

**UNIVERSIDADE TECNÓLOGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

BEATRIZ GARCIA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ PARA APLICAÇÕES
EM SISTEMAS FOTOVOLTAICOS**

LONDRINA

2022

BEATRIZ GARCIA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ PARA APLICAÇÕES
EM SISTEMAS FOTOVOLTAICOS**

**SYNTHESIS OF NANOPARTICLES OF $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ FOR APPLICATIONS
IN PHOTOVOLTAIC SYSTEMS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Materiais para Aplicação em Engenharia e Tecnologia.

Linha de Pesquisa: Nanomateriais.

Orientador: Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço.

LONDRINA
2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



BEATRIZ GARCIA

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_3+\text{Er}_3+$ PARA APLICAÇÕES EM SISTEMAS FOTVOLTAICOS

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Ciência E Engenharia De Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Materiais Para Aplicação Em Engenharia E Tecnologia.

Data de aprovação: 20 de Dezembro de 2021.

Prof Sidney Alves Lourenco, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Alexandre Urbano, Doutorado - Universidade Estadual de Londrina (UEL)

Prof Marco Aurelio Toledo Da Silva, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 21/12/2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo sustento e por permitir trilhar caminhos indescritíveis fazendo enxergar o quão grande é.

Ao meu pai Pedro e minha mãe Inês por acreditarem em mim, aconselhando-me nos momentos de tristeza, incentivando nos momentos de luta e comemorando em momentos de vitória.

À minha irmã Iris pelo carinho e bom humor. Ao meu noivo Guilherme por me apoiar e me dar forças para continuar. Aos meus amigos de longas datas e aquelas amizades que puder realizar ao decorrer dessa jornada.

A orientação do professor Sidney Alves Lourenço, que através de seus valorosos conhecimentos possibilitaram a execução e conclusão, não só deste trabalho, mas de inúmeros outros projetos.

Ao Neusmar que através de seus conhecimentos e paciência possibilitaram a execução deste trabalho. Aos meus amigos Breno e Armando por toda ajuda e dedicação.

Aos membros da banca examinadora pelas sugestões e contribuições que fizeram deste trabalho mais rico e mais claro.

RESUMO

GARCIA, Beatriz. **Síntese de nanopartículas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ para aplicações em sistemas fotovoltaicos.** 78 p. Qualificação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2022.

A tecnologia atual na produção de energia fotovoltaica utiliza como material base o silício que absorve radiação solar no visível do espectro eletromagnético. Contudo, uma fração da radiação eletromagnética emitida pelo sol, que atinge a superfície da Terra, está na região do infravermelho próximo e não é usada nos sistemas fotovoltaicos convencionais. Esta característica incentivou o estudo dos processos de conversão de energia ascendente (*upconversion* – absorção de radiação no infravermelho com emissão no visível). A radiação emitida neste processo pode assim ser absorvida pela camada ativa do dispositivo, o silício ou outro material, aumentando desta forma a eficiência do sistema. Um dos materiais com grande eficiência no processo de conversão ascendente de energia é o par de terras-raras Itérbio e Érbio. Neste projeto foram sintetizados nanocristais de fluoreto de sódio e ítrio dopados com os terras-raras itérbio e érbio ($\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$) pelo método decomposição térmica via injeção a quente. A caracterização estrutural e óptica dos nanocristais foi realizada usando as técnicas de DRX, MET, absorção óptica e fotoluminescência indicando nanocristais monodispersos com tamanhos médios de 32 nm e com boa taxa conversão de energia. Após a síntese e caracterização, os nanocristais de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ foram inseridos na interface da camada mesoporosa de TiO_2 para a construção de sistema fotovoltaico de Perovskita híbridas orgânico-inorgânica ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). A camada ativa de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ foi sintetizada usando o método de síntese de um passo usando antissolvente de acetato de etila. As camadas dos dispositivos foram depositadas em atmosfera aberta e sem controle rigoroso da umidade. Assim, foram preparados dois conjuntos de dispositivos, sendo o primeiro conjunto com dispositivos sem a inclusão dos nanocristais de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$, sistema de referência, e um segundo conjunto com a inclusão de nanocristais na interface da camada mesoporosa de TiO_2 , os quais, apresentaram aumento de 81% em sua eficiência.

Palavra-chave: Nanopartículas; Conversão ascendente; Érbio; Itérbio.

ABSTRACT

GARCIA, Beatriz. **SYNTHESIS OF NANOPARTICLES OF NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺ FOR APPLICATIONS IN PHOTOVOLTAIC SYSTEMS**. 78 p. Master's thesis (Master's program) – Master's Program in Materials Science and Engineering, Federal Technological University of Parana. Londrina, 2022.

Current technology in the production of photovoltaic energy uses a silicon-based material that absorbs solar radiation in the visible part of the electromagnetic spectrum. However, a fraction of the electromagnetic radiation emitted by the sun, which reaches the Earth's surface, is in the near infrared region and is not used in conventional photovoltaic systems. This feature encourages the study of processes of upconversion of energy (upconversion - absorption of infrared radiation with visible emission). The radiation emitted in this process can thus be absorbed by the active layer of the device, silicon or another material, thus increasing the efficiency of the system. One of the materials with great efficiency in the process of upconversion of energy is the pair of rare earths Ytterbium and Erbium. In this project, nanocrystals of sodium fluoride and yttrium doped with the rare earths ytterbium and erbium (NaYF₄: Yb³⁺: Er³⁺) were synthesized by the thermal decomposition method via hot injection. The structural and optical characterization of the nanocrystals was carried out using the techniques of XRD, TEM, optical absorption and photoluminescence indicating monodisperse nanocrystals with average sizes of 32 nm and with good energy conversion rate. After synthesis and characterization, NaYF₄: Yb³⁺: Er³⁺ nanocrystals were inserted into the TiO₂ mesoporous layer interface for the construction of the organic-inorganic hybrid Perovskite photovoltaic system (CH₃NH₃PbI₃). The active layer of CH₃NH₃PbI₃ was synthesized using the one-step synthesis method using ethyl acetate anti-solvent. The layers of the devices were deposited in an open atmosphere and without strict humidity control. Thus, two sets of devices were prepared, the first set with devices without the inclusion of NaYF₄:Yb³⁺: Er³⁺ nanocrystals reference system, and a second set with the inclusion of nanocrystals in the TiO₂ mesoporous layer interface, which, 81% increase in their efficiency.

