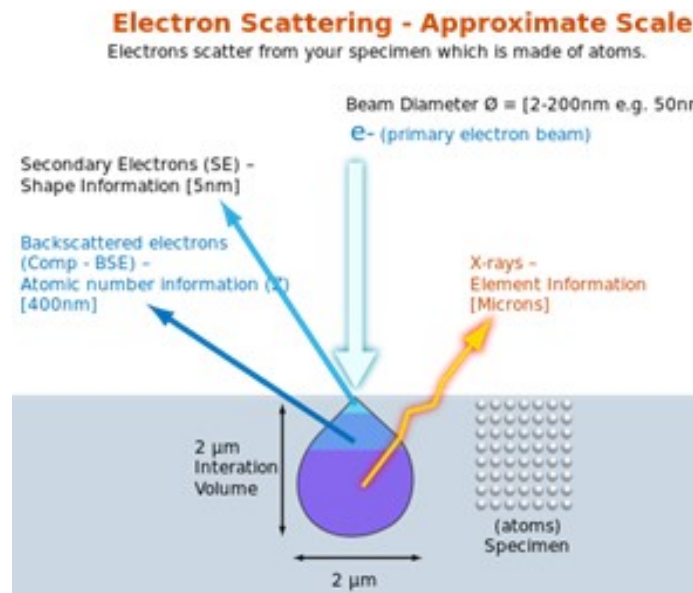


Figura 3.6 – Espalhamento de elétrons em um microscópio eletrônico, mostrando o volume de interação com o material. Os elétrons secundários vem das camadas superficiais, enquanto os elétrons retroespalhados resultam da interação mais profunda. Além disso, a emissão de raios X fornece informações sobre os elementos presentes em todo volume de interação com a amostra [50].

Os BSE são elétrons que sofreram espalhamento elástico e tem origem em regiões um pouco mais profundas da amostra, e os raios X são gerados em toda extensão do volume de interação. Portanto, a resolução espacial típica para microanálise de raios X no MEV é da ordem de alguns micrômetros. O coeficiente total de elétrons retroespalhados (η) é dado por

$$\eta = \frac{n_{BSE}}{n_B} = \frac{i_{BSE}}{i_B}, \quad (3.11)$$

em que n_{BSE} é o número de elétrons retroespalhados emitidos de uma amostra bombardeada por n_B elétrons do feixe primario, e i designa as correntes equivalentes. A partir da equação

3.11, podemos ver que o coeficiente de elétrons retroespalhados geralmente aumenta à medida que a corrente do feixe é reduzida.

Os SE são principalmente produzidos pela interação entre os elétrons de alta energia do feixe e os elétrons fracamente ligados na banda de condução dos metais ou na camada de valência externa de semicondutores e isolantes [54]. Esses elétrons secundários são sinais do espalhamento inelástico e perdem quase toda a sua energia devido à grande diferença energética entre os elétrons do feixe e os elétrons da amostra. Com energias abaixo de 50 eV, sendo que 90% dos elétrons secundários são emitidos com menos de 10 eV, apenas os elétrons mais superficiais conseguem alcançar o detector [53]. O coeficiente total de elétrons secundários (δ) é dado por

$$\delta = \frac{n_{SE}}{n_B} = \frac{i_{SE}}{i_B}, \quad (3.12)$$

em que n_{SE} é o número de elétrons secundários emitidos de uma amostra bombardeada por n_B elétrons do feixe primário, e i designa as correntes equivalentes. A partir dessa equação podemos compreender que o coeficiente de elétrons secundários geralmente aumenta à medida que a corrente do feixe é reduzida.

Os raios X de Bremsstrahlung produzidos da interação do feixe de elétrons com a amostra não podem ter energias superiores à energia dos elétrons do feixe primário de acordo com o limite de Duane-Hunt. Embora um elétron do feixe primário possa perder toda a sua energia em um único evento de interação, produzindo um raio X com energia E_0 , é mais comum que a energia seja dissipada em várias interações, resultando na produção de raios X de baixa energia. A intensidade dos raios X é nula quando $E = E_0$ por causa do limite de Duane-Hunt, mas aumenta rapidamente em energias muito baixas. Assim, os raios X gerados pelos elétrons do feixe primário são predominantemente raios X de baixa energia. Apesar de uma grande quantidade de raios X de Bremsstrahlung de baixa energia ser gerada, a maioria é absorvida pela amostra ou pelo detector, resultando em uma diminuição da intensidade dos raios X observados no espectro em baixas energias. Dessa forma, o espectro de raios X de Bremsstrahlung apresenta uma forma característica semelhante a uma "barriga", como ilustrado na Figura 3.7.

A produção de raios X característicos ocorre quando elétrons decaem para camadas mais internas do átomo, resultando na emissão de raios X com energias específicas, que variam conforme o elemento. Cada átomo é constituído por um núcleo, composto por prótons e nêutrons, o qual está permeado por uma nuvem de elétrons. Esses elétrons são distribuídos em camadas de energia, sendo a camada K é a mais próxima do núcleo, seguida pelas camadas L, M, N, O, P e Q, conforme ilustrado na Figura 3.8.

Os raios X característicos são emitidos durante o processo de relaxamento de um átomo ionizado, que ocorre após a remoção de um elétron por um feixe primário. A energia dos raios X emitidos corresponde à diferença entre as energias dos níveis dos elétrons

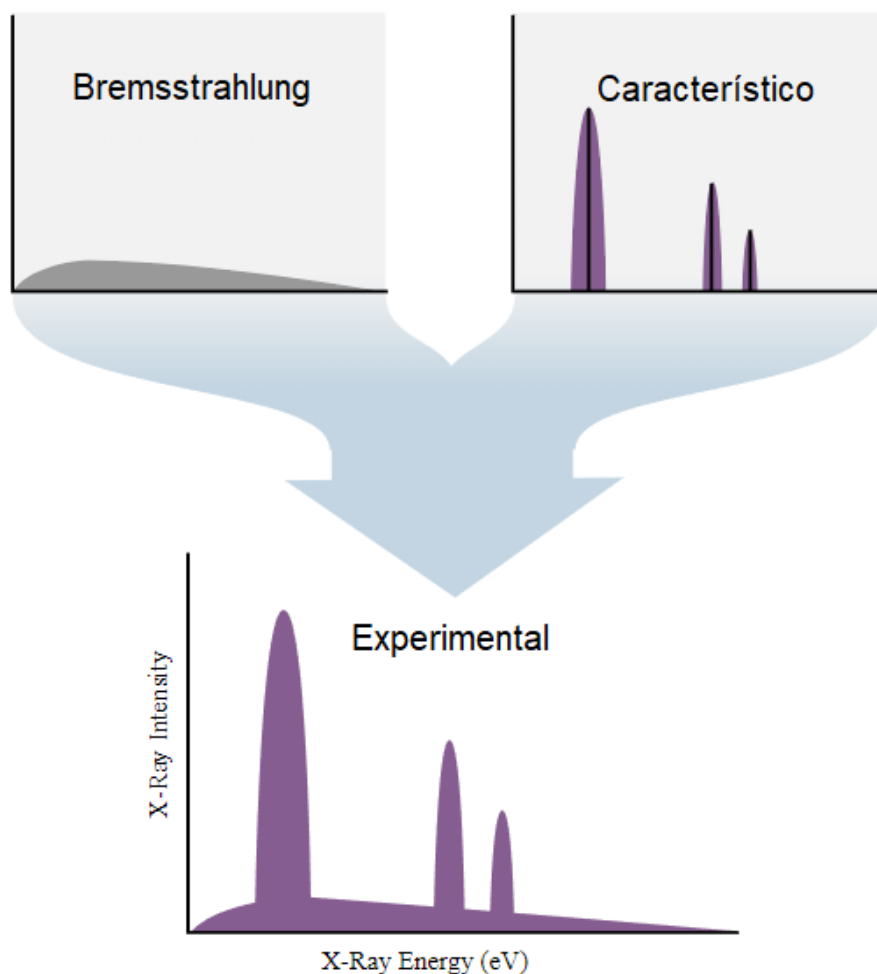


Figura 3.7 – Os raios X de Bremsstrahlung e os característicos, que sobrepostos formam o espectro experimental obtido em uma análise de espectroscopia de raios X [50].

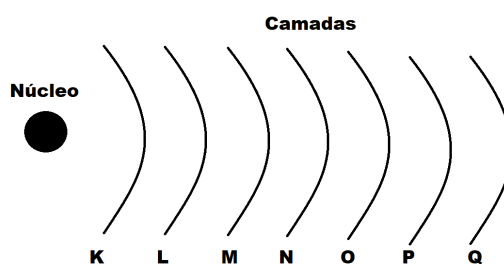


Figura 3.8 – Representação do núcleo e as camadas da eletrosfera. Imagem de autoria própria.

envolvidos na transição. A microanálise por EDS foca principalmente em energias entre $0,2\text{ keV}$ e 40 keV , que correspondem às camadas internas K, L e M.

Na espectroscopia, a notação de Siegbahn é amplamente utilizada para identificar as linhas características dos raios X. Esta convenção denomina uma linha de raios X por meio de três componentes distintos. O primeiro componente corresponde ao elemento

químico envolvido, como, por exemplo, *Si* para silício. O segundo componente designa a camada de elétrons que foi ionizada para a emissão do raio X, sendo identificada por letras como K, L ou M. O terceiro componente indica o nível relativo da linha dentre os níveis de energia previstos pela mecânica quântica para determinado átomo. As letras gregas como α , β e γ são utilizadas em ordem alfabética para representar essa posição [55, 56, 57]. As linhas estão ilustradas na Figura 3.9 que apresenta um diagrama de níveis de energia [58]. Cada camada possui famílias ou séries de linhas, como a família K, que inclui as linhas de raios X K_α e K_β .

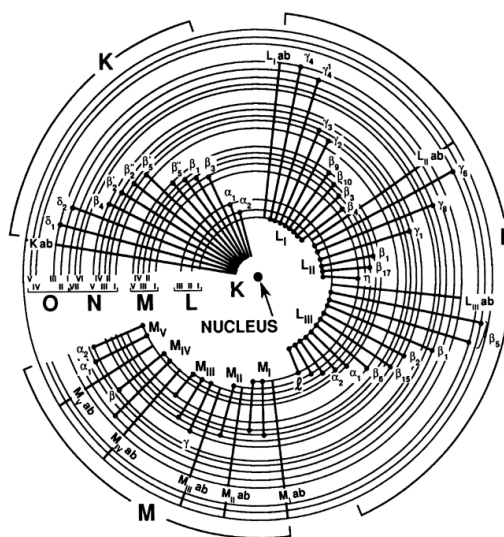


Figura 3.9 – Diagrama de níveis de energia mostrando todas as transições eletrônicas que dão origem aos raios X K, L e M [58].

Outra nomenclatura utilizada para as linhas de raios X característicos segue as diretrizes da IUPAC, onde cada linha é identificada pela camada ou subcamada inicial e a camada final envolvida na transição. Por exemplo, a linha $K_{\alpha 1}$ do silício é designada como $L3 - M5$, enquanto a linha $K_{\alpha 2}$ é representada como $K - L3$, e a linha $K_{\beta 1}$ é indicada como $K - M3$ [59].

No cerne da microanálise semi-quantitativa ou quantitativa, a análise de dados tem o objetivo medir o número de contagens de raios X na linha de interesse e compará-lo com o número de contagens de raios X em um padrão com uma concentração conhecida do elemento de interesse e, a partir disso, derivar a fração de massa do elemento na amostra. Como na saída do software de EDS, o espectro revela a sobreposição das linhas de raios X característicos com os raios X de Bremsstrahlung é necessário realizar duas etapas durante a análise: primeiro, as contagens de raios X de Bremsstrahlung devem ser subtraídas do espectro, e segundo, os picos de raios X característicos devem ser processados para derivar a concentração do elemento em questão.

Contudo, a corrente do feixe de elétrons é um fator determinante nas intensidades dos picos característicos de raios X em um espectro. Ela está diretamente associada ao

número de elétrons presentes no feixe primário, como observado nas equações 3.12 e 3.11 e, conseqüentemente, ao número de raios X gerados pela amostra. O aumento da corrente resulta em uma maior quantidade de raios X produzidos, mas não altera as intensidades relativas dos picos de raios X no espectro.

Outro fator relevante é a tensão de aceleração no microscópio eletrônico, que controla a energia dos elétrons no feixe primário. Em microscópios eletrônicos de varredura, essa tensão varia geralmente entre 1 keV e 30 keV , enquanto em microscópios eletrônicos de transmissão, pode alcançar valores entre 25 keV e 4500 keV . A relação entre a energia dos elétrons no feixe e a energia de ionização crítica dos átomos da amostra é crucial para a geração eficiente de raios X e, portanto, influencia na intensidade dos picos observados no espectro.

Por fim a seção de choque de ionização (Q) para a camada de raios X específica em consideração também interfere na quantidade de radiação característica gerada. Assim como o rendimento fluorescente (ω) também desempenha um papel importante, pois reflete a probabilidade de que a ionização da camada resulte na emissão de raios X [60].

Sabe-se que a intensidade dos raios X gerados para cada elemento em uma amostra é proporcional à sua concentração. Ainda assim, a dificuldade na determinação da concentração do elemento acontece porque não é possível medir a intensidade gerada devido a efeitos adicionais, como a absorção e fluorescência dos raios X gerados dentro da amostra por interações múltiplas, que podem alterar a intensidade observada. Além disso, fatores instrumentais, como a eficiência variável do espectrômetro em função da energia dos raios X, a posição e tamanho da janela do espectrômetro e processos físicos da detecção dos raios-x também tornam a intensidade medida diferente da gerada pela amostra. Castaing [61], em sua tese de doutorado delineou os princípios básicos da quantificação de dados de microanálise de raio-x em microscópios eletrônicos, amplamente discutidos na literatura básica de microscopia [62, 53].

Como esses fatores são dependentes dos elementos presentes na amostra, utiliza-se o que é chamado correção de matriz onde estes processos são considerados. Os efeitos de matriz se manifestam devido às diferenças nos processos de espalhamento elástico e inelástico, bem como na propagação dos raios X através da amostra até o detector. Para simplificar a análise conceitual e computacional desses efeitos, os tipos mais comuns de correção utilizados são o ZAF e o PhiRhoZ. Na correção ZAF, utilizada neste estudo, são considerados efeitos de matriz relacionados ao número atômico Z , à absorção de raios X A , e à fluorescência de raios X F . A equação de correção ZAF mais comum é formulada da seguinte maneira:

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} = [ZAF]_i \frac{I_i}{I_{(i)}} = [ZAF]_i k_i, \quad (3.13)$$

onde C_i representa a fração em peso do elemento na amostra, enquanto $C_{(i)}$ denota a

fração em peso do elemento i no padrão. A matriz de correção ZAF assume uma relação linear entre a concentração e a intensidade dos raios X.

Essa correção é necessária porque a relação entre o número de raios X gerados na amostra e aqueles gerados no padrão de referência não será igual à concentração em peso (c_A), se a amostra e o padrão diferirem significativamente em número atômico. Nos espectrômetros de EDS mais modernos, os softwares possibilitam análises semi-quantitativas baseadas na alta taxa de contagem de fótons de raio-x, utilizando ajustes de curvas, subtração da curva de radiação de frenagem, e utilizando dados disponíveis na literatura para efetuar os cálculos de correção de matriz como a ZAF ou a PhiRhoZ.

3.3 Fotoluminescência

O estudo da luminescência dos materiais tem um papel fundamental para o desenvolvimento de células solares, proporcionando informações cruciais sobre a qualidade e o desempenho dos materiais fotovoltaicos. A fotoluminescência é a reemissão de um fóton após a absorção de um fóton com maior energia. Um esquema deste fenômeno pode ser observado na Figura 3.10. Um fóton é emitido quando um elétron excitado decai, e recombina com um buraco no estado fundamental. Para que isso aconteça é necessário injetar elétrons que relaxem onde a emissão ocorre. O fóton não pode ser emitido a não ser que o nível inferior esteja vazio por causa do Princípio de Pauli que não permite dois elétrons ocuparem o mesmo estado quântico.