Palavra-chave: Nanoparticules; Upconversion; Erbium; Ytterbium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de níveis energéticos dos elementos Érbio e Itérbio destacando os principais processos envolvidos. As setas voltadas para cima indicam a absorções; as setas para baixo indicam emissões; as setas pontilhadas indicam os principais mecanismos de transferência de energia.....	14
Figura 2 - Principais mecanismos de podem ocorrer no fenômenos de conversão ascendente de energia. Em (a) absorção do estado excitado (ESA); em (b) transferência de energia. (ETU).....	16
Figura 3 - Espectro de irradiância solar padrão e as frações total de energia disponíveis para de conversão ascendente de energia (UC)	17
Figura 4 - O esquema descreve os estágios de nucleação e crescimento para a reparação de NPs monodispersas de acordo com o modelo La Mer.....	19
Figura 5 – (a) Estrutura da perovskita ABX ₃ mostrando o sítio octaédrico BX ₆ e o maior cátion A ocupand o sítio cubo-octaédrico; (b) Célula unitária da perovskita CH ₃ NH ₃ PbI ₃	23
Figura 6 - Célula solar de estrutura (a) convencional e (b) invertida.....	24
Figura 7 – Difração de raios X.....	27
Figura 8 – Diagrama esquemáticos da relação entre o espaçamento R de pontos difratados e o comprimento da câmara L.....	28
Figura 9 – Esquema do sistema utilizado para medição de PL.....	32
Figura 10 – Curva JxV para um dispositivo fotovoltaicos ideal no escuro e sob iluminação, Q= quadrante.....	33
Figura 11 – (A) Representação esquemática para a preparação de trifluoroacetato de terras-raras (soluções 1 e 2); (B) Solução 3.....	41
Figura 12 – Imagens reais (A) solução 1; (B) solução 2; (C) solução 3.....	42
Figura 13 – (A) Solução logo após a síntese de NaYF ₄ : Yb ³⁺ : Er ³⁺ ; (B) NaYF ₄ : Yb ³⁺ : Er ³⁺ em pó após a centrifugação e secagem.....	43
Figura 14 -Representação das etapas de deposição de filmes fino pela técnica de <i>spin coating</i>	44
Figura 15 - Representação esquemática do método engenharia do solvente para a fabricação de filmes finos de perovskita (CH ₃ NH ₃ PbI ₃)	45
Figura 16 – (A) Solução precursora de perovskita; (B) Filme de perovskita após o tratamento térmico.....	46
Figura 17 –(A) Preparação solução da camada c-TiO ₂ ; B) Preparação da solução da camada m-TiO ₂	47
Figura 18 – Etapas para confecção do dispositivo fotovoltaico.....	48
Figura 19 - A) Imagem de microscopia de transmissão de nanocristais de NaYF ₄ :Yb ³⁺ :Er ³⁺ . O <i>insert</i> mostra a figura ampliada dos nanocristais. B) Histograma de distribuição de tamanho de partícula da síntese NaYF ₄ :Yb ³⁺ :Er ³⁺	51
Figura 20 - Imagens de difração de elétrons de área selecionada (SAED)	52
Figura 21 – Padrões experimentais de difração de raio x (DRX) para amostra em pó de NaYF ₄ :Yb ³⁺ :Er ³⁺	53
Figura 22 – Espectro de absorção das amostras. A) S2 dispersa em tolueno; B) S3, S5, S6 em forma de filme- fino.....	55

Figura 23 – Espectro de fotoluminescência da amostra S2 dispersa em tolueno.....	56
Figura 24 – Espectro de fotoluminescência de filmes obtidos das amostras S3, S4, S5 e S6.....	57
Figura 25 – Espectro de fotoluminescência com excitação em 980 nm com variação de potência para amostra S6.....	58
Figura 26 – Representação log-log entre a intensidade de emissão visível em função da potência de excitação para amostra S6.....	59
Figura 27 - Diagrama de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} esquematizando a transferência de energia entre os íons em (1), (2) e (3). Setas para cima: fenômeno de absorção; setas verdes e vermelhas: conversão ascendente de energia; setas tracejadas para baixo: processos de decaimentos não radiativos.....	60
Figura 28 – Padrões experimentais de difração de raios X (DRX) para amostra em filme de Perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)	62
Figura 29 - A) e B) Absorção óptica e fotoluminescência, respectivamente, da amostra em filme de PbI_2 : MAI (1,40:1,40)	63
Figura 30 – Padrões experimentais de difração de raios X (DRX) para amostra em filme de TiO_2	65
Figura 31 – Padrões experimentais de difração de raios X (DRX) para camada de TiO_2 com $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$	66
Figura 32 – PL dos filmes de TiO_2 com $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$	67
Figura 33 – (A) Espectro de transmitância das camadas de TiO_2 ; (B) Foto dos substratos de vidros com camadas c- TiO_2 + m- TiO_2	68
Figura 34 – A) Proposta de arquitetura para o dispositivo fotovoltaico; B) Seção transversal do dispositivo com identificação de cada camada; C) Diagrama de energia.....	69
Figura 35 - Disposição dos dispositivos fotovoltaicos após a deposição de ouro. Em 1: dispositivo montado sem adição de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ (referência); Em 2 e 3: dispositivos montados com adição de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$	64
Figura 36 – Em A) Curva JxV do dispositivo fotovoltaico referência com camada ativa de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) Em B) e C) Curvas JxV dos dispositivos fotovoltaicos com camada ativa de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) com a adição de nanocristais de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$	65

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	08
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	10
2.1 NANOPARTÍCULAS EMISSORAS DE LUZ POR CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA.....	10
2.1.1 Composição e características das UCNPs	10
2.1.2 Processo de conversão de energia.....	13
2.1.3 Métodos de síntese $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$	16
2.2 CELULAS SOLARES.....	18
2.2.1 Células solares de perovskita.....	19
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	22
2.3.1 Difração de raios X.....	22
2.3.2 Difração de elétrons.....	25
2.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	27
2.3.4 Absorção UV-Vis.....	28
2.3.5 Fotoluminescência.....	30
2.3.6 Curva JxV.....	31
3 METODOLOGIA.....	37
3.1 SÍNTESE DE $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$	37
3.1.1 Preparação das amostras.....	41
3.2 SÍNTESE DE PEROVSKITA.....	42
3.3 SÍNTESE DE TiO_2	44
3.4 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS	46
3.5 CONFECÇÃO DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.....	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$	49
4.1.1 Microscopia eletrônica de transmissão	49
4.1.2 Difração de raios X.....	51
4.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$	52
4.2.1 Medidas de absorção UV-Vis.....	52
4.2.2 Medidas de fotoluminescência com excitação em 980 nm.....	53
4.2.3 Medidas de fotoluminescência com excitação em 980 nm com variação de potência.....	56
4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL PEROVSKITA.....	60
4.3.2 Difração de raio X.....	60
4.4 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA PEROVSKITA.....	61
4.4.1 Medidas de absorção UV-Vis e fotoluminescência.....	61
4.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL TiO_2	62
4.5.1 Difração de raio X.....	62
4.6 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA TiO_2	64
4.6.1 Fotoluminescência $\text{TiO}_2+\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$	64
4.6.2 Transmittância.....	65
4.7 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO DISPOSITIVO.....	66
5 CONCLUSÃO.....	67
TRABALHOS FUTUROS.....	68
REFERÊNCIAS.....	69

1 INTRODUÇÃO

Perovskita de haleto de metilamônio de chumbo é considerada um material promissor para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, devido às suas propriedades únicas que incluem um grande coeficiente de absorção, alta mobilidade eletrônica longo comprimento de difusão de portadores de carga e fácil processamento (ROH; YU; JANG, 2016) (JI *et al.*, 2021). Nos últimos anos, as células solares de perovskita (PSCs) obteve um progresso notável com eficiência de conversão acima de 20,0%. Em geral, PSCs são construídos por uma camada de transporte de elétrons (CTE), perovskita (camada ativa), camada de transporte de buracos (CTB) e eletrodo de contato (JIA *et al.*, 2019)

No entanto, a camada ativa de perovskita absorve apenas uma pequena porção da luz incidente no espectro visível (até 800 nm) (EPERON *et al.*, 2014). Mais de 50% da irradiação solar não pode ser totalmente utilizada por materiais de absorção de luz perovskita, assim resultando em perda de energia devido à não absorção de luz infravermelha próxima (NIR) (ROH; YU; JANG, 2016).

Nanomateriais de conversão ascendente de energia podem absorver a luz do infravermelho próximo e, em seguida, emitir luz visível. Esta estratégia tem sido usada para tentar aumentar a eficiência de dispositivos fotovoltaicos. (WU, 2018.) Portanto, a incorporação de nanomateriais de conversão ascendente em PSC servem como um caminho eficaz para ampliar o espectro de absorção de PSCs (JIA *et al.*, 2019) e modificar a interface. Entre muitos materiais de conversão ascendente de energia, fluoreto de ítrio de sódio codopado com itérbio e érbio ($\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) é conhecido como o fósforo de conversão ascendente mais eficiente para fotoluminescência verde e é amplamente utilizado em lasers, células solares, e bioimagem (ROH; YU; JANG, 2016).

Neste trabalho foram sintetizados nanocristais de fluoreto de sódio e ítrio dopados com os terras-raras itérbio e érbio ($\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}: \text{Er}^{3+}$) pelo método decomposição térmica via injeção a quente. Após a síntese e caracterização, os nanocristais de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}: \text{Er}^{3+}$ foram inseridos na interface da camada mesoporosa de TiO_2 para a construção de sistema fotovoltaico de Perovskita híbridas orgânico-inorgânica ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). A camada ativa de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ foi sintetizada usando o método de síntese de uma etapa usando antissolvente de

acetado de etila. As camadas dos dispositivos foram depositadas em atmosfera aberta e sem controle rigoroso da umidade.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 NANOPARTÍCULAS EMISSORAS DE LUZ POR CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA

A síntese e espectroscopia de nanopartículas emissoras de luz por conversão ascendente de energia (do inglês, *upconversion nanoparticles* UCNPs) tem atraído imenso interesse da comunidade científica (BOYER; CUCCIA; CAPOBIANCO, 2007), devido à sua capacidade em permitir desenvolver atribuições de novas e sofisticadas aplicações a materiais supostamente já conhecidos (SOUSA FILHO; SERRA, 2015), como em aplicações biológicas (HAO; CHEN; YANG, 2013), bioquímica (SILVA, 2018), sensores de gás e temperatura (HAO; CHEN; YANG, 2013), células fotovoltaicas e entre outros (SOUSA FILHO; SERRA, 2015).

O uso de UCNPs com a finalidade de coletar fótons da região do infravermelho e convertê-los em fótons de luz visível é uma proposta promissora, para aplicações em dispositivos fotovoltaicos, que tem sido explorada nos últimos anos para melhorar a eficiência dos dispositivos (GUO *et al.*, 2019). UCNPs dopadas com íons de terras-raras (TR) destacaram-se nos estudos científicos devido a sua capacidade singular de emitir luz com maior energia do que o comprimento de onda de excitação. Em grande maioria, as UCNPs dopadas com íons de TR são compostas por três componentes: uma matriz hospedeira, um íon sensibilizador e um íon ativador (WANG *et al.*, 2011).