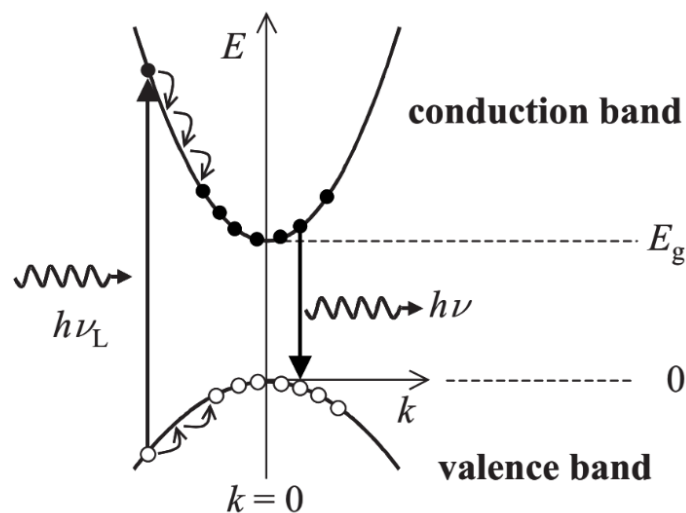


Figura 3.10 – Diagrama dos processos que ocorrem durante a fotoluminescência em um semicondutor de banda de energia direta. O elétrons e buracos relaxam rapidamente para a parte inferior de suas bandas por emissão de fônons antes de recombinar ao emitir um fóton [63].

A emissão espontânea para transições radiativas entre dois níveis é determinada pelo coeficiente de Einstein A . Se o nível mais alto tem número N de elétrons no tempo t ,

a taxa de emissão radiativa é dada por:

$$\frac{dN}{dt}_{\text{radiativa}} = -AN . \quad (3.14)$$

O número de fótons emitidos por um tempo é proporcional ao coeficiente A e o número N . Integrando a equação 3.14 no tempo, temos que:

$$N(t) = N(0) \exp(-At) = N(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_R}\right) , \quad (3.15)$$

sendo $\tau_R = A^{-1}$ o tempo de vida da radiação da transição. Transições que tem um alto coeficiente de absorção também tem uma alta probabilidade de emissão e um curto período de vida de radiação, porque a transição depende da número da população do nível superior.

Primeiramente, fótons são absorvidos por uma fonte de excitação como uma lâmpada ou laser, com frequência ν_L desde que $h\nu_L > E_g$, injetando elétrons na banda de condução e, conseqüentemente, buracos na banda de valência. Conseqüentemente, a luminescência de interbanda ocorre, que é quando um elétron que foi excitado para a banda de condução retorna à banda de valência pela emissão de um fóton. Estes fótons são emitidos quando os elétrons na parte inferior da banda de condução se recombinam com buracos no topo da banda de valência. Como o momento do fóton é insignificante comparado ao momento do elétron, o elétron e o buraco que se recombinam devem ter o mesmo vetor k . Portanto, a transição é representada por uma seta vertical descendente no diagrama de bandas, conforme indicado na Figura 3.10, que mostra o processo de fotoluminescência em um semiconductor com banda proibida direta, como as perovskitas. A emissão ocorre perto de $k = 0$ e corresponde a um fóton de energia próximo à energia E_g da banda proibida.

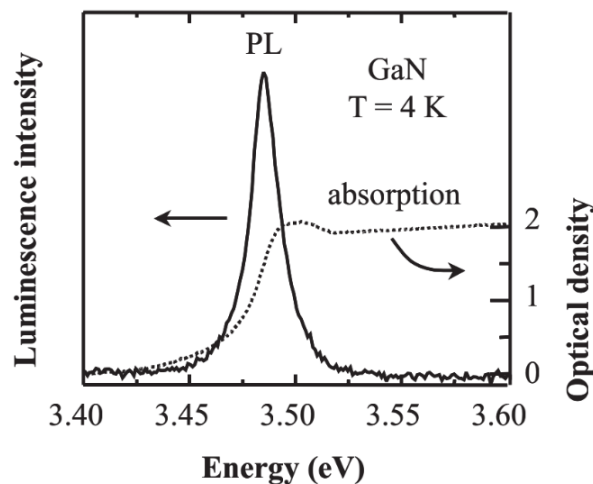


Figura 3.11 – Espectro de absorção e de luminescência de uma camada de GaN de espessura de $0,5 \mu m$ à $4 K$ [63].

A figura 3.11 mostra os espectros de absorção e de luminescência de uma camada de GaN . Sabe-se que o espectro de absorção tem um pico que corresponde à

energia da banda proibida E_g seguido por uma absorção contínua para $h\nu > E_g$. Parte da energia absorvida é dissipada por causa de transições nos níveis vibracionais ou dissipação térmica. Por este motivo a energia emitida no processo de luminescência é menor do que E_g . A distância entre os máximos da banda de absorção e o máximo do espectro de fluorescência é chamada de deslocamento stokes, que é causado pela perda da energia absorvida em processos termicos e vibracionais antes da recombinação buraco-elétron ocorrer.

Os elétrons e buracos sofrem o processo em cascata demonstrado na imagem porque perdem sua energia muito rapidamente na emissão de fônons ou por dissipação de energia térmica. Cada fônon emitido deve ter a energia e momento correto para satisfazer as leis de conservação. O acoplamento elétron-fônon é muito forte e estes processos de espalhamento se passam em períodos muito curtos de tempo, da ordem de 100 fs (10^{-13} s). Diferentemente do tempo da radiação, que esta na escala dos nanosegundos. Depois que os elétrons e buracos relaxam pela emissão dos fônons, eles recombinam com um buraco, podendo emitir um fóton.

As distribuições dos elétrons opticamente excitados e buracos em suas bandas podem ser calculadas pela estatística de Fermi-Dirac. A densidade numérica total N_e dos elétrons é determinada pela potência da fonte de iluminação e deve satisfazer a seguinte equação:

$$N_e = \int_{E_g}^{\infty} g_c(E) f_e(E) dE , \quad (3.16)$$

onde $g_c(E)$ é a densidade de estados na banda de condução e $f_e(E)$ é a distribuição de Fermi-Dirac para os elétrons. $g_c(E)$ é dado pela equação

$$g_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_g)^{\frac{1}{2}} , \quad (3.17)$$

e $f_e(E)$ é dado pela fórmula de Fermi-Dirac à temperatura T:

$$f_e(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E - E_F^C}{k_B T} \right)}} , \quad (3.18)$$

A letra C na energia de Fermi E_F^C indica que estamos falando somente dos elétrons na banda de condução. Isso é necessario porque este caso é uma situação de *quasi-equilibrium* a qual não há uma única energia de Fermi, os elétrons e buracos tem diferentes níveis de Fermi. Temos que $f_h(E)$ é dada por:

$$f_h(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E - E_F^V}{k_B T} \right)}} , \quad (3.19)$$

ou seja, tem a mesma forma que a equação 3.18 e nos da a probabilidade do estado ser ocupado por um buraco na banda de valência. Essa probabilidade deve ter o mesmo valor

que a de o estado ser ocupada por um elétron. Combinando as equações 3.16, 3.17 e 3.18 e podemos reescrever para a banda de condução:

$$N_e = \int_0^\infty \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \left[\exp\left(\frac{E - E_F^C}{k_B T}\right) + 1\right]^{-1} dE, \quad (3.20)$$

e também da mesma forma juntando 3.16, 3.17 e 3.19, podemos reescrever para a banda de valência:

$$N_h = \int_0^\infty \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \left[\exp\left(\frac{E - E_F^V}{k_B T}\right) + 1\right]^{-1} dE. \quad (3.21)$$

Resolvendo as integrais é possível determinar as energias de um buraco ou um elétron para uma densidade de cargas. Em altas densidades de portadores, o limite clássico não é mais válido. As energias de Fermi são positivas e é essencial usar a estatística de Fermi-Dirac para descrever as distribuições de elétrons e buracos [63].

4 Cristais $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$

Esse capítulo mostra os detalhes experimentais da síntese dos microcristais perovskitas do tipo $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$, para as concentrações de rubídio $x = 0,00; 0,05; 0,10$ e $0,30$ por evaporação de solução à temperatura fixa. A composição química dos cristais foi determinada por medidas de espectroscopia de raios X por dispersão de energia e os parâmetros cristalinos foram obtidos por medidas de difração de raios X em pó, através do método de refinamento de Rietveld. Por fim, apresentamos os resultados de fotoluminescência à temperatura ambiente para os cristais mistos.

4.1 Síntese dos cristais

O método de evaporação de solução à temperatura fixa foi escolhido para o crescimento dos microcristais de perovskitas do tipo $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$. Os produtos químicos utilizados foram $RbBr$, $CsBr$ e $PbBr_2$ adquiridos da empresa Sigma-Aldrich com pureza de 99,6%, 99,999% e 99,999%, respectivamente. Os valores de solubilidade na água à $20^\circ C$ e massa molar de cada produto são:

$$\begin{aligned}
 CsBr & \begin{cases} 55g/100ml \\ 212,81g/mol \end{cases} \\
 RbBr & \begin{cases} 98g/100ml \\ 165,37g/mol \end{cases} \\
 PbBr_2 & \begin{cases} 0,973g/100ml \\ 367,01g/mol \end{cases}
 \end{aligned}$$

O $PbBr_2$ é o brometo menos solúvel, utilizado como base para calcular a quantidade mínima de solvente necessária, no caso, dimetilacetamida (DMA). As quantidades dos outros brometos, $CsBr$ e $RbBr$, para as diferentes concentrações, foram calculadas com proporções molares utilizando a seguinte relação:

$$(1-x) CsBr + x RbBr + 1 PbBr_2 = 1 Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3 . \quad (4.1)$$

Os fatores de tolerância de Goldschmidt e o fator do octaedro foram calculados a partir dos valores obtidos na literatura para os raios iônicos de Cs , Rb , Pb , e Br , que apresentados na tabela 4.1, e das equações 2.1 e 2.2. O resultado obtido para estes fatores estão apresentados na Tabela 4.2. O fator de tolerância utilizado por Linaburg *et al.* [20] e o valor calculado por eles para cada concentração de Rb também se encontram na tabela.

Tabela 4.1 – Os raios iônicos (r_i) dos íons Cs^- , Rb^- , Pb^{2-} e Br^+ presentes na estrutura da perovskita $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ expressos em Å[64, 65].

	Cs	Rb	Pb	Br
r_i (Å)	1,88	1,72	1,19	1,96

Tabela 4.2 – Fator de tolerância de Goldschmidt (t_G) $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$, para $x = 0,00$; $x = 0,05$; $x = 0,10$ e $x = 0,30$, fator octaédrico (μ), o novo fator de tolerância proposto por Bartel *et al.*[22] (t_B) e fator de tolerância utilizado por Linaburg *et al.*[20] (t_L). Foram utilizados os raios iônicos dos átomos que estão expressos na Tabela 4.1.

x	0,00	0,05	0,10	0,30
t_G	0,862	0,860	0,858	0,851
μ	0,760			
t_B	4,10	4,12	4,14	4,22
t_L	0,948	0,945	0,938	0,932

Os valores calculados para o fator de tolerância de Goldschmidt 0,862; 0,860; 0,858 e 0,851 indicam que as perovskitas $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$, para $x = 0,00$; $x = 0,05$; $x = 0,10$ e $x = 0,30$, são estáveis na fase ortorrômbica, sendo $0,81 < t_G < 0,91$. O fator octaédrico depende somente dos raios iônicos do Pb e do Br e, por isso é o mesmo para as diferentes concentrações de Rb . De acordo com a Li *et al.* [21], o valor 0,760 obtido para o fator octaédrico está dentro do esperado para perovskitas de haleto estáveis, entre 0,377 e 0,895. Quanto ao novo fator de tolerância proposto por Bartel[22], as perovskitas são definidas como aquelas que atendem à condição $t_B < 4,18$. A partir dos cálculos de t_B obtemos que para os x utilizados neste trabalho, todos os valores satisfazem a condição, exceto o de $x = 0,30$.

Para cada concentração de x , os produtos foram misturados em um béquer juntamente com diferentes quantidades de DMA. Os valores utilizados estão compilados na Tabela 4.3. As soluções foram misturadas com um agitador magnético à temperatura de aproximadamente $80^\circ C$, sempre tampadas com papel alumínio, durante aproximadamente 1 hora, ou até que os solutos estivessem totalmente dissolvidos. A Figura 4.1 mostra as etapas deste processo de crescimento.

Após a solução estar totalmente transparente, em que os sais foram totalmente dissolvidos, o béquer foi colocado em uma estufa à $(78 \pm 1)^\circ C$. Geralmente, os cristais cresceram entre uma semana a um mês. Nos primeiros procedimentos, a quantidade de solvente utilizada foi maior, aumentando o tempo de crescimento. Podemos observar na Figura 4.1(b) e (c) as imagens ópticas da formação dos cristais de $Cs_{0,70}Rb_{0,30}PbBr_3$ dentro do béquer na estufa e os cristais em cima de um substrato, respectivamente. Os cristais precisam ser retirados da solução antes que ela seque completamente, caso contrário forma um outro composto esbranquiçado sobre o cristal. A Figura 4.2 mostra os cristais típicos

Tabela 4.3 – Parâmetros de crescimento para os cristais $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ para diferentes valores de x , sendo eles: proporção de $RbBr:CsBr$ (P), massa dos produtos (m), volume do solvente (v), dimensão do cristal (D), solução secou durante o crescimento ou não (S) e o tempo de crescimento (t).

x	P	m $PbBr_2$ (g)	m $RbBr$ (g)	m $CsBr$ (g)	V (ml)	D (mm^3)	S	t (dias)
0	1:1	0,3000	0,0000	0,1738	160	$2 \times 4 \times 4$	não	20
0,05	1:1	0,40250	0,0097	0,2209	70	$2 \times 4 \times 4$	não	7
0,10	1:1	0,4020	0,0183	0,2082	120	$1 \times 2 \times 2$	não	30
0,30	1:1	0,4000	0,0653	0,1973	310	$2 \times 4 \times 4$	sim	34
0,30	1:1,1	0,3000	0,0446	0,1217	180	$1 \times 2 \times 2$	não	18
0,30	1:1,2	0,3000	0,0486	0,1218	160	$1 \times 1 \times 5$	não	22
0,30	1:1,3	0,6000	0,1054	0,2436	90	$2 \times 4 \times 4$	não	9
0,30	1:1	0,3000	0,0405	0,1218	130	$2 \times 4 \times 4$	não	13

obtidos para cada concentração de rubídio. Podemos observar que eles têm uma coloração alaranjada, morfologia paralelepédica com dimensões, em média, de $2 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$.

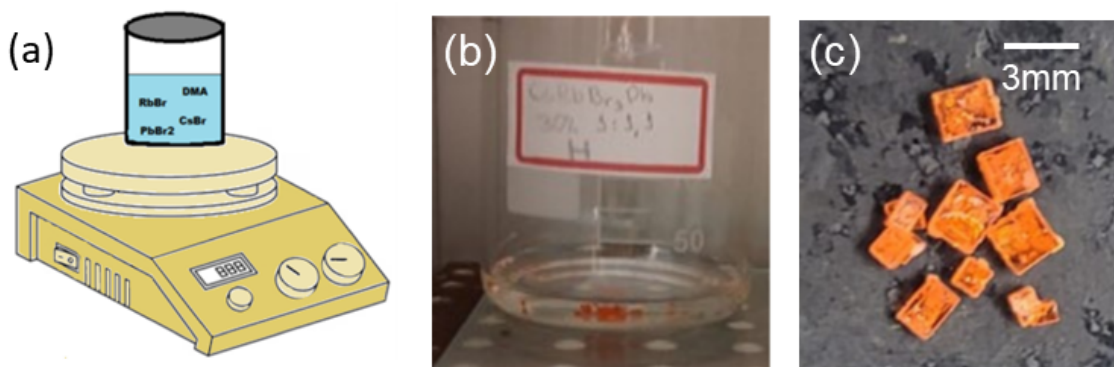


Figura 4.1 – Etapas do crescimento dos cristais perovskitas $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$. (a) Os brometos dissolvidos em DMA em um béquer fechado com papel alumínio e misturados em um agitador magnético aquecido à $\approx 80 \text{ }^\circ\text{C}$. (b) A síntese ocorre em uma estufa à $78 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. (c) Imagem ótica de cristais $Cs_{0,95}Rb_{0,05}PbBr_3$. Imagens de autoria própria.