2.1.1 Composição e características das UCNPs

A matriz hospedeira é uma componente de relevância significativa para as UCNPs apresentarem propriedades ópticas únicas de conversão ascendente de energia (UC do inglês, *upconversion*), incluindo eficiência de UC e perfil de emissão. O sensibilizador pode ser excitado de forma eficaz com a energia da fonte de luz incidente, que transfere esta energia para o ativador onde a radiação pode ser emitida (WANG *et al.*, 2009). Portanto, o ativador é o centro de luminescência em UCNPs, e o sensibilizador aumenta a eficiência da

luminescência UC. Os íons dopantes, sensibilizadores e ativadores são adicionados à estrutura da matriz em concentrações relativamente baixas (geralmente 20,0% em mol para o sensibilizador e 2,0 % em mol para o ativador) (WANG *et al.*, 2009). Dentre as diversas possibilidades de matriz hospedeira para o processo de conversão ascendente de energia, os fluoretos apresentam-se ideais, pois possuem boa estabilidade química, baixa energia vibracional ($<400\text{cm}^{-1}$), baixas taxas de decaimento radioativo e altas taxas de emissão (YUAN *et al.*, 2012).

Neste contexto, a matriz NaYF_4 possui alta eficiência para os sistemas $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ (BOYER; CUCCIA; CAPOBIANCO, 2007). O fato de conter flúor ao invés de oxigênio como as matrizes convencionais faz com que o sistema apresente menor energia vibracional de rede e, conseqüentemente, maiores tempos de vida do portador de carga são possíveis. Além disso, o íon Y^{3+} pode ser facilmente substituído por outros íons pertencentes aos terras-raras, devido à similaridade de raios iônicos e, dessa forma, é possível prevenir a formação de defeitos cristalinos e tensões na rede (ARAI, 2018).

O grupo de elementos terras-raras inclui os metais lantanídeos (elementos com número atômico entre $Z=57$, o lantânio, e $Z=71$, o lutécio), além de escândio ($Z=21$) e ítrio ($Z=39$) (CONNELLY *et al.* 2005). O termo “terras” foi atribuído ao longo dos séculos XVIII e XIX, no momento em que tais elementos foram isolados a partir de seus minerais, na forma de óxidos, já que a palavra “terra” era, à época, uma nomeação geral para óxidos metálicos (assim como em “terras alcalinas” ou “metais alcalino-terrosos”). Já o termo “raras” relaciona-se ao fato de que tais elementos foram inicialmente identificados apenas em alguns minerais de regiões próximas a Ytterby, na Suécia, sendo que sua separação era notavelmente complexa (SOUZA FILHO; SERRA, 2014).

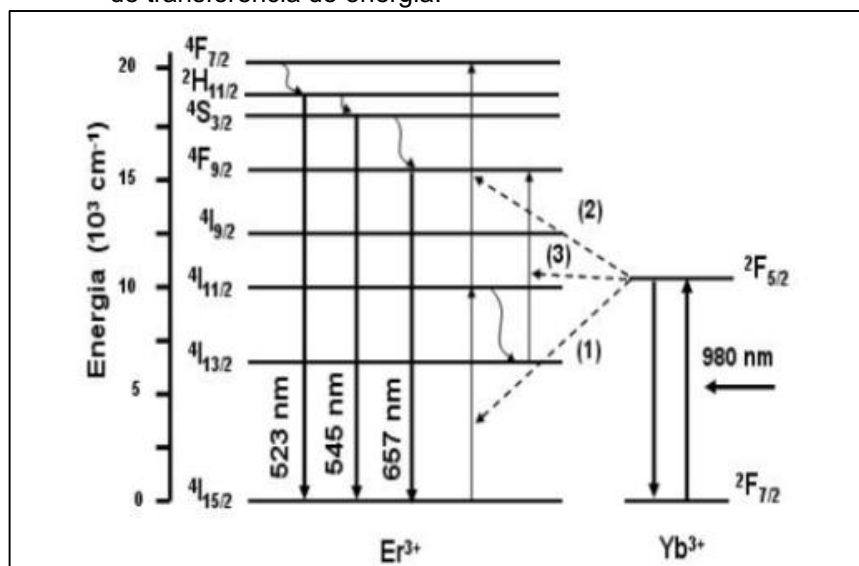
Uma característica significativa dos terras-raras (TR) é a ocorrência da contração lantanídica, que consiste na diminuição progressiva dos raios atômicos/iônicos em função do aumento do número atômico (SOUZA FILHO; SERRA, 2014). O principal motivo para que ocorra essa contração é que com o aumento da carga nuclear efetiva, devido ao aumento do número atômico, tem-se o preenchimento dos orbitais 4f, que possuem natureza interna e menor capacidade de blindagem do que elétrons em orbitais s, p ou d. Dessa forma, repulsões dos elétrons adicionados aos orbitais 4f não compensam o

aumento da carga nuclear efetiva, logo, há uma diminuição nos raios atômicos e iônicos (OLIVEIRA, 2016).

Outra consequência advinda da localização interna dos orbitais 4f é um efeito de proteção relacionado às subcamadas 5s e 5p em relação ao ambiente externo, logo, os elétrons da camada 4f tornam-se pouco afetados por efeitos do campo ligante. Assim, os impactos do ambiente químico sobre as propriedades eletrônicas dos TR possuem menor significado quando comparados aos efeitos sobre os orbitais d dos elementos de transição, resultando em linhas estreitas de absorção e de emissão oriundas das transições f-f (SOUZA FILHO; SERRA, 2014).

Diversos trabalhos reportam o uso da co-dopagem com íons terras raras, na otimização do desempenho de dispositivos fotovoltaicos (TERRA, 2013). Neste trabalho, focou-se o estudo em sistemas co-dopados com íons de Er^{3+} e Yb^{3+} . A Figura 1 apresenta um diagrama de níveis dos materiais Érbio e Itérbio, destacando os principais processos de absorção, emissão e transferência de energia presentes na matriz co-dopada destes materiais.

Figura 1 - Diagrama de níveis energéticos dos elementos Érbio e Itérbio destacando os principais processos envolvidos. As setas voltadas para cima indicam a absorções; as setas para baixo indicam emissões; as setas pontilhadas indicam os principais mecanismos de transferência de energia.



Fonte: Golçalves (2014).

Quando uma matriz co-dopada é excitada em 980 nm, comprimento de onda que corresponde à absorção do íon Yb^{3+} , ocorre, de forma simultânea, a

excitação direta dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} e há a possibilidade de ocorrer a transferência de energia do Yb^{3+} para Er^{3+} conforme indicado pelas setas (1), (2) e (3). Conforme é observado na Figura 1 este fenômeno pode ocorrer pois esses íons apresentam uma sobreposição da banda de emissão do Yb^{3+} (transição ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) com a banda de absorção do Er^{3+} (transição ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) (FARIAS, 2010).

2.1.2 Processo de conversão de energia

O estudo do fenômeno de conversão ascendente de energia teve início nos anos 60 envolvendo pares e tríades de lantanídeos, que permitem a observação de emissão no visível e UV sob excitação no infravermelho (GALLEANI, 2013). No processo de conversão ascendente de energia, um ou mais fótons de baixa energia são absorvidos, ocasionando a emissão de um fóton de maior energia (SILVA, 2007). Uma das condições para que esse tipo de conversão de energia seja eficiente é a existência de um estado de energia intermediário, entre o estado fundamental e o estado excitado do íon emissor (MARTINS, 2013).

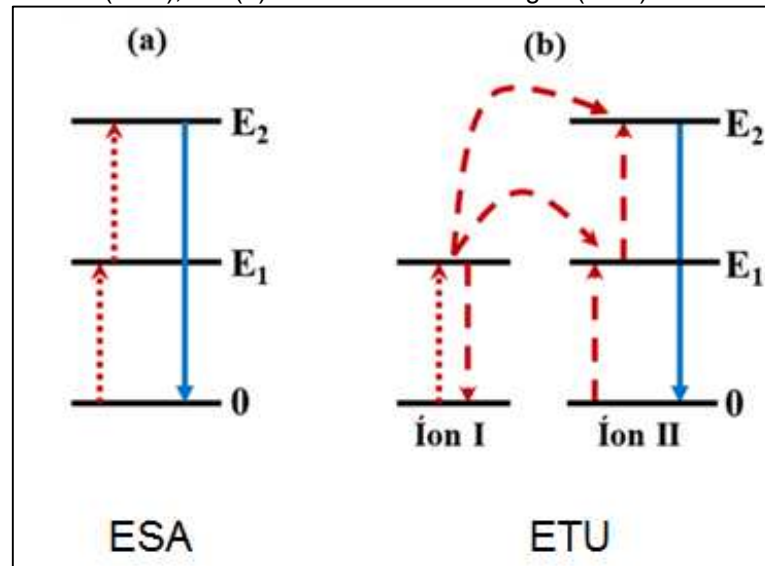
A conversão ascendente de energia é um processo óptico não linear e a eficiência quântica do material empregado depende de vários fatores, que vão desde a densidade de potência do laser de excitação empregado (XU *et al.*, 2012) até o tamanho das partículas e estrutura superficial em sistemas nanoestruturados (BOYER; CUCCIA; CAPOBIANCO, 2007). Na maioria dos casos o processo envolve dois fótons e pode ser descrito como uma dependência quadrática do número de fótons sobre a potência de excitação, contudo, fenômenos de conversão ascendente envolvendo três ou mais fótons também podem ocorrer (SONG *et al.*, 2001).

Diferentes mecanismos podem gerar o processo de conversão de energia, dentre os principais mecanismos estão: ESA (do inglês, *excited-state absorption*) e ETU (do inglês, *energy-transfer upconversion*) (ZONETTI, 1999). Todos os mecanismos baseiam-se na absorção sequencial de dois ou mais fótons por níveis de energia intermediários que atuam como reservatórios de cargas, levando a excitação de estados de mais alta energia, a partir dos quais ocorre emissão (HAASE *et al.*, 2011).

A absorção de estado excitado envolve a absorção sucessiva de dois ou

mais fótons por um único íon. Um diagrama de energia para um sistema simples com três níveis está apresentado na Figura 2.

Figura 2- Principais mecanismos de como podem ocorrer no fenômeno de conversão ascendente de energia. Em (a) absorção do estado excitado (ESA); em (b) transferência de energia. (ETU).

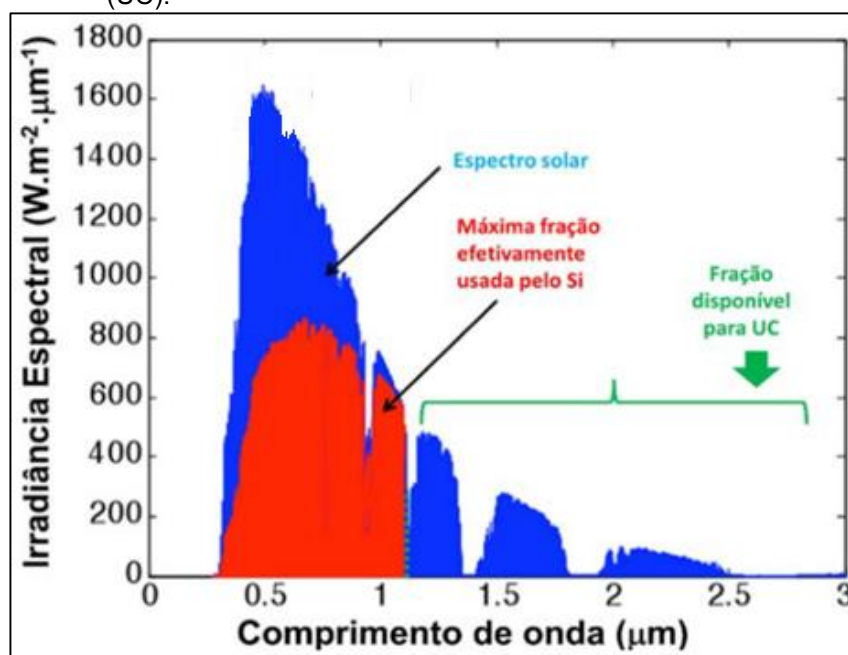


Fonte: Adaptado: Arai (2018).