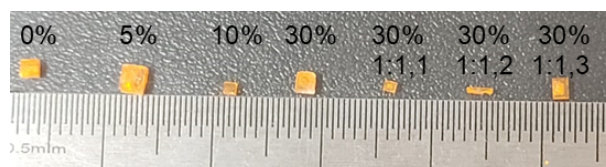


Figura 4.2 – Cristais $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ obtidos para diferentes concentrações de Rb . Imagens de autoria própria.

As primeiras análises semi-quantitativas, realizadas por EDS nas amostras, mostraram que as concentrações de rubídio nos cristais não correspondiam as colocadas na solução. Por isso, realizamos novos crescimentos aumentando a proporção de $RbBr$ em relação a $CsBr$. As proporções 1:1, 1:1,1, 1:1,2 e 1:1,3 dos brometos $CsBr:RbBr$ foram

usadas com a intenção de aumentar a incorporação de átomos de rubídio nos cristais. Um novo crescimento com a proporção 1:1 também foi realizado, a fim que os cristais fossem retirados antes que a solução secasse.

Os cristais com melhor qualidade ótica foram selecionados com o auxílio de uma lupa ótica equipada com dois polarizadores. A Figura 4.3 mostra as imagens óticas dos cristais obtidos com uma lupa entre os polarizadores com ângulos diferentes entre si. Foram escolhidos os cristais com melhor qualidade cristalina, como o cristal destacado por um círculo.

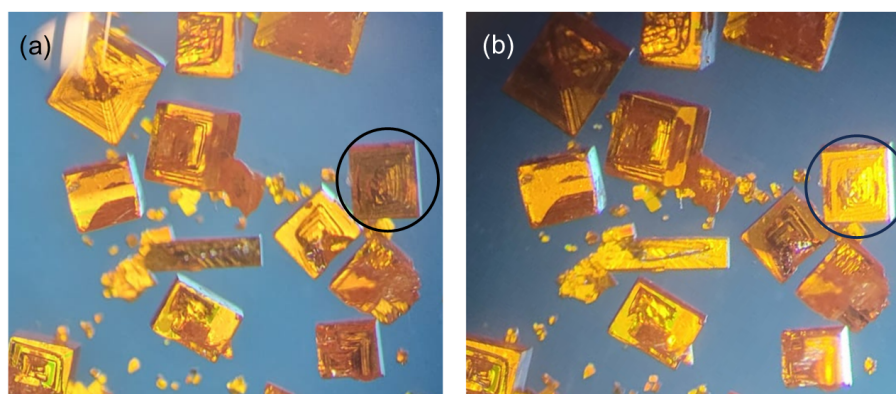


Figura 4.3 – Birefringência da perovskita $Cs_{0,95}Rb_{0,05}PbBr_3$ observada no microscópio óptico com dois polarizadores cruzados. Imagens de autoria própria.

Os cristais também foram observados no microscópio óptico Olympus U-5RE-2 com intuito de procurar superfícies mais limpas e lisas. Algumas imagens óticas, a título de ilustração são mostradas na Figura 4.4 para cada concentração de Rubídio. Após a escolha dos cristais, foi feita uma limpeza da superfície dos mesmos com auxílio de um cotonete e álcool isopropílico.

Os cristais apresentaram uma morfologia em forma de quadrados concentricos um dentro do outro, que é característico de um cristal *hopper*. Em alguns dos cristais foi possível observar que a face que ficou em contato com o becker não apresentou essa mesma condição morfológica, apresentando uma superfície lisa. Isso pode ser observado ao comparar as Figuras 4.4(a) e (b) do cristal $CsPbBr_3$, bem como (h) e (i) do cristal $Cs_{0,7}Rb_{0,3}PbBr_3$.

O primeiro estudo detalhado sobre cristais em formato de *hopper* foi relatado por Papapetrou em 1935 [66]. Durante o crescimento de cristais facetados, os átomos, íons ou moléculas tendem a se fixar nas superfícies de maior energia, resultando em um crescimento desigual e no surgimento de saliências. Se a ponta dessas protuberâncias crescer mais rápido que a base, a forma da interface cristalina pode se alterar, formando um cristal em formato de funil (*hopper*). Caso contrário, a protuberância desaparece, mantendo a forma original do cristal. Diferenças significativas nas taxas de crescimento ou temperaturas

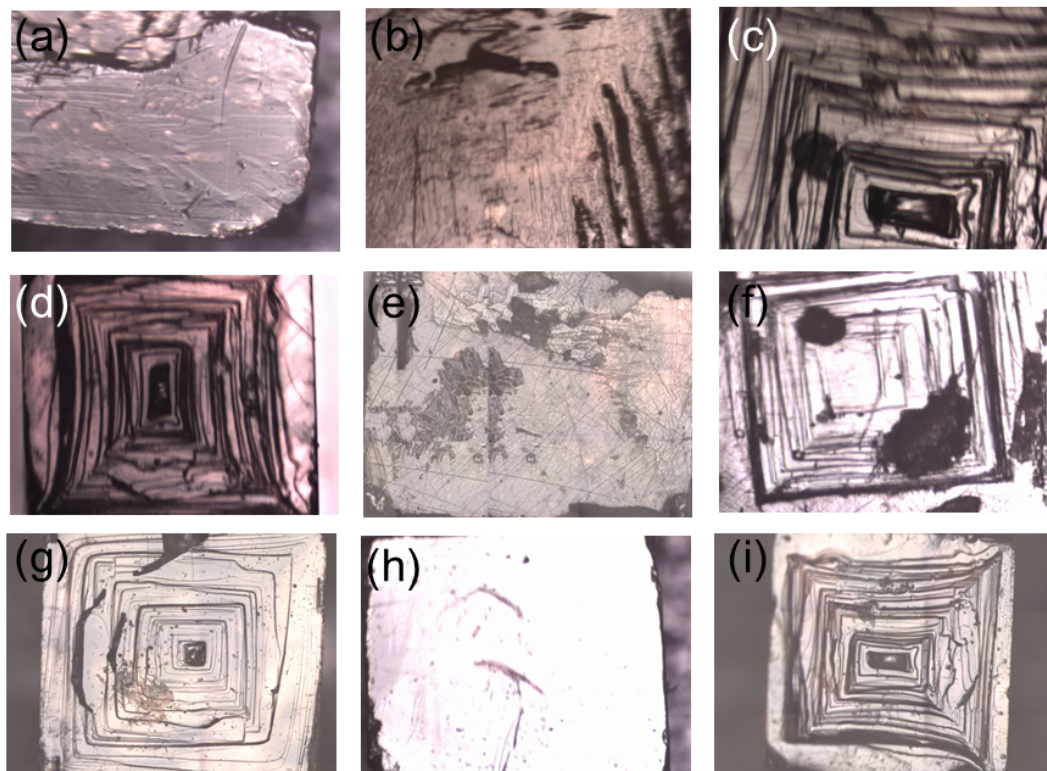


Figura 4.4 – Imagem óptica obtida no microscópio do espectrômetro Olympus U-5RE-2, sendo (a) e (b) $x = 0,00-1:1$; (c) $x = 0,05-1:1$; (d) $x = 0,10-1:1$; (e) $x = 0,30-1:1$; (f) $x = 0,30-1:1,1$; (g) $x = 0,30-1:1,2$; (h) e (i) $x = 0,30-1:1,3$

podem levar ao desenvolvimento de morfologias distintas, como dendríticas ou cristais em forma de funil, como mostra a Figura 4.5 [67].

Desarnaud *et al.* [69] abordam a morfologia dos *hopper crystals*, que é uma característica comum para vários compostos minerais, incluindo bismuto, quartzo, ouro, calcita e halita ($NaCl$). Eles observam que a rapidez do crescimento é possivelmente um fator determinante na formação dessas formas. Sabe-se que as condições de crescimento, como supersaturação, volume e homogeneidade da solução também influenciam a morfologia final [69]. Estas estruturas se formam quando cristais crescem sobrenadando na superfície de uma solução ou fundido, onde a difusão é limitada a uma faixa estreita ao longo da borda do cristal. Este crescimento específico resulta em camadas que cercam a face do cristal, eventualmente criando uma estrutura com poços e terraços em espiral [70].

De modo geral, as propriedades dos materiais cristalinos são profundamente influenciadas pela estrutura dos cristais, e mudanças na morfologia desses cristais podem impactar significativamente suas características. Por exemplo, em comparação com cristais de superfície plana, os cristais com morfologia *hopper* apresentam uma atividade de superfície maior, devido à ampliação de sua área de superfície específica em relação à sua forma original [67].

Um exemplo da estrutura morfológica de um cristal *hopper* está representado

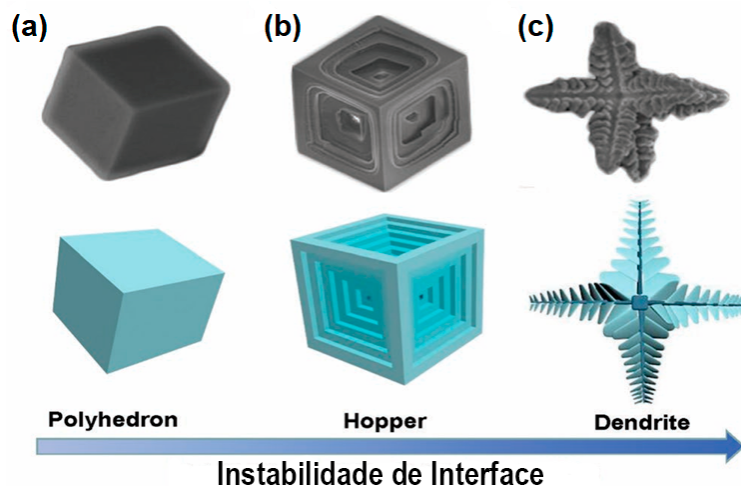


Figura 4.5 – A mudança da morfologia do cristal com o aumento da instabilidade interfacial. A morfologia do cristal poderá ser (a) estrutura de poliedro (b) *hopper crystal* e (c) estrutura dendrítica conforme a instabilidade interfacial aumenta. As figuras na linha superior são as imagens SEM reais do cristal com a morfologia correspondente e as figuras na segunda linha são os esboços geométricos do cristal com a morfologia correspondente [67, 68].

na Figura 4.6(a). Na Figura 4.6(b) é representada a estrutura piramidal de um cristal de $NaCl$ para comparação com as estruturas das perovskitas $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ crescidas neste trabalho por evaporação de solução. A Figura 4.6(c) é uma imagem ótica obtida no microscópio do espectrômetro Raman Witec, que mostra em detalhes essa estrutura. As imagens óticas obtidas na lupa e no microscópio do espectrômetro T64000 estão representadas nas Figuras 4.3 e 4.4 e também mostram a presença de faces com formato de um funil como a de um cristal *hopper*. A velocidade do crescimento destes cristais pelo método de evaporação de solução à temperatura pode ter provocado o crescimento tipo *hopper*.

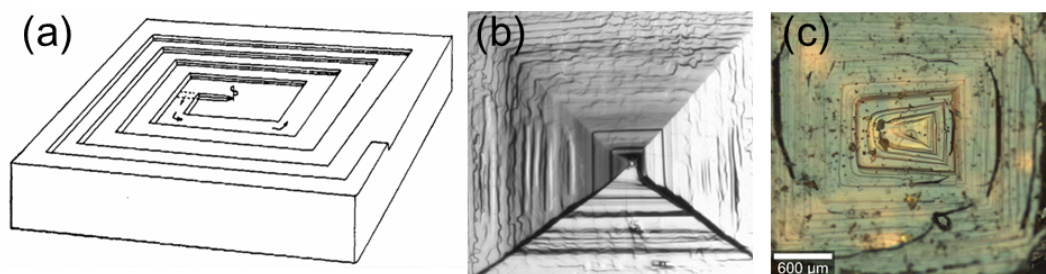


Figura 4.6 – (a) O desenho de um crescimento em formato de *hopper crystal* exemplificado por Amelinckx *et al.*[70]. (b) Estrutura de pirâmide de um cristal de $NaCl$ [69]. (c) Imagem ótica do cristal $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ obtida no microscópio do espectrômetro Witec do LCPNano UFMG.

Estudos mais recentes, como os de Bonadio *et al.*[71] e Zhang *et al.*[72], investigam o crescimento *hopper* para cristais de perovskita $MAPbI_3$, crescidos pelo método

solvotérmico, similar ao utilizado no crescimento dos cristais mistos $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ por evaporação de solução à temperatura fixa. Esses trabalhos indicam que a morfologia *hopper* é resultado de condições de supersaturação extrema, que favorecem a nucleação bidimensional e o crescimento rápido em áreas específicas dos cristais, levando à formação dos degraus característicos [71, 73].

4.2 Análise semi-quantitativa dos cristais

A composição química dos cristais foi investigada por medidas de EDS. Para a realização destas medidas foi necessária uma preparação dos cristais, que foi feita primeiramente limpando uma placa metálica com sabão e água e, em seguida, com acetona. Uma fita de carbono foi afixada na mesma, para, posteriormente, posicionar os cristais. Uma limpeza nos cristais com álcool isopropílico também foi realizada com auxílio de um cotonete, com bastante cuidado para não dissolver a amostra. Essa montagem das amostras está ilustrada na Figura 4.7.

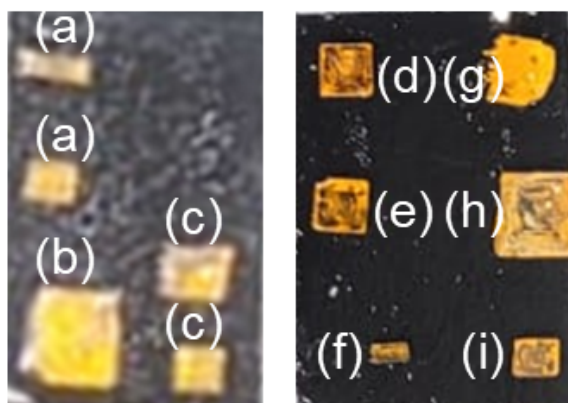


Figura 4.7 – Preparação das amostras de $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ sobre uma fita de carbono. Cada amostra está identificada na imagem sendo em (a) $x = 0,30$ 1:1,3-3, (b) $x = 0,05$, (c) $x = 0,10$, (d) $x = 0,30$ 1:1,3, (e) $x = 0,30$ 1:1,3, (f) $x = 0,30$ 1:1,2, (g) $x = 0$, (h) $x = 0,30$ 1:1 e (i) $x = 0,30$ 1:1,1. Imagens de autoria própria.

Foi utilizado o MEV de bancada TM4000Plus da marca Hitachi do Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais (LCPNano), que trabalha com as tensões de aceleração 5 keV , 10 keV e 15 keV . Este MEV é equipado com os detectores para elétrons retroespalhados e secundários, e um espectrômetro de raios X de energia dispersiva micsF+ x-stream-2, da marca Oxford com software AZtecOne.

Para as análises da composição química do cristal $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$, utilizamos as linhas de emissão para cada átomo que compõe a perovskita, mostradas na Tabela 4.4. A sobreposição das linhas K e das linhas L do Br e do Rb dificultou a determinação semi-quantitativa da concentração do rubídio nos cristais.