Conforme pode ser observado na Figura 2(a) o primeiro fóton absorvido leva o íon do seu estado fundamental (0) para um estado excitado intermediário (E_1). Em seguida, o segundo fóton promove este íon de E_1 para um estado mais excitado (E_2) e resulta em emissão, correspondente a transição $E_2 \rightarrow 0$ (AUZEL *et al.*, 2004). Já a ETU envolve dois íons vizinhos como mostrado na Figura 2(b). O íon I, chamado sensibilizador, absorve um fóton e é excitado para o nível E_1 , em seguida, através de um processo de transferência de energia não radiativa, o íon I relaxa de volta ao estado fundamental (0) e a energia correspondente é transferida a um íon II no estado fundamental, promovendo-o ao estado E_1 . Este processo é seguido de uma ESA levando o íon II ao estado emissor E_2 (ARAI, 2018). Alternativamente, a ETU também pode ocorrer diretamente, quando o íon II já se encontra no estado excitado E_1 . A eficiência da ETU é dependente da distância entre os íons I e II e, geralmente, é maior em materiais que apresentam altas concentrações de dopantes (e menores distâncias interiônicas) até uma concentração limite. A ETU é considerada o processo mais eficiente na conversão ascendente de energia (AUZEL *et al.*, 2004).

A conversão ascendente de energia é um fenômeno que possibilita minimizar a perda de energia solar, conseqüentemente, é um processo que contribui para aumentar a eficácia de dispositivos fotovoltaicos (SHANG et al., 2015). A Figura 3 exemplifica o espectro solar e as regiões do espectro solar onde podem ocorrer o processo de conversão de energia ascendente.

Figura 3 - Espectro de irradiância solar padrão e as frações total de energia disponíveis para de conversão ascendente de energia (UC).



Fonte: Nalin (2016).

Por meio da Figura 3 é observado grande parte dos raios solares que não são absorvidos pelos dispositivos fotovoltaicos convencionas (aqueles que são baseados na utilização de silício como semiconductor), sendo assim, há uma fração disponível para o processo de conversão ascendente de energia

2.1.3 Métodos de síntese $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$

Atualmente, há uma variedade de métodos para sintetizar nanopartículas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ (YANG; LI; CHI; ZHANG; LIU, 2014). Até o momento, os métodos de preparação estabelecidos abrangem decomposição térmica, hidro

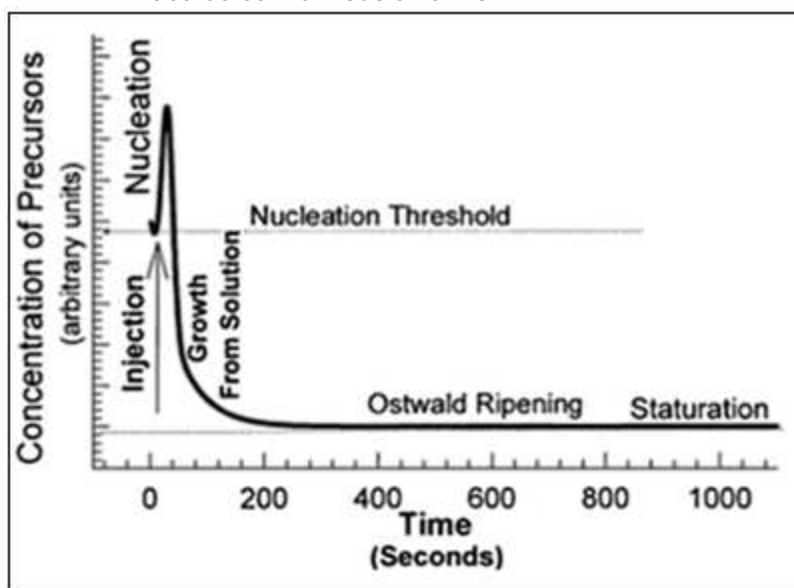
(solvo) térmica, síntese à base de líquidos iônicos, co-precipitação e sol-gel. Entre eles, o método de decomposição térmica e o método hidro (solvo) térmico são duas abordagens gerais e importantes para a síntese controlada de NPs de fluoreto (HAO *et al.*, 2013).

Em um procedimento de decomposição térmica típica, os precursores orgânicos (lantânido ou trifluoroacetato alcalino) são decompostos em um solvente orgânico de alto ponto de ebulição com a ajuda de um ou mais surfactantes, produzindo fluoretos de metal correspondentes a uma temperatura elevada (LU *et al.*, 2007). Um controle preciso sobre a fase nanocristal, tamanho e morfologias pode ser alcançado variando os parâmetros de reação, tais como, a composição e a quantidade de precursores, a quantidade de surfactantes (por exemplo, ácido oleico), solvente (por exemplo, octadeceno) também como temperatura e tempo de reação. Além disso, as formas de carregamento dos precursores também são importantes do produto final, que engloba dois tipos: o método de aquecimento e o método de injeção a quente (HAO *et al.*, 2013).

No processo de aquecimento, a temperatura da solução de reação é elevada da temperatura ambiente a uma alta temperatura específica para produzir NPs, enquanto o processo de injeção a quente emprega a injeção de precursores pertinentes em uma solução quente contendo o solvente de alto ponto de ebulição e surfactantes. Apesar disso, a química de reação fundamental é idêntica para esses dois tipos diferentes de carregamento formas, a taxa de nucleação e a transição de fase processos são bastante diferentes nesses dois métodos. A taxa de nucleação da em método de injeção a quente é muito maior do que em método de aquecimento, que também é a principal diferença entre esses dois métodos (HAO *et al.*, 2013).

A abordagem por injeção a quente tem sido intensamente estudada para a síntese de nanocristais formados por meio de estágios de nucleação e crescimento das partículas (LIU *et al.*, 2018). A literatura clássica de La Mer e Dinegar (1950) mostra que para obtenção de coloides monodispersos são necessários eventos de nucleação e crescimento dos núcleos existentes (MURRAY; KAGAN; BAWENDI, 2000). A Figura 4 mostra o esquema de nucleação, crescimento e saturação de nanocristais pela abordagem injeção a quente.

Figura 4- O esquema descreve os estágios de nucleação e crescimento para a reparação de NPs monodispersas de acordo com o modelo La Mer.



Fonte: Adaptado de Murray (2000).

De acordo com a Figura 4, o crescimento de qualquer nanocristal (NC) é similar a todos os outros, o tempo qual os núcleos são formados é um fator determinante para distribuição de tamanho inicial. Se a concentração de reagentes for alta no início da reação (por injeção), a taxa de crescimento do pequeno cristal é maior do que o grande e resulta em uma distribuição de tamanho estreita. Ainda, a porcentagem de crescimento de NC durante a fase de nucleação é baixa, em comparação com o crescimento subsequente, as NCs sintetizadas podem ter tamanhos uniformes ao longo do tempo (MURRAY; KAGAN; BAWENDI, 2000). Sequencialmente ocorre uma fase de crescimento distinta conhecida como *Ostwald ripening* no qual, a alta energia da superfície dos pequenos NCs contribui para sua dissolução, enquanto o material é agregado nas NCs maiores (MAI; ZHANG; SUN; YAN, 2007) (LIU; *et al.*, 2018).

Tian, Tao, Li e Sun (2011) reportaram a aplicação da técnica de decomposição térmica via injeção a quente para produzir nanocristais de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ monodispersos. A síntese desses nanocristais em octadeceno e ácido oleico resultam em partículas de formato hexagonal com uma estreita faixa de tamanho de partícula (BOYER; CUCCIA; CAPOBIANCO, 2007). Supõe-se que a decomposição dos precursores de trifluoroacetato e, portanto, a cristalização de as partículas NaYF_4 ocorrem muito rápido nas temperaturas usadas nesta síntese

(310 °C). Ao adicionar lentamente os precursores à solução, pode-se controlar a taxa de decomposição e formação das partículas (BOYER; CUCCIA; CAPOBIANCO, 2007).

Sendo assim, realizando a adição durante um longo período de tempo pode-se separar as fases de nucleação e crescimento dos nanocristais resultantes em um tamanho de partícula monodisperso. Boyer, *et al.*, (2007) comenta que este método também permite o ácido oleico complexar à superfície das partículas em crescimento mais efetivamente devido à baixa concentração inicial de precursor na solução.

2.2 CÉLULAS SOLARES

As células solares correspondem aos dispositivos que convertem a energia proveniente da radiação solar em energia elétrica, através do efeito fotovoltaico, sendo utilizados, na grande maioria dos casos, materiais semicondutores na sua produção. Em termos genéricos, esta conversão de energia baseia-se na absorção da energia de um fóton, com a formação de pares elétron-buraco no semicondutor, e na separação dos portadores de carga, com base em junções p-n (CARREIRA, 2019).

Células fotovoltaicas convencionais são aquelas nas quais é utilizado como semicondutor, em grande maioria, o silício, sendo esse um elemento tetravalente em rede cristalina (AGNALDO *et al.*, 2006). Para construir uma célula solar de silício é necessária uma junção pn. Logo, para obter uma camada de silício tipo n, é necessário a dopagem do material de tal forma que um átomo de silício é substituído por um átomo do grupo V, o qual tem 5 elétrons de valência; nesse caso, o átomo dopante é um doador de elétrons e o silício é considerado um semicondutor tipo n. Todavia, quando é adicionado um átomo dopante do grupo III, com 3 elétrons de valência, ocorre um déficit de elétrons no retículo cristalino, ou seja, aparecem buracos, que podem ser completados por elétrons vizinhos, fazendo com que o buraco se desloque. Sendo assim, o átomo dopante é um acceptor de elétrons e o silício é considerado um semicondutor tipo p (RAPHAEL *et al.*, 2018).

Uma vez que a região tipo n apresenta uma concentração elevada de elétrons e a de tipo p uma concentração elevada de buracos, os elétrons livres do lado n passam para o lado p, onde encontram buracos que os anulam. Ocorre, então, um acúmulo de elétrons no lado p, que passa a ficar negativamente carregado. O mesmo processo ocorre com o lado n, porém, este fica positivamente carregado (AGNALDO *et al.*, 2006). Este acúmulo de cargas na interface de contato cria um campo elétrico que eventualmente leva a um equilíbrio da passagem de cargas de um lado para o outro. Sendo assim, quando essa junção pn for exposta à luz, com energia maior que a banda proibida de energia ou *bandgap* (BG), ocorrerá a formação de elétrons e buracos livres. Devido ao campo elétrico formado na junção pn, os elétrons irão para o silício tipo n e os buracos para o tipo p. Assim, uma corrente é produzida através da junção, fazendo com que surja uma diferença de potencial, no chamado efeito fotovoltaico, e o dispositivo passa a operar como uma célula de silício ao se fechar o circuito externo (RAPHAEL *et al.*, 2018).

Desenvolvimento de diferentes tipos de células fotovoltaicas vêm se tornando destaque na pesquisa científica, contribuindo para a nova geração de dispositivos fotovoltaicos. São elas, principalmente, as células solares sensibilizadas por corante (DSSC, do inglês *Dye Sensitized Solar Cells*), as células solares sensibilizadas por pontos quânticos (QDSSC, do inglês *Quantum Dot-Sensitized Solar Cells*) e as células solares de perovskita (PSC, do inglês *Perovskite Solar Cells*) (SAHU *et al.*, 2020).