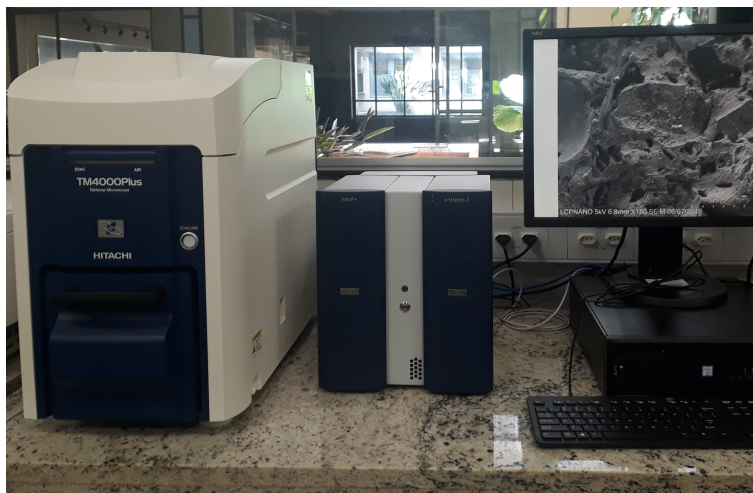


Figura 4.8 – Microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM4000 do LCPNano.

Tabela 4.4 – Energias das linhas de emissão dos átomos Cs , Rb , Pb e Br em keV [74].

Linha	Br (35)	Rb (37)	Cs (55)	Pb (82)
$K\alpha_1$	11,924	13,395	30,972	74,696
$K\alpha_2$	11,877	13,335	30,625	72,804
$K\beta_1$	13,291	14,961	34,986	84,936
$L\alpha_1$	1,480	1,694	4,286	10,551
$L\alpha_2$		1,692	4,272	10,449
$L\beta_1$		1,752	4,619	12,613
$L\beta_1$			4,935	12,622
L			5,280	14,764
$M\alpha$				2,345

Foram realizadas diversas medidas de EDS em pontos diferentes da amostra para averiguar a distribuição do rubídio nos cristais $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$, para $x = 0,00$; $x = 0,05$; $x = 0,10$ e $x = 0,30$. O tempo de aquisição para as amostras foi de 180 s e tensão do feixe de elétrons de 15 keV. A Figura 4.9 mostra um exemplo de espectro obtido em um ponto no TM4000Plus. Foram selecionados 9 espectros de cada amostra para serem apresentados nas Tabelas A.1, A.2, A.3, e A.4 que se encontram no apêndice. A Tabela 4.5 mostra os valores médios obtidos para cada valor de x de Rb e seus respectivos desvios padrões. As imagens de elétrons retroespalhados das respectivas amostras estão na Figura 4.10. A Tabela 4.6 mostra a média dos espectros de ponto realizados para os cristais sintetizados com proporções molares de $CsBr:RbBr$ variadas. A amostra 1:1 apresentada nesta tabela é a amostra que o solvente secou durante o crescimento do cristal. Estas medidas também foram realizadas com 15 keV, mas com um tempo de aquisição menor, de 60 s.

A partir dos valores de x apresentados na Tabela 4.5, pode-se notar que o rubídio incorporou em pequena quantidade em todos os cristais, visto que estes valores medidos são baixos em relação aos valores utilizados na síntese. Os cristais de 5%, 10% e 30%

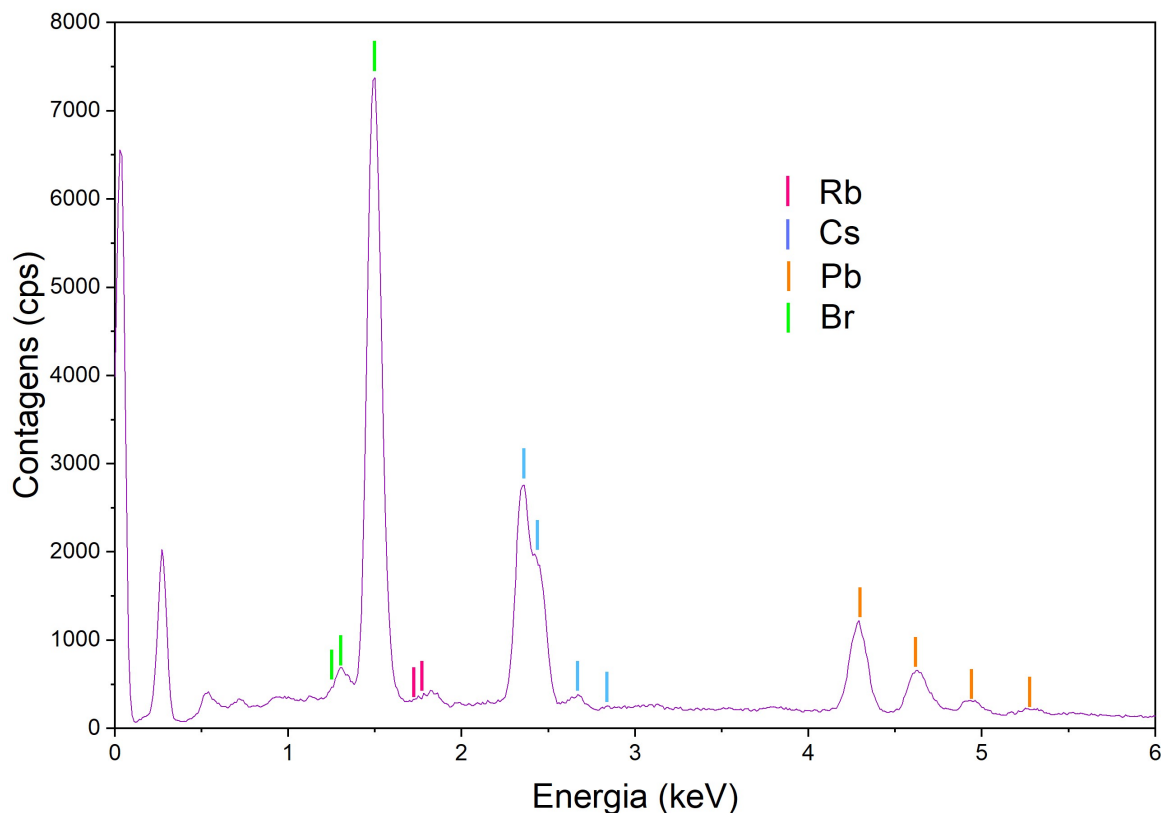


Figura 4.9 – Espectro de ponto do cristal $Cs_{0,7}Rb_{0,3}PbBr_3$ obtido no MEV de bancada TM4000Plus.

Tabela 4.5 – Média e o desvio padrão (DP) dos espectros de EDS realizados na análise semi-quantitativas das porcentagens atômicas normalizadas de Cs , Rb , Pb , Br para amostra $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ para $x = 0,00$; $x = 0,05$; $x = 0,10$ e $x = 0,30$. A tensão utilizada foi de 15 keV , medidos com um tempo de aquisição de 180 s .

	Cs	Pb	Br	Rb	x	% Rb
média	19,22	20,29	60,49	-	-	-
DP	0,52	0,28	0,51	-	-	-
média	19,52	20,26	59,41	0,80	0,0392	3,9
DP	0,34	0,11	0,37	0,26	0,012	-
média	19,29	20,19	60,04	0,48	0,024	2,4
DP	0,20	0,34	0,45	0,58	0,027	-
média	19,51	20,29	59,83	0,36	0,018	1,8
DP	0,20	0,18	0,31	0,15	0,008	-

com a proporção molar de 1:1 apresentaram valores médios de rubídio de 3,9%; 2,4% e 1,8%, respectivamente. A dificuldade de incorporação do rubídio nos cristais mistos $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ com valores mais altos de x também foi observada por Li *et al.* [36], que para um cristal de 10% de Rb conseguiram incorporar somente 0,366%. Eles utilizaram o método de cristalização por temperatura inversa, semelhante ao método utilizado nesse trabalho [36]. Linaburg *et al.* [20] obtiveram valores de rubídio nos cristais correspondentes

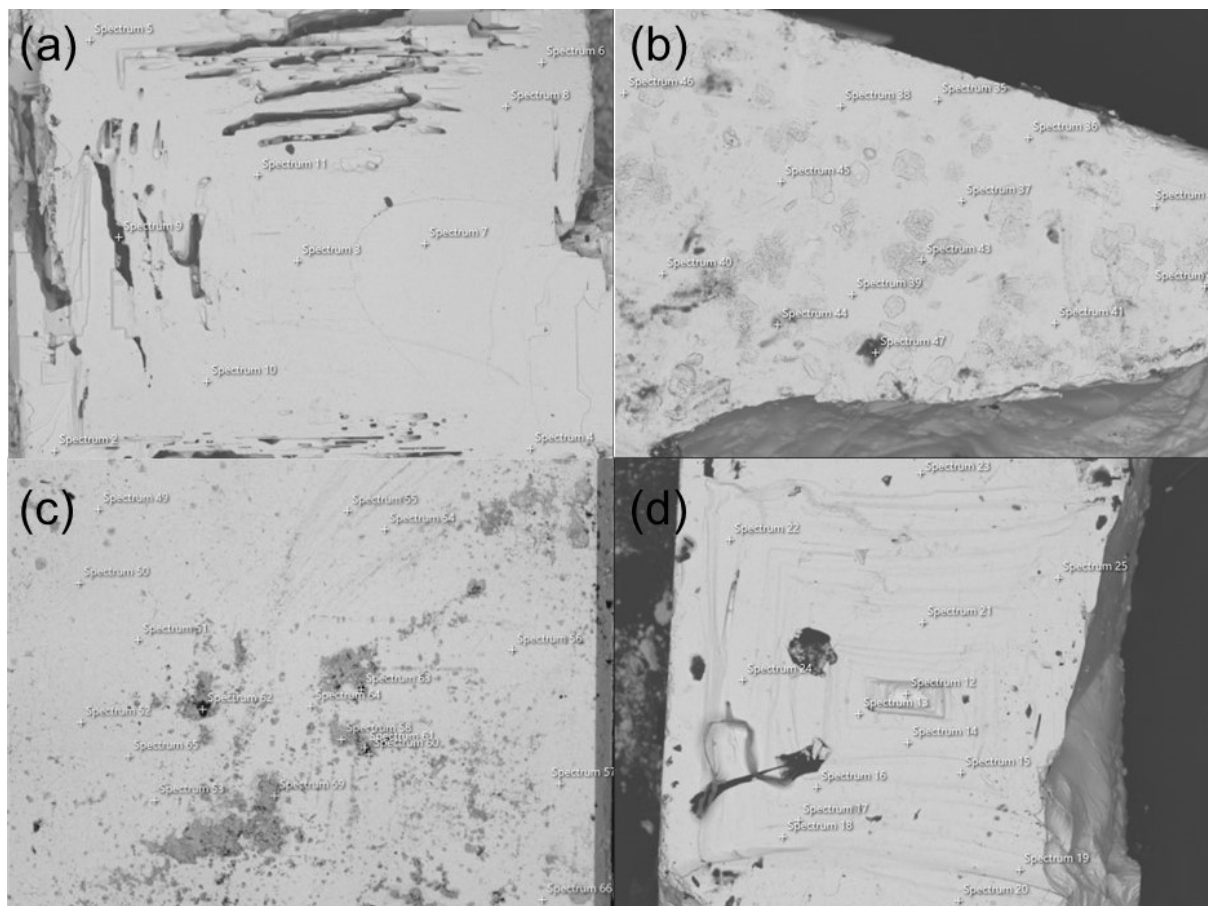


Figura 4.10 – Imagens ópticas de elétrons retroespalhados dos cristais $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$, para (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,05$, (c) $x = 0,10$ e (d) $x = 0,30$.

Tabela 4.6 – Média das porcentagens atômicas de Cs , Rb , Pb , Br , normalizadas, obtidas por uma análise semi-quantitativa, realizadas por espectros de EDS de ponto para amostra $Cs_{0,70}Rb_{0,30}PbBr_3$ com proporções molares de 1:1; 1:1,1; 1:1,2 e 1:1,3 de $CsBr:RbBr$. Foi aplicada uma tensão de 15 keV , com um tempo de aquisição de 60 s . O desvio padrão é representado na tabela por DP.

Proporção	Cs	Pb	Br	Rb	x	DP
1:1	18,97	20,03	59,80	1,20	0,059	0,020
1:1,1	19,07	20,17	60,31	0,44	0,020	0,020
1:1,2	18,32	19,89	60,37	1,05	0,009	0,020
1:1,3	17,45	20,70	61,63	0,23	0,007	0,020

aos valores utilizados na síntese, uma vez que eles cresceram por um método de reação no estado sólido.

O desvio padrão das porcentagens atômicas dos cristais e do valor de x foram calculados e, em geral, o valor obtido para o desvio padrão de Rb foi maior do que o valor de x calculado. Vale ressaltar que o desvio padrão só é alto para o rubídio, quanto ao chumbo, bromo e césio este parâmetro padrão é baixo, indicando que somente o rubídio é distribuído de forma inhomogênea na amostra. O crescimento rápido dos cristais, que

resultou na morfologia *hopper*, pode ter sido um causador desta distribuição do rubídio.

Os resultados obtidos na Tabela 4.6 mostraram que as sínteses com proporções molares maiores do produto $RbBr$ em relação ao $CsBr$ não favoreceram uma maior incorporação de Rb nos cristais. Obtivemos porcentagens diferentes para cada proporção molar, variando de 1,30 a 5,42. Contudo, não foi relevante realizar outras análises nestes cristais, já que não foi observada a maior incorporação de Rb nos mesmos. O resultado obtido para a amostra de 30%, que secou o solvente durante o seu crescimento, foi apresentado nesta mesma tabela e a porcentagem calculada foi maior do que a obtida para a amostra de 30% apresentada na tabela A.4, que foi retirada da solução no tempo correto e passou pelo processo de limpeza. Uma explicação para isso pode estar relacionada com o crescimento de um outro composto em cima do cristal com a secagem total do solvente, tais como, os cristais $RbPbBr_3$ [36, 75]. Outra hipótese é de que o cristal que cresceu sobre o $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ que teve sua solução completamente evaporada foi outra estequiometria da perovskita, como $Cs_{4-x}Rb_xPbBr_6$ e $Cs_{1-x}Rb_xPb_2Br_5$ [76]. No geral, o rubídio pode ter ficado, em maior parte, na solução e, por isso, os outros cristais que não secaram tiveram proporções menores de Rb incorporado.

4.3 Análise cristalográfica dos cristais

As estruturas cristalinas dos cristais foram investigadas através de medidas de Difração de Raios X (XRD) em pó, no Laboratório de Cristalografia da UFMG (LabCri), do Departamento de Física. Foi utilizado o Difratorômetro Panalytical-Empryan II com fonte de radiação de cobre, equipado com um detector em pixel e uma mesa posicionadora de amostras para realizar medidas de reflectometria com ângulos rasantes em filmes finos e sólidos. A Figura 4.11 mostra o equipamento de dois ângulos: (a) lateral e (b) de frente. As medidas foram realizadas em duas configurações, por reflexão e por transmissão. As condições experimentais utilizados estão na Tabela 4.7.

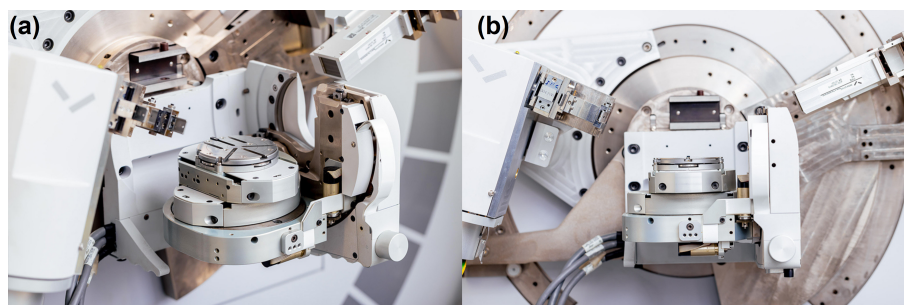


Figura 4.11 – Imagens do difratômetro Panalytical-Empryan II em uma vista (a) lateral e (b) frontal [77].