2.2.1 Células solares de perovskita

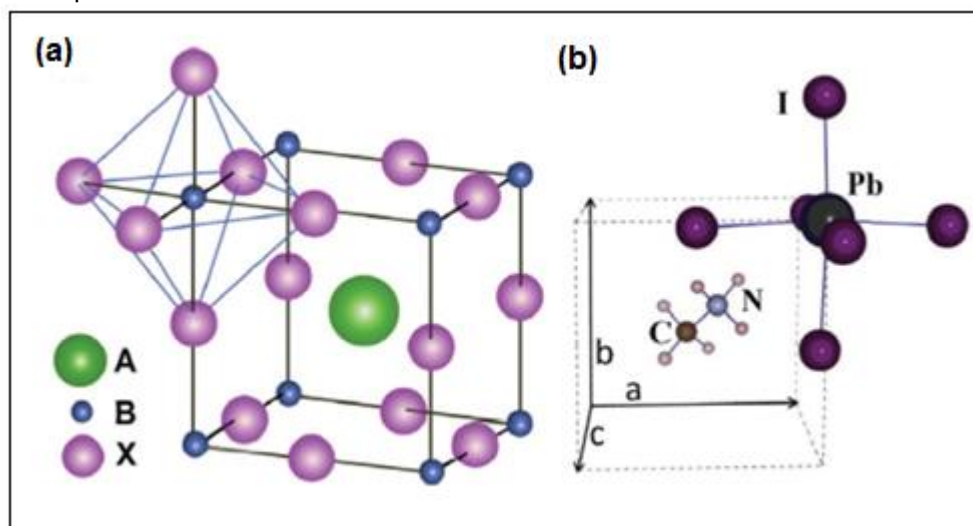
Células solares de perovskitas (PSCs) baseadas em haletos orgânico-inorgânicos têm se destacado nos últimos anos por chegar à eficiência superior a 20,0% com poucos anos de estudo. Além de terem alta eficiência, as PSCs podem ser preparadas com materiais e técnicas de baixo custo, tornando-se extremamente interessantes para comercialização em larga escala (RAPHAEL *et al.*, 2018).

As perovskitas representam uma classe de materiais com características únicas que hoje estão revelando inúmeras e versáteis aplicações em uma ampla gama de dispositivos tecnológicos (GIORGI *et al.*, 2015). O termo perovskita é

usado para se mencionar à um grande grupo de compostos com uma estrutura cristalina semelhante à estrutura da perovskita mineral titanato de cálcio (CaTiO_3). Um tipo de perovskita muito utilizado em células solares é a baseada em haletos orgânico-inorgânicos, cuja fórmula geral é ABX_3 , em que A e B são cátions e X é um ânion, geralmente íons haleto ($\text{X} = \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$). O cátion A é orgânico (tipicamente CH_3NH_3^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ou $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$), geralmente maior e mais eletropositivo em comparação aos cátions B, os quais são tipicamente íons metálicos bivalentes (Pb_2^+ ou Sn_2^+). O maior cátion, o cátion A, ocupa um sítio cubo-octaédrico compartilhado com doze ânions X, localizado entre oito unidades octaédricas BX_6 , enquanto o menor cátion, o cátion B, está estabilizado em um sítio octaédrico compartilhado com seis ânions X (PARK *et al.*, 2015).

As propriedades únicas desses materiais absorventes fornecem numerosas vantagens em aplicações optoeletrônicas, que em muitos aspectos se originam a partir da natureza da estrutura da perovskita (RAPHAEL *et al.*, 2018). A Figura 5 mostra a estrutura da perovskita ABX_3 e a célula unitária da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Figura 5 – (a) Estrutura da perovskita ABX_3 mostrando o sítio octaédrico BX_6 e o maior cátion A ocupand o sítio cubo-octaédrico; (b) Célula unitária da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.



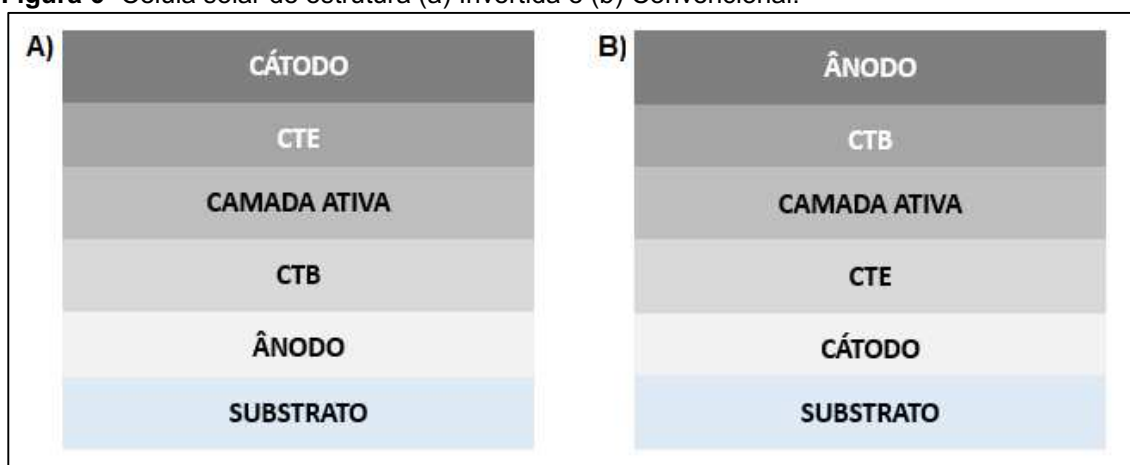
Fonte: Raphael *et al.* (2018).

As perovskitas de haleto de metilamônio de chumbo surgiram como materiais fotovoltaicos promissores devido às suas propriedades, tais como: elevado coeficiente de absorção na região visível do espectro solar, transporte

ambipolar de carga, alta mobilidade de elétrons e buracos comparados com semicondutores orgânicos