As Figuras 4.12(a) e (b) apresentam os difratogramas para os cristais $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ nas concentrações de $x = 0$, $x = 0,05$, $x = 0,10$ e $x = 0,30$, obtidas com a proporção

Tabela 4.7 – Parâmetros experimentais das medidas de difração de raios X por reflexão e por transmissão.

	Reflectância	Transmitância
$\lambda k_{\alpha 1}$ (Å)	1,540598	
$\lambda k_{\alpha 2}$ (Å)	1,544426	
Razão da intensidade	0,5	
Tensão (kV)	45	
Corrente (mA)	40	
Intervalo (°)	10,0131-99,9818	10,0131-59,9870
Tempo (s)	285,825	11185,800
Passo (°)	0,0263	

molar 1 : 1 por reflexão e por transmissão respectivamente. Pode-se observar um pequeno deslocamento dos picos identificados, à medida que a concentração de *Rb* aumenta, além de uma variação na intensidade relativa entre estes picos de difração, comportamento que foi observado por Linaburg *et al.* [20] e Li *et al.* [36].

O programa Fullprof foi utilizado para determinar os parâmetros estruturais pelo método de Rietveld [78, 79]. Podemos observar que o difratogramas estão de acordo com a simetria ortorrômbica *Pnma* do ICSD 143617. O arquivo CIF do ICSD 143617 foi obtido do banco de dados da Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). As posições atômicas e os fatores térmicos anisotrópicos foram mantidos constantes, como mostra a Tabela 4.8. Foi utilizada a função Thompson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt com uma função de assimetria de divergência axial para fitar os picos do difratograma. O valor da largura à meia altura (FWHM) destas funções é expressa como uma combinação de uma gaussiana (H_G) e uma lorentziana (H_L) dadas por:

$$H_G = (U + D_{ST}^2) \tan^2\theta + V \tan\theta + W + \frac{I_G}{\cos^2\theta}, \quad (4.2)$$

$$H_L = X \tan\theta + \frac{Y + F(S_Z)}{\cos\theta}. \quad (4.3)$$

Os fatores utilizados para analisar a concordância entre os perfis observados e os calculados foram χ^2 reduzido, fator cristalográfico (F_{RF}) e o fator de Bragg (F_{Bragg}). Eles são definidos respectivamente por:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}^2}{R_{exp}} = S^2, \quad (4.4)$$

$$F_{RF} = 100 \frac{\sum_h |F_{obs,k} - F_{calc,h}|}{\sum_h |F_{obs,h}|}, \quad (4.5)$$

$$F_{Bragg} = 100 \frac{\sum_h |I_{obs,h} - I_{calc,h}|}{\sum_h |I_{obs,h}|}. \quad (4.6)$$

Primeiramente foi realizado o refinamento do difratograma do silício, padrão para obter os parâmetros U, V e W do instrumento. A linha de base foi obtida por uma

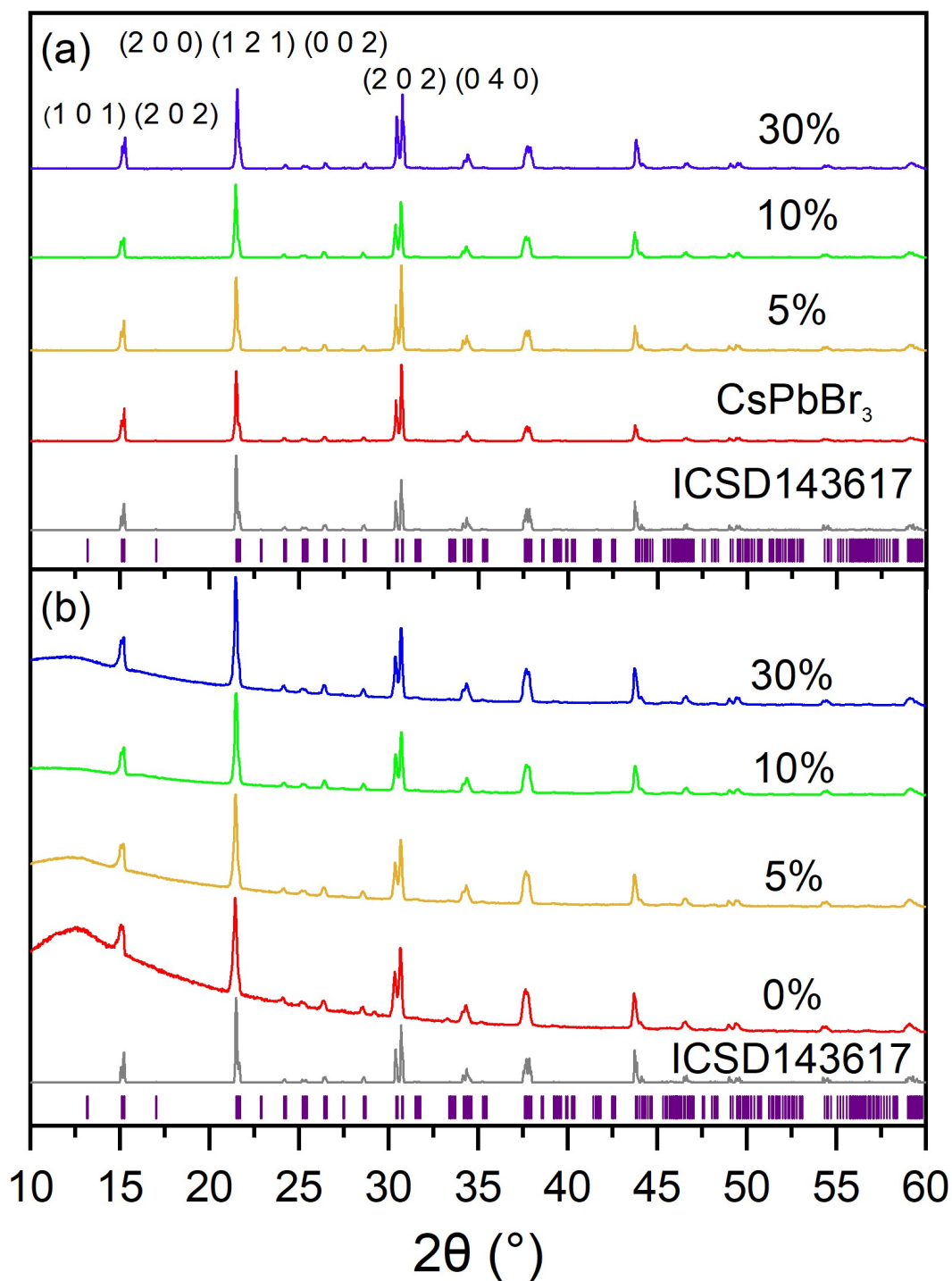


Figura 4.12 – Difratogramas obtidos para os cristais $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ para $x = 0,00; 0,05; 0,10$ e $0,30$ no intervalo de 10° e 60° , (a) por reflexão e (b) por transmissão. Imagens de autoria própria.

interpolação de pontos que variou na quantidade de pontos, entre 90 a 130 para cada amostra. Treze parâmetros foram refinados, tais como: os parâmetros de rede, zero, fator de escala, o parâmetro X e Y da dependência da forma de linha com o ângulo, a ocupação dos átomos Cs e Rb , e três orientações preferenciais nos planos (2 0 0) (0 4 0) e (2 0 2).

Os parâmetros cristalográficos obtidos para as quatro concentrações de rubídio, com as proporções molares 1:1, nas duas configurações, estão na Tabela 4.8. A partir do fator de ocupação para o rubídio obtido no refinamento, é possível inferir que a porcentagem de *Rb* que de fato incorporou nos cristais é mínima. Os parâmetros de rede têm uma pequena variação com o aumento da concentração de rubídio, sendo que *a* e *b* tendem a aumentar e *c* a diminuir, o que distorce ainda mais os octaedros, tornando a estrutura ainda mais ortorrômbica. Essa variação nos parâmetros de rede também condiz com os dados obtidos por Linaburg *et al.*[20] e que estão na Tabela 2.3, mas a variação observada neste trabalho foi bem menor devido a menor quantidade de *Rb* das amostras.

Tabela 4.8 – Parâmetros dos refinamentos estruturais obtidos pelo método de Rietveld dos resultados de difração de Raios X pelos métodos de reflexão e transmissão.

Reflexão				
$x_{inicial}$	0,00	0,05	0,10	0,30
a (Å)	8,2475(5)	8,2485(4)	8,2490(3)	8,2512(4)
b (Å)	11,7453(5)	11,7460(5)	11,7490(4)	11,7504(4)
c (Å)	8,2021(5)	8,2014(4)	8,2000(3)	8,1985(4)
v (Å ³)	794,53(8)	794,61(8)	794,73(5)	795,04(6)
Occ Cs	-	0,492(5)	0,486(0)	0,477(0)
Occ Rb	-	0,008(5)	0,014(0)	0,023(0)
$x_{calculado}$	-	0,019	0,028	0,046
% Rb	-	1,9	2,8	4,6
χ^2 (%)	19,2	8,82	2,24	6,61
<i>RF factor</i> (%)	21	15,57	12	15,3
<i>Bragg factor</i> (%)	28,2	14,14	12,2	21
Transmissão				
$x_{inicial}$	0,00	0,05	0,10	0,30
a (Å)	8, 2450(3)	8, 2451(3)	8, 2459(3)	8, 2470(3)
b (Å)	11, 7436(5)	11, 7447(3)	11, 7440(3)	11, 7451(3)
c (Å)	8, 2006(3)	8, 2007(2)	8, 2002(3)	8, 2000(3)
v (Å ³)	794, 03(5)	794, 14(4)	794, 11(4)	794, 27(4)
Occ Cs	-	0,495(0)	0,492(0)	0,484(0)
Occ Rb	-	0,005(0)	0,008(0)	0,016(0)
$x_{calculado}$	-	0,010	0,016	0,032
% Rb	-	1,0	1,6	3,2
χ^2 (%)	7,95	7,9	18,7	12,5
<i>RF factor</i> (%)	25,9	9,52	9,02	9,92
<i>Bragg factor</i> (%)	21,4	11,7	20,9	18

As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam os difratogramas do $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ para $x = 0$; 0,05; 0,10 e 0,30 tratados pelo método de Rietveld. É possível observar que apesar de realizar o refinamento considerando a orientação preferencial para os planos (2 0 0), (0 4 0) e (2 0 0) não foi possível realizar um ajuste de boa qualidade do difratograma. Com o objetivo de evitar as orientações preferências, realizamos as medidas de difração por

transmissão, mostrada na Figura 4.12(b).

Para as medidas de difração de raios X por transmissão, o pó de cada amostra foi colocado no porta amostras coberto uma película de poliéster chamada Mylar. Essas medidas têm como consequência imediata uma grande absorção, que reduz as intensidades difratadas e gera o efeito do feixe direto em ângulos abaixo de 40° . As Figuras 4.15 e 4.16 mostra os difratogramas que tiveram as orientações preferenciais eliminadas, de modo que não foi necessário refiná-las.

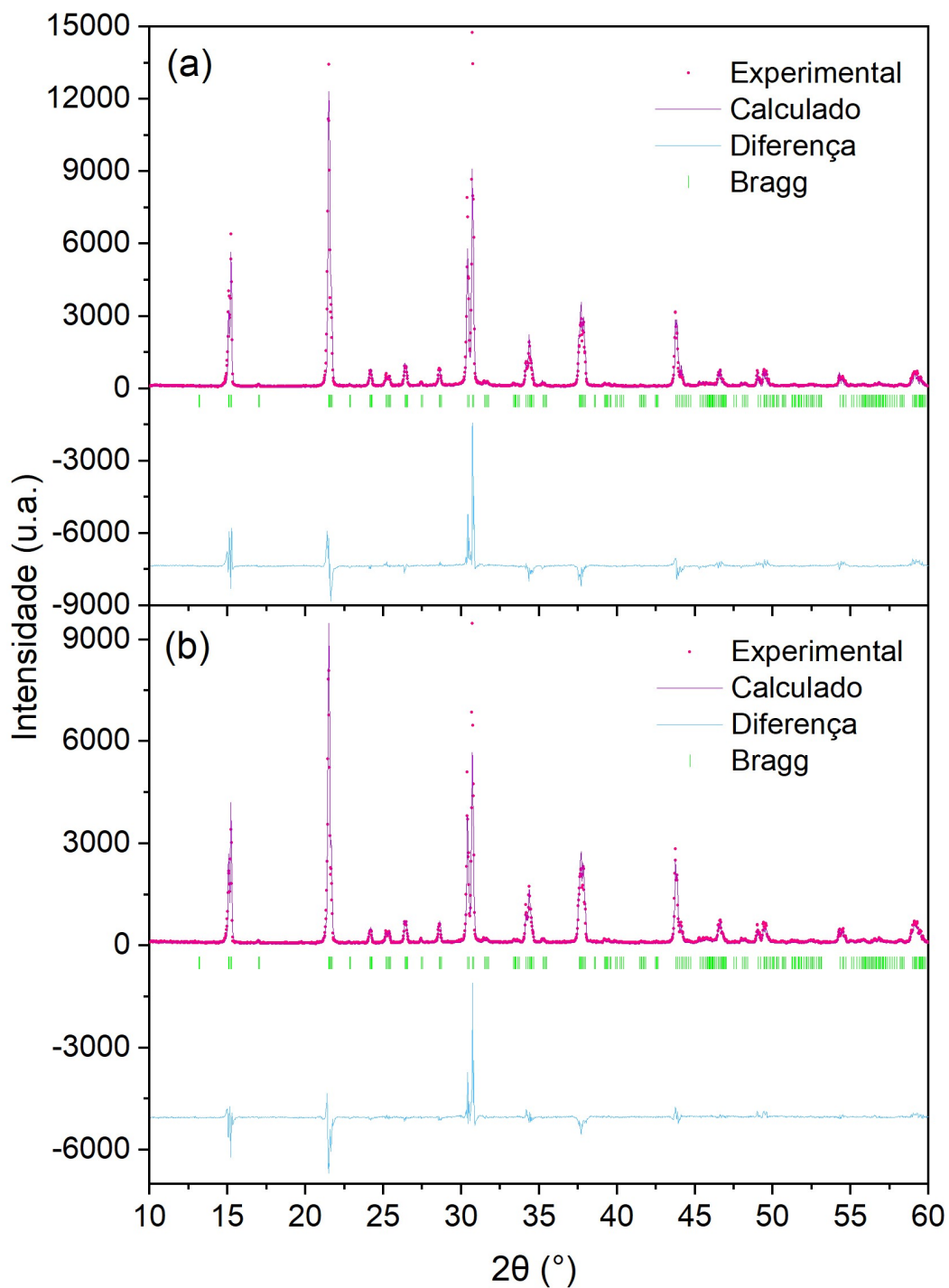


Figura 4.13 – Difratoogramas de Raios X obtidos por reflexão para as amostras de (a) 0% e (b) 5% tratados no programa Fullprof.

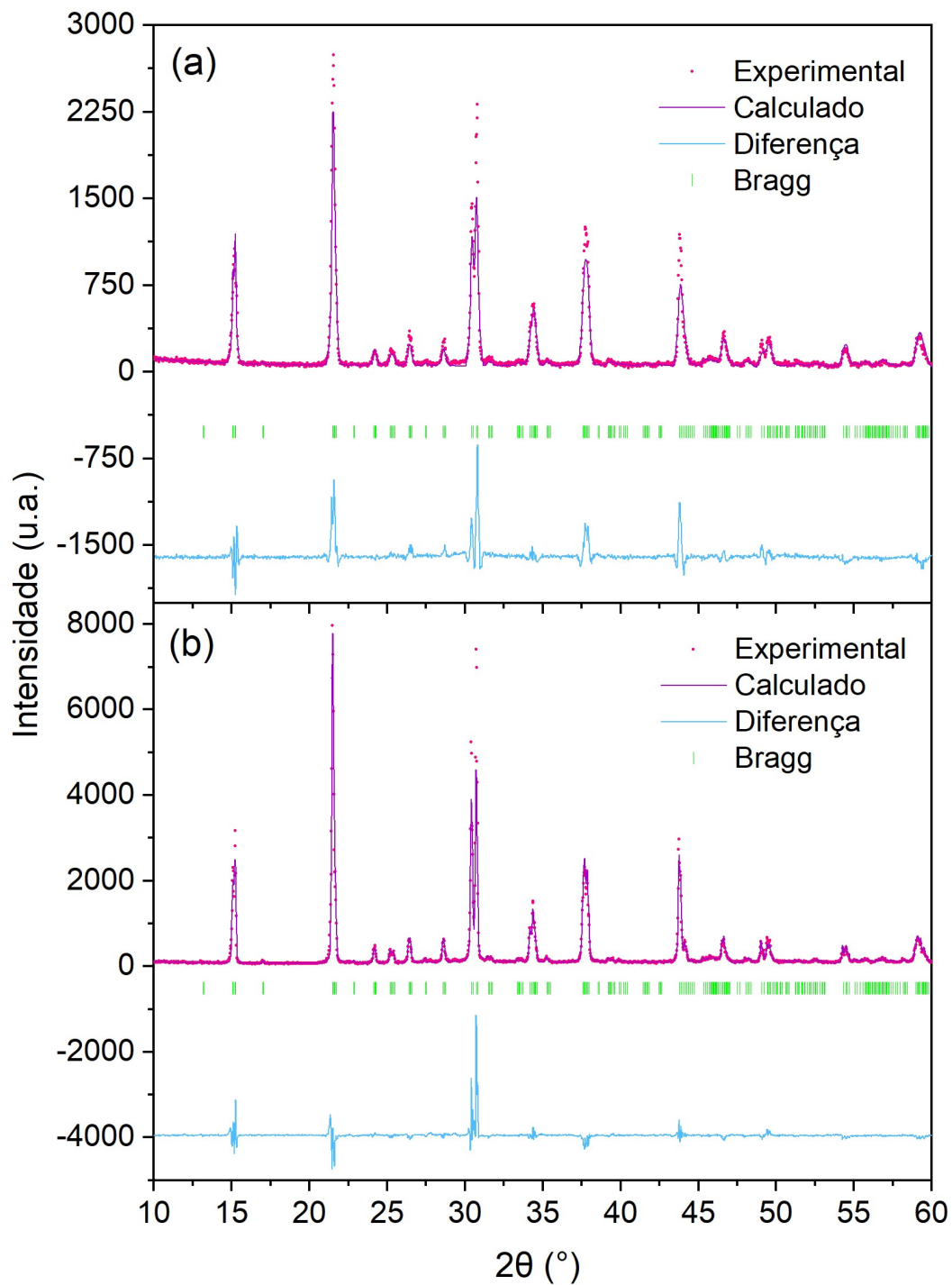


Figura 4.14 – Difratoigramas de Raios X obtidos por reflexão para as amostras de (a) 10% e (b) 30% tratados no programa Fullprof.

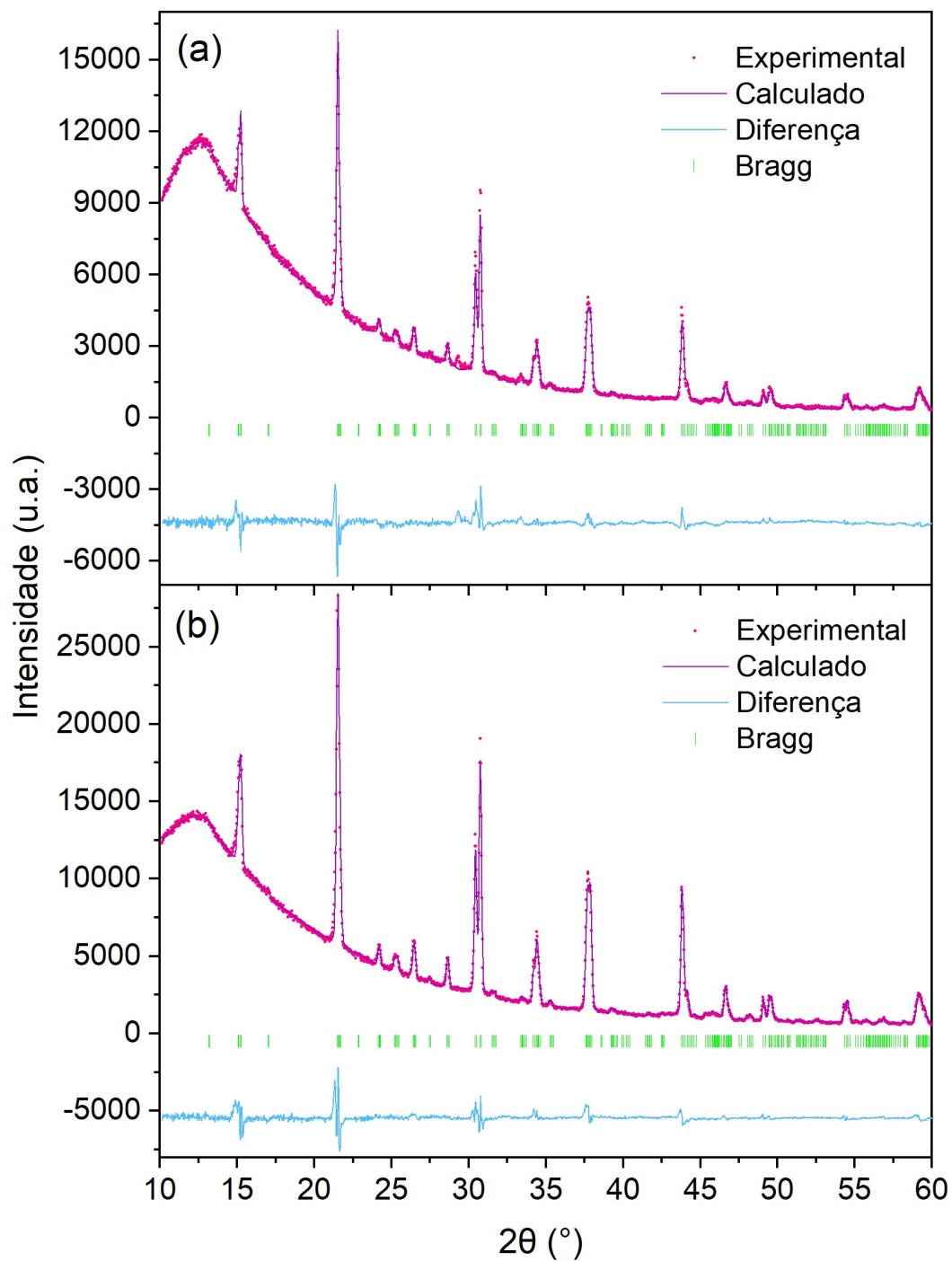


Figura 4.15 – Difractogramas de Raios X obtidos por transmissão para as amostras de (a) 0% e (b) 5% tratados no programa Fullprof.

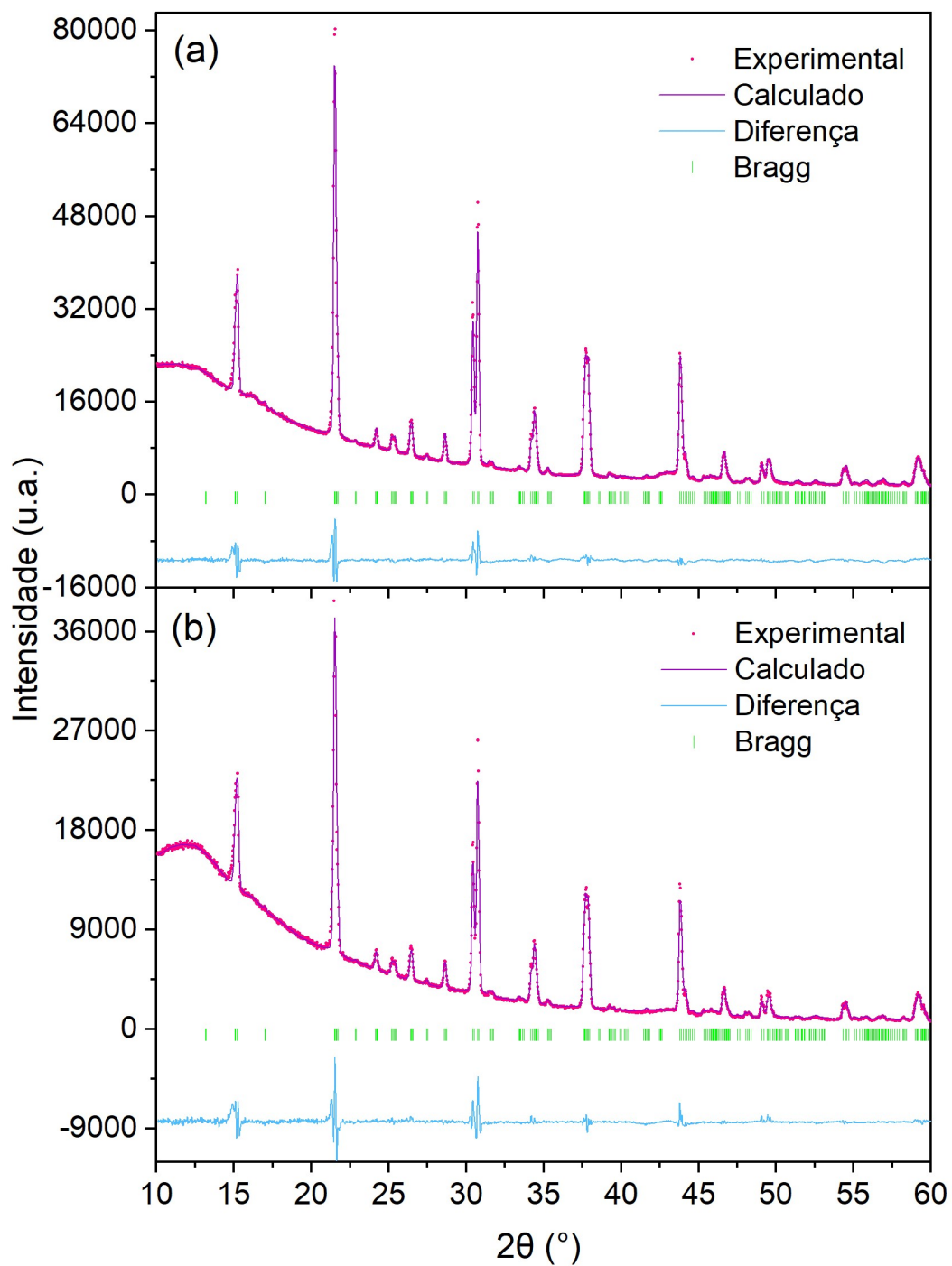


Figura 4.16 – Difratogramas de Raios X obtidos por transmissão para as amostras de (a) 10% e (b) 30% tratados no programa Fullprof.

A partir das medidas de difração de raios X realizadas por transmissão, o experimento elimina boa parte da orientação preferencial do cristal o que diminui a diferença do difratograma experimental com o difratograma calculado, permitindo um refinamento melhor. Ao comparar as medidas de transmissão e reflexão também é possível perceber a mudança que a diminuição das orientações preferenciais causa na diferença das intensidades relativas entre os picos. Os parâmetros cristalográficos obtidos para os refinamentos nas duas configurações do experimento estão mostrados na Tabela 4.8. Novamente, é observado o aumento dos parâmetros a e b , enquanto o parâmetro c diminui, assim como esperado de acordo com Linaburg *et al.*[20] e Li *et al.*[36].

A Figura 4.17 mostra a estrutura cristalina para o cristal $CsPbBr_3$ para os três planos cristalográficos ac , ab e bc . Como as posições atômicas não foram refinadas, os cristais mistos $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ apresentam a mesma estrutura.

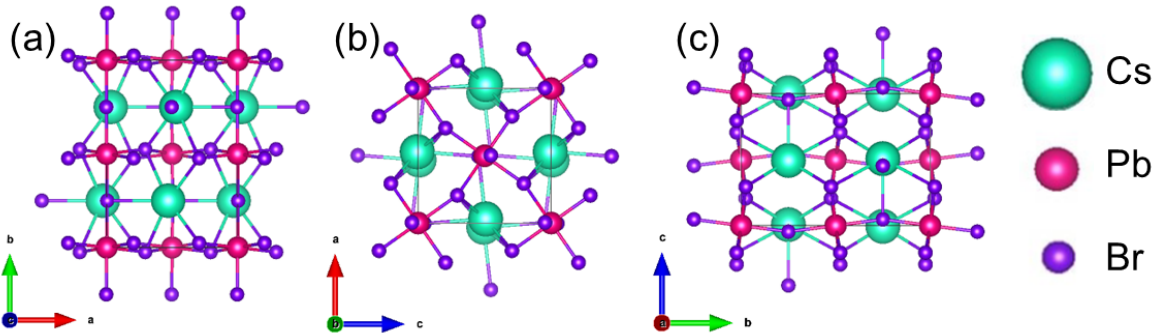


Figura 4.17 – Estrutura da Perovskita $CsPbBr_3$ à temperatura ambiente obtida no software Vesta. (a) Plano ab , (b) plano ac e (c) plano bc .

4.4 Fotoluminescência

As medidas de Fotoluminescência (PL) foram realizadas para verificar se a troca de átomos de césio por rubídio influencia a emissão de fotoluminescência dos cristais mistos $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$. Utilizamos o espectrômetro Raman LABRAM da empresa Horiba, com a energia de excitação 457 nm ($2,71\text{ eV}$) do laser Ar/Kr da Coherent. A potência utilizada foi de $1\ \mu W$ com um tempo de aquisição de 60 s . Os espectros de fotoluminescência estão mostrados na Figura 4.18.

A Tabela 4.9 mostra o comprimento de onda em que acontece a emissão de PL para 6 pontos distintos adquiridos para cada cristal $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$, em que $x = 0,00$; $x = 0,05$; $x = 0,10$ e $x = 0,30$. O cristal puro mostra um pico de emissão no comprimento de onda a $\approx 526,42\text{ nm}$ ($2,35\text{ eV}$), o que condiz com os valores observados por outros trabalhos na literatura [80, 25]. Já os cristais mistos mostram os picos de emissão com valores diferentes em pontos variados da superfície das amostras, indicando uma inhomogeneidade na amostra. O cristal de 30% apresenta uma maior variação dos valores ele mostra, por exemplo, duas

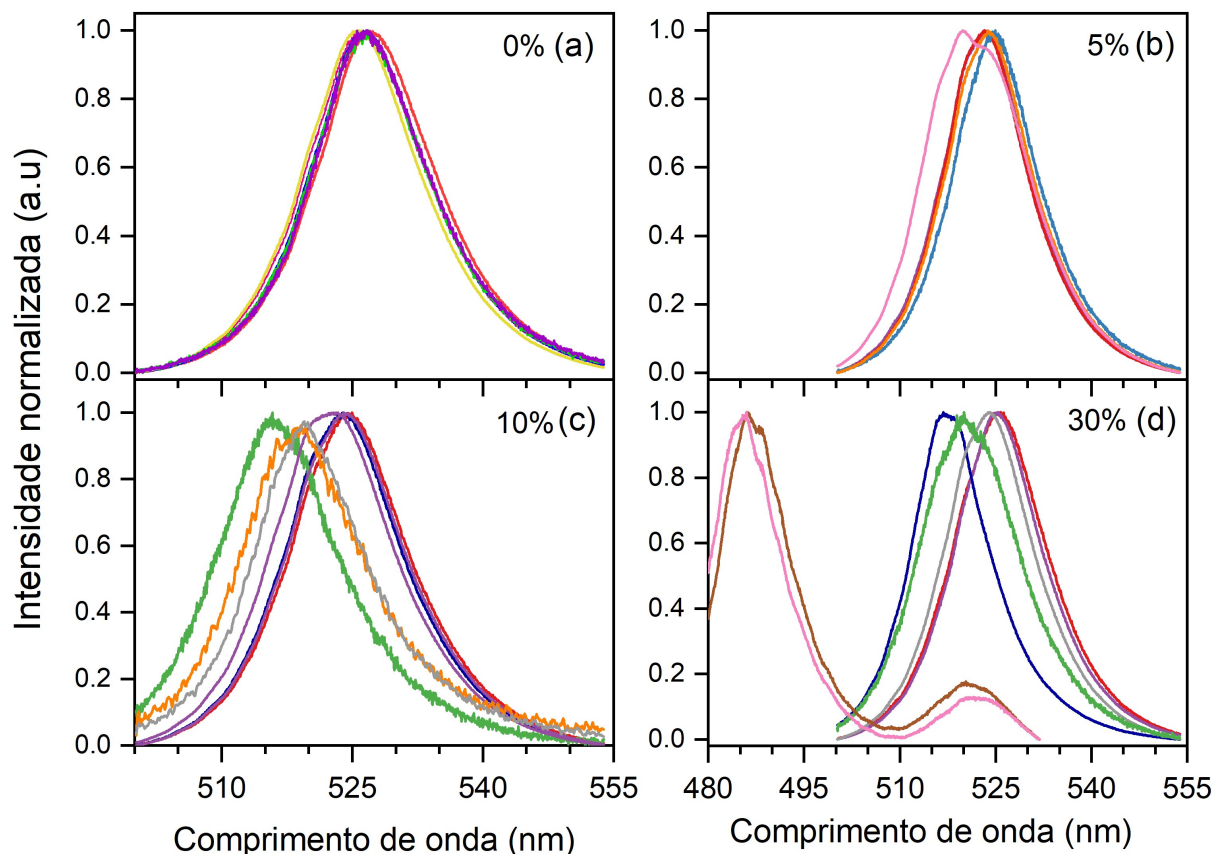


Figura 4.18 – Espectros de fotoluminescência para as amostras de (a) 0% (b) 5%, (c) 10% e (d) 30%. Imagens de autoria própria.

medidas de PL com dois picos principais bem distintos, localizados em torno de 480 nm e de 525 nm .

Tabela 4.9 – Picos de emissão de fotoluminescência para 6 pontos distintos em cada cristal de $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$, em que $x = 0,00$; $x = 0,05$; $x = 0,10$ e $x = 0,30$.

x	1 (nm)	2 (nm)	3 (nm)	4 (nm)	5 (nm)	6 (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
0,00	527,00	526,00	526,5	527,0	525,7	526,3	1,3
0,05	524,4	524,8	523,9	522,0	519,5	520,0	5,3
0,10	515,9	524,6	519,7	524,0	522,0	520,6	8,7
0,30	520,0	517,6	524,0	525,6	485,0 e 522,0	486,0 e 520,6	40,3

A distribuição inhomogênea do rubídio no cristal *hopper* da perovskita $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ é fortemente evidenciada na Figura 4.18(d) para o cristal de 30%. Acreditamos que a presença de dois picos em uma medida de ponto é um indício da inhomogeneidade da distribuição de rubídio no cristal. De acordo com o trabalho de Xiao *et al.*[34], foi observado um pico de PL em $\approx 480\text{ nm}$ para os nanocristais de $Rb_{0,6}Cs_{0,4}PbBr_3$, como mostra a Figura 2.13. Considerando que um dos picos obtidos neste trabalho na Figura 4.18(d) foi medido em $\approx 480\text{ nm}$, podemos inferir que este ponto em específico deveria conter $\approx 60\%$ de *Rb*.

5 Conclusões e perspectivas

Nesse trabalho, foram sintetizados microcristais de $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ pelo método de evaporação de solução à temperatura fixa com diferentes concentrações de rubídio sendo $x = 0,00$, $x = 0,05$, $x = 0,10$ e $x = 0,30\%$. A caracterização semi-quantitativa das amostras foi realizada por meio de Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia, que revelou quantidades muito baixas de Rb em comparação com a concentração utilizada no crescimento. Observamos dificuldades na incorporação de Rb na estrutura da perovskita pelo método de crescimento utilizado. Realizamos sínteses com o aumento da proporção de $RbBr$ para $CsBr$, mas isso não corroborou para a incorporação do Rb na estrutura da perovskita mista $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$.

As medidas de EDS apresentaram um desvio padrão relativamente alto para as concentrações de Rb medidas, isto pode ser atribuído à inhomogeneidade do crescimento pelo método de evaporação de solução, que resultou na formação de *hopper crystals*. O crescimento desigual nas bordas e no centro dos cristais levou a variações nas concentrações de Rb , conseqüentemente formando cristais heterogêneos.

As medidas de Difração de Raios X no pó da perovskita $CsPbBr_3$ confirmaram a estrutura cristalina $Pmna$ ortorrômbica à temperatura ambiente. Essa estrutura se manteve nas diferentes amostras de $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ devido a pequena quantidade de Rb que entrou no cristal. Nas medidas de reflexão foi observada uma preferência de orientação do cristal, principalmente, nos planos $(2\ 0\ 0)$, $(0\ 4\ 0)$ e $(0\ 0\ 2)$. A análise dos parâmetros cristalográficos, obtidos pelo Método de Rietveld, mostrou um leve aumento nos parâmetros "a" e "b" e uma diminuição no parâmetro "c", indicando uma leve redução na simetria da estrutura. A ocupação dos átomos de Rb e Cs foi refinada, possibilitando confirmar que a quantidade de rubídio na amostra era bem baixa, diferente da quantidade utilizada no crescimento. Não foram observadas diferenças de intensidade nos picos de Bragg como observado por Linaburg *et al.*[20], o que pode ser atribuído à baixa concentração de Rb nos cristais sintetizados. Para uma melhor resolução e assim um melhor ajuste das curvas seria adequado realizar medidas com luz síncrotron e com um passo menor.

A espectroscopia de fotoluminescência revelou que o cristal puro apresenta um pico de fotoluminescência em $527\ nm$ e essa medida foi constante. Com a adição de Rb , foi observado um deslocamento para o azul em alguns pontos da amostra, o que pode ser atribuído à heterogeneidade da distribuição de Rb na amostra. A presença de dois picos em algumas medições sugere uma concentração local de Rb em torno de 60% , corroborando com a hipótese de um cristal heterogêneo. Apesar das tentativas de observar a presença destes dois picos em mapas de fotoluminescência, a distribuição local do Rb dificultou a

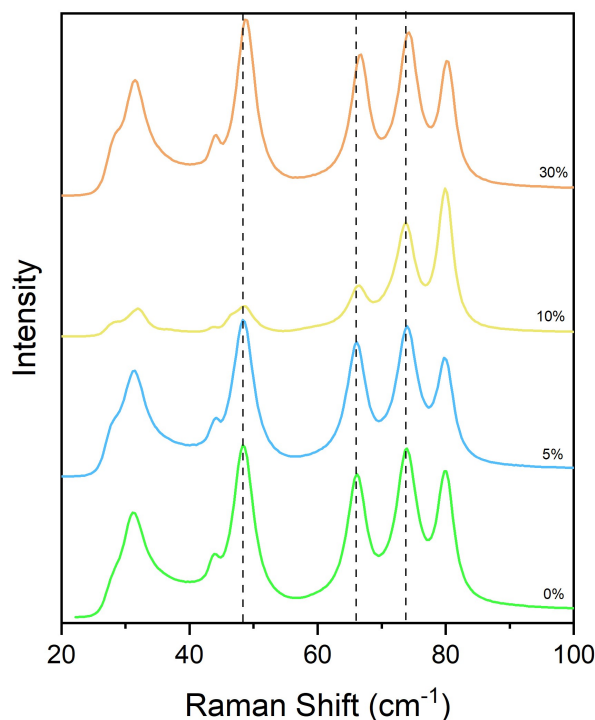


Figura 5.1 – Espectros de Raman para cristais perovskita $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ para $x = 0,00$, $x = 0,05$; $x = 0,10$ e $x = 0,30$.

obtenção de resultados claros. Uma perspectiva futura seria realizar novas medições em áreas menores e com uma maior densidade de pontos para uma análise mais detalhada. Outra análise que pode ser realizada é a espectroscopia de fotoluminescência em função da temperatura.

Durante o estudo, também foram realizadas medições por espectroscopia Raman como podemos observar na Figura 5.1. Elas revelam um pequeno deslocamento em três picos, na faixa de 2 cm^{-1} , o que está dentro do limite de precisão do espectrômetro. Essa pequena variação nos espectros de Raman se devem à baixa quantidade de Rb incorporado. Um outro trabalho poderia ser realizado ao conseguir amostras da perovskita $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$ com maiores concentrações de Rb .

Para obter uma maior porcentagem de rubídio na estrutura cristalina e avaliar mudanças significativas nas propriedades do cristal com a substituição de Cs por Rb , seria necessário utilizar outros métodos de síntese. Métodos como o de Bridgman ou a deposição de vapor antissolvente poderiam potencialmente permitir uma maior incorporação de Rb , possibilitando análises ópticas mais detalhadas. Dessa forma concluímos que de fato o rubídio não se incorpora facilmente na rede cristalina do $Cs_{1-x}Rb_xPbBr_3$, usando o método de evaporação de solução. A utilização de areia para controlar a temperatura do béquer durante o crescimento no forno também poderia ser um teste para que o crescimento fosse mais uniforme, visto que a estufa utilizada tem um gradiente de temperatura que não é bom para a síntese.

Para complementar o trabalho, seria possível confirmar a quantidade total de Rb na amostra com a utilização da Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). Esta técnica, que utiliza amostras líquidas introduzidas em um plasma altamente quente, excita os átomos para emitir fótons de luz com comprimentos de onda específicos, permitindo a determinação precisa da composição elementar. Também seria possível realizar medidas na solução que restou do crescimento e obter a quantidade que incorporou no cristal por subtração.

Referências

- [1] C. Julien Chen. *Physics of Solar Energy*. John Wiley and Sons, 2011.
- [2] Lei Meng, Jingbi You, and Yang Yang. *Addressing the stability issue of perovskite solar cells for commercial applications*. *Nature Communications*, 9:5265, 2018.
- [3] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. *Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells*. *Journal of American Chemistry Society*, 131:6050–6051, 2009.
- [4] Zhaoning Song, Chad McElvany, Adam Phillips, Ilke Celik, Patrick Krantz, Suneth Waththage, Geethika Liyanage, Defne Apulb, and Michael Heben. *A techno-economic analysis of perovskite solar module manufacturing with low-cost materials and techniques*. *Energy Environmental Science*, 10:1297–1305, 2017.
- [5] Giulia Grancini, Cristina Roldan-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X.Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Graetzel, and Mohammad Khaja Nazeeruddin. *One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering*. *Nature Communications*, 8:15684, 2017.
- [6] NREL Transforming Energy. *Best Research-Cell Efficiency Chart NREL Transforming Energy*. URL <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [7] Ellen Raphael, Mariana Nascimento Silva, Rodrigo Szostak, Marco Antônio Schiavon, and Ana Flávia Nogueira. *Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente*. *Química Nova*, 41:61–74, 2018.
- [8] Lotte Clinckemalie, Donato Valli, Maarten Roeffaer, Johan Hofkens, Bapi Pradhan, and Elke Debroye. *Challenges and Opportunities for CsPbBr₃ Perovskites in Low- and High-Energy Radiation Detection*. *ACS Energy Letter*, 6:1290-1314, 2021.
- [9] Eugene Katz. *Perovskite: Name Puzzle and German-Russian Odyssey of Discovery*. *Helvetica Chimica Acta*, 103:e2000061, 2020.
- [10] Gustav Rose. *Beschreibung einiger neuen Mineralien des Urals*. *Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie*, 124:551–573, 1839.
- [11] Wiley Dunlap-Shohl, Yuanyuan Zhou, Padture, Nitin Padture, and David Mitzi. *Synthetic Approaches for Halide Perovskite Thin Films*. *Chemical Reviews*, 119: 3193-3295, 2018.

- [12] Quinten Akkerman and Liberato Manna. *What Defines a Halide Perovskite?* *ACS Energy Letter*, 5:604-610, 2020.
- [13] Jiaoxian Yu, Guangxia Liu, Chengmin Chen, Yan Li, Meirong Xu, Tailin Wang, Gang Zhaoe, and Lei Zhang. *Perovskite CsPbBr₃ crystals: growth and applications*. *Journal of Materials Chemistry C*, 8:6326–6341, 2020.
- [14] Yuanyuan Zhou and Yixin Zhao. *Chemical stability and instability of inorganic halide perovskites*. *Energy Environmental Science*, 12:1495–1511, 2019.
- [15] Anthony Phillips. *Further adventures of the perovskite family*. *IUCrJ*, 9:533–535, 2022.
- [16] Yunae Cho, Hye Ri Jungbanda, and William Jo. *Halide perovskite single crystals: growth, characterization, and stability for optoelectronic applications*. *Nanoscale*, 14: 9248–9277, 2022.
- [17] Rasidul Islama, Kong Liua, Zhijie Wanga, Soyaeb Hasanc, Yulin Wua, Shengchun Qua, and Zhanguo Wanga. *Strain-induced electronic and optical properties of inorganic lead halide perovskites APbBr₃ (A=Rb and Cs)*. *Materials Today Communications*, 31:103305, 2022.
- [18] Von Goldschmidt. *Die Gesetze der Krystallochemie*. *Die Naturwissenschaften*, 14: 477–485, 1926.
- [19] Toyoto Sato, Shigeyuki Takagi, Stefano Deledda, Bjørn C Hauback, and Shin-ichi. *Extending the applicability of the Goldschmidt tolerance factor to arbitrary ionic compounds*. *Orimo Scientific Reports*, 6:23592, 2016.
- [20] Matthew Linaburg, Eric McClure, Jackson Majher, and Patrick Woodward. *Cs_{1-x}Rb_xPbCl₃ and Cs_{1-x}Rb_xPbBr₃ Solid Solutions: Understanding Octahedral Tilting in Lead Halide Perovskites*. *Chemistry of Materials*, 29:3507-3514, 2017.
- [21] Chonghea Li, Xionggang Lu, Weizhong Ding, Liming Feng, Yonghui Gao, and Ziming Guo. *Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites*. *Acta Crystallographica*, 64:702–707, 2008.
- [22] Christopher Bartel, Christopher Sutton, Bryan Goldsmith, Runhai Ouyang, Charles Musgrave, Luca Ghiringhelli, and Matthias Scheffler. *New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides*. *Science Advances*, 5:eaav0693, 2019.
- [23] Yevgeny Rakita, Nir Kedem, Satyajit Gupta, Aditya Sadhanala, Vyacheslav Kalchenko, Marcus Bohm, Michael Kulbak, Richard Friend, David Cahen, and Gary Hodes. *Low-Temperature Solution-Grown CsPbBr₃ Single Crystals and Their Characterization*. *Crystal Growth and Design*, 16:5717-572, 2016.

- [24] Peng Zhang, Guodong Zhang, Lin Liu, Dianxing Ju, Longzhen Zhang, Kui Cheng, and Xutang Tao. Anisotropic optoelectronic properties of melt-grown bulk CsPbBr_3 single crystal. *Journal of Physics Chemistry Letters*, 9:5040–5046, 2018.
- [25] Youwen Yuan, Mingming Chen, Shuaiheng Yang, Xuemin Shen, Yuan Liu, and Dawei Cao. Exciton recombination mechanisms in solution grown single crystalline CsPbBr_3 perovskite. *Journal of Luminescence*, 226:117471, 2020.
- [26] Liyun Zhao, Yan Gao, Man Su, Qiuyu Shang, Zhen Liu, Qi Li, Qi Wei, Meili Li, Lei Fu, Yangguang Zhong, Jia Shi, Jie Chen, Yue Zhao, Xiaohui Qiu, Xinfeng Liu, Ning Tang, Guichuan Xing, Xina Wang, Bo Shen, and Qing Zhang. Vapor-phase incommensurate heteroepitaxy of oriented single-crystal CsPbBr_3 on gan: toward integrated optoelectronic applications. *ACS Nano*, 13:10085–10094, 2019.
- [27] Wei-Qiang Liao, Yi Zhang, Chun-Li Hu, Jiang-Gao Mao, Heng-Yun Ye, Peng-Fei Li, Songping D. Huang, and Ren-Gen Xiong. A lead-halide perovskite molecular ferroelectric semiconductor. *Nature*, 6:7338, 2015.
- [28] S. Hirotsu, J. Harada, M Iizumi, and K. Gesi. Structural Phase Transition CsPbBr_3 . *Journal of the Physical society of Japan*, 37:1393–1398, 1974.
- [29] Makoto Sakata, Takashi Nishiwaki, and Jimpei Harada. Neutron diffraction study of the structure of cubic CsPbBr_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 47:232–233, 1979.
- [30] Patrick Cottingham and Richard Brutchey. depressed phase transitions and thermally persistent local distortions in CsPbBr_3 quantum dots. *Chemistry of Materials*, 30: 6711–6716, 2018.
- [31] Marek Szafranski, Andrzej Katrusiak, and Kenny Stahl. Time-dependent transformation routes of perovskites CsPbBr_3 and CsPbCl_3 under high pressure. *Journal of Material Chemistry A*, 9:10769–10779, 2021.
- [32] Wenna Du, Shuai Zhang, Zhiyong Wu, Qiuyu Shang, Yang Mi, Jie Chen, Chaochao Qin, Xiaohui Qiu, Qing Zhang, and Xinfeng Liu. Unveiling lasing mechanism in CsPbBr_3 microsphere cavities. *Nanoscale*, 11:3145–3153, 2019.
- [33] Carlos Lopez, Carmen Abia, María Alvarez-Galvan, Bo-Kyung Hong, M. Victoria Martínez-Huerta, Federico Serrano-Sanchez, Felix Carrascoso, Andrés Castellanos-Gómez, Maria Teresa Fernandez-Díaz, and Jose Alonso. Crystal Structure Features of CsPbBr_3 Perovskite Prepared by Mechanochemical Synthesis. *ACS Omega*, 5: 5931-5938, 2020.

- [34] Jia-Wen Xiao, Yuan Liang, Siyu Zhang, Yizhou Zhao, Yujing Li, and Qi Chen. *Stabilizing RbPbBr₃ Perovskite Nanocrystals through Cs⁺ Substitution*. *Chemistry Europe Journal*, 25:2597–260, 2019.
- [35] Lu Chen, Qi Kang, Zhe Li, Bin Zhang, and Dazhong Shen. *Tunable electrochemiluminescence properties of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals using mixed-monovalent cations*. *New Journal of Chemistry*, 8:159415, 2020.
- [36] Junchi Li, Xinyuan Du, Guangda Niu, Haipeng Xie, Yifu Chen, Yongbo Yuan, Yongli Gao, Hanning Xiao, Jiang Tang, Anlian Pan, and Bin Yang. *Doping to Enhance Carrier Transport in CsPbBr₃ Single Crystals for High-Performance X Ray Detection*. *ACS Applied Material Interfaces*, 12:989-996, 2020.
- [37] 2015. Matthew Linaburg. *Studies of Halide Perovskites CsPbBr₃, RbPbBr₃ (X=Cl, Br, I), and Their Solid Solutions*. PhD thesis, Ohio State University, 2015.
- [38] Zaiwei Wang, Jiahuan Zhang, Wanlin Guo, Wanchun Xiang, and Anders Hagfeldt. *Formation and Stabilization of Inorganic Halide Perovskites for Photovoltaics*. *Advanced Functional Materials*, 31:1902492, 2021.
- [39] Des McMorrow Jeans Als-Nielsen. *Elements of Modern X-ray Physics*. Willey, 2011.
- [40] NASA. *Espectro eletromagnético*. URL http://myasadata.larc.nasa.gov/images/EM_Spectrum3-new.jpg.
- [41] Max von Laue. *Die Wellentheorie der Rontgenstrahlen*. *Inaugural lecture*, 14:219–244, 1912.
- [42] Max von Laue. *Concerning the detection of X-ray interferences*. *Nobel Lecture*, 1915.
- [43] William Lawrence Bragg. *The diffraction of X-rays by crystals*. *Nobel Lecture*, 1922.
- [44] John Jenkin. *A unique partnership: William and Lawrence Bragg and the nobel Prize in Physics*. *Minerva*, 39:373–392, 2001.
- [45] William Henry Bragg. *The Reflection of X-rays by Crystals*. *Proceedings of the Royal Society London*, 89:246–248, 1913.
- [46] William Lawrence Bragg. *The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays*. *Proceedings of the Royal Society London*, 89:248–277, 1913.
- [47] Vinícius Justino Pimenta and Hugo Bonette de Carvalho. *Otimização do processo de preparação e caracterização de cerâmicas do sistema Cu₂O e Cu₂O : Co₃O₄*. *Universidade Federal de Alfenas*, 2021.
- [48] B. D. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing, 1956.

- [49] Phillip Hoffman. *Solid State Physics - An Introduction*. Wiley VHC, 2008.
- [50] Microscopy Australia. *My Scope Microscopy Training*. URL <https://myscope.training/>.
- [51] Hugo Rietveld. *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*. *Journal of Applied Crystallography*, 2:65–71, 1969.
- [52] Tomče Runčevski and Craig Brown. *The Rietveld Refinement Method: Half of a Century Anniversary*. *Crystallography Growth Des.*, 9:4821–4822, 2021.
- [53] Joseph I. Goldstein. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, 1992.
- [54] H. W. Streitwolf. *Zur Theorie der Sekundärelektronenemission von Metallen Der Anregungsproze*. *Annalen der Physik*, 458:183–196, 1959.
- [55] Manne Siegbahn. *The Spectroscopy of X-rays*. Oxford University Press, H. Milford, 1925.
- [56] Manne Siegbahn. *Relations between the K and L Series of the High Frequency Spectra*. *Nature*, 6:676, 1916.
- [57] H. O. J. Mosley. *The High-Frequency Spectra of the Elements*. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 26:1024–1234, 1913.
- [58] R. Woldseth. *X-ray Energy Spectrometry*. Kevex Corporation, 1973.
- [59] R. Jenkins, R. Manne, R. Robin, and C. Senemaud. *IUPAC—nomenclature system for x-ray spectroscopy*. *X Ray Spectroscopy*, 20:149–155, 1991.
- [60] G. Love and V. D. Scott. *Updating correction procedures in quantitative electron-probe microanalysis*. *Scanning*, 4:111–130, 1981.
- [61] Raymond Castaing. *Application des sondes électroniques à une méthode d’analyse ponctuelle chimique et cristallographique*. *These Universite de Paris 1951*, 1952.
- [62] Ludwig Reimer. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- [63] Mark Fox. *Optical Properties of Solids-Fox*. Oxford, 2010.
- [64] Robert D Shannon. *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. *Foundations of Crystallography*, 32(5):751–767, 1976.

- [65] YQ Jia. Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions. *Journal of Solid State Chemistry*, 95(1):184–187, 1991.
- [66] Achilles Papapetrou. *Untersuchungen über dendritisches Wachstum von Kristallen (Estudos sobre crescimento dendrítico de cristais)*. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 92:130–89, 1935.
- [67] Zeda Yang, Jingyi Zhang, Lifu Zhang, Benwei Fu, Peng Tao, Chengyi Song, Wen Shang, and Tao Deng. *Self-Assembly in Hopper-Shaped Crystals*. *Advanced Functional Materials*, 30:1908108, 2020.
- [68] Haibin Chu, Xuemei Li, Guangda Chen, Zhong Jin, Yan Zhang, and Yan Li. *Inorganic Hierarchical Nanostructures Induced by Concentration Difference and Gradient*. *Nano Research*, 1:213–220, 2008.
- [69] Julie Desarnaud, Hannelore Derluyn and Jan Carmeliet, Daniel Bonn, and Noushine Shahidzadeh. *Hopper Growth of Salt Crystals*. *Journal of Physics Chemistry Letters*, 9:2961-2966, 2018.
- [70] Severin Amelinckx. *A dislocation mechanism for the growth of hopper crystal faces and the growth of salol crystals from solution and from the melt*. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 44:337–339, 1953.
- [71] Ariany Bonadio and Jose Souza. *Hybrid MAPbI₃ Perovskite Growth Mechanism from Irregular Particles to Cuboid and Hopper-Type Morphologies*. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, 33:1273–1280, 2022.
- [72] Huiling Zhang, Rongrong Yuan, Mengfeifei Jin, Zelong Zhang, Yanxia Yu, Weidong Xiang, and Xiaojuan Liang. *Rb⁺-doped CsPbBr₃ quantum dots with multi-color stabilized in borosilicate glass via crystallization*. *Journal of the European Ceramic Society*, 40:94–102, 2020.
- [73] Baohua Zhang, Fuqiang Guo, Lianhong Yang, Xiuling Jia, Bin Liu, Zili Xie, Dunjun Chen, Hai Lua, Rong Zhang, and Youdou Zheng. *Shape-Evolution Control of hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃ crystals via solvothermal synthesis*. *Journal of Crystal Growth*, 459:167–172, 2017.
- [74] Albert Thomson, David Attwood, Eric Gullikson, Malcolm Howells, Jeffrey Kortright, Arthur Robinson, James Underwood, Kwang-Je Kim, Janos Kirz, Ingolf Lindau, Piero Pianetta, Herman Winick, Gwyn Williams, and James Scofield. X-ray data booklet, centre for x-ray optics and advances light source, lawrence berkeley national laboratory. Technical report, LBNL, 2001.

- [75] Yifei Shi, Jun Xi, Ting Lei, Fang Yuan, Jinfei Dai, Chenxin Ran, Hua Dong, Bo Jiao, Xun Hou, and Zhaoxin Wu. *Rubidium Doping for Enhanced Performance of Highly Efficient Formamidinium-Based Perovskite Light-Emitting Diodes*. *ACS Applied Material Interfaces*, 10:9849–9857, 2018.
- [76] Bo Zhou, Dong Ding, Ye Wang, Shaofan Fang, Zexiang Liu, Jian Tang, Henan Li, Haizhe Zhong, Bingbing Tian, and Yumeng Shi. A scalable h₂o–dmf–dmso solvent synthesis of highly luminescent inorganic perovskite-related cesium lead bromides. *Advanced Optical Materials*, 9:2001435, 12 2020.
- [77] Laboratório de Cristalografia da UFMG. *Laboratório de Cristalografia da UFMG*. Accessed on 2024.
- [78] Juan Rodriguez-Carvajal. Fullprof: a program for rietveld refinement and pattern matching analysis. In *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr*, volume 127. Toulouse, France], 1990.
- [79] R.A. Young. *The Rietveld Method*. IUCr monographs on crystallography. Oxford University Press, 1995.
- [80] Zhuang Zhao, Manyi Zhong, Weichang Zhou, Yuehua Peng, Yanling Yin, Dongsheng Tang, and Bingsuo Zou. *Simultaneous Triplet Exciton-Phonon and Exciton-Photon Photoluminescence in the Individual Weak Confinement CsPbBr₃ Micro/Nanowires*. *Journal of Physics and Chemistry C*, 123:25349-25358, 2019.

APÊNDICE A – Análises semi-quantitativas por EDS

Tabela A.1 – Análises semi-quantitativas das porcentagens atômicas normalizadas de *Cs*, *Rb*, *Pb*, *Br* para amostra $CsPbBr_3$. O valor de *x* foi calculado e está representado na última coluna. Foi calculado a média dos espectros e o desvio padrão. A tensão utilizada foi de 15 keV, medidos com um tempo de aquisição de 180 s.

Espectro	Cs	Pb	Br	Rb
2	19,41	19,71	60,87	-
3	19,18	20,56	60,26	-
4	18,61	20,44	60,95	-
5	18,80	20,35	60,85	-
6	18,65	20,25	61,1	-
7	19,73	20,60	59,67	-
8	19,11	20,39	60,49	-
10	20,19	20,00	59,81	-
11	19,32	20,29	60,39	-
média	19,22	20,29	60,49	-
DP	0,52	0,28	0,51	-

Tabela A.2 – Análises semi-quantitativas das porcentagens atômicas normalizadas de *Cs*, *Rb*, *Pb*, *Br* para amostra $Cs_{0,95}Rb_{0,05}PbBr_3$. O valor de *x* foi calculado e está representado na última coluna. Foi calculado a média dos espectros e o desvio padrão. A tensão utilizada foi de 15 keV, medidos com um tempo de aquisição de 180 s.

Espectro	Cs	Pb	Br	Rb	x
49	20,08	20,19	59,23	0,5	0,024
50	20,09	20,12	58,99	0,8	0,038
51	19,74	20,17	58,93	1,16	0,055
52	19,71	20,36	59,09	0,84	0,040
53	19,51	20,27	59,80	0,43	0,021
54	19,52	20,39	59,40	0,68	0,033
55	19,35	20,29	59,84	0,52	0,026
56	19,37	20,12	59,69	0,82	0,040
66	18,91	20,39	59,57	1,13	0,056
média	19,52	20,26	59,41	0,80	0,0392
DP	0,34	0,11	0,37	0,26	0,012

Tabela A.3 – Análises semi-quantitativas das porcentagens atômicas normalizadas de *Cs*, *Rb*, *Pb*, *Br* para amostra $Cs_{0,90}Rb_{0,10}PbBr_3$. O valor de x foi calculado e está representado na última coluna. Foi calculado a média dos espectros e o desvio padrão. A tensão utilizada foi de 15 keV , medidos com um tempo de aquisição de 180 s.

Espectro	Cs	Pb	Br	Rb	x
37	19,35	20,05	60,55	0,04	0,002
38	19,49	20,24	59,99	0,28	0,014
39	19,02	20,10	60,25	0,63	0,032
40	19,43	20,32	60,11	0,15	0,008
42	19,22	20,24	60,34	0,21	0,011
43	19,43	19,49	59,26	1,82	0,086
44	18,92	20,80	59,34	0,94	0,047
45	19,39	20,23	60,37	0,02	0,001
46	19,39	20,28	60,11	0,22	0,011
média	19,29	20,19	60,04	0,48	0,024
DP	0,20	0,34	0,45	0,58	0,027

Tabela A.4 – Análises semi-quantitativas das porcentagens atômicas normalizadas de *Cs*, *Rb*, *Pb*, *Br* para amostra $Cs_{0,70}Rb_{0,30}PbBr_3$. O valor de x foi calculado e está representado na última coluna. Foi calculado a média dos espectros e o desvio padrão. A tensão utilizada foi de 15 keV , medidos com um tempo de aquisição de 180s.

Espectro	Cs	Pb	Br	Rb	x
13	19,19	20,62	59,79	0,40	0,020
16	19,82	20,08	59,91	0,18	0,009
17	19,47	20,22	60,17	0,14	0,007
18	19,71	20,35	59,51	0,43	0,021
19	19,28	20,32	59,90	0,49	0,025
20	19,65	20,49	59,23	0,63	0,031
23	19,40	20,04	60,17	0,40	0,020
24	19,61	20,27	59,80	0,32	0,016
25	19,49	20,22	60,03	0,26	0,013
média	19,51	20,29	59,83	0,36	0,018
DP	0,20	0,18	0,31	0,15	0,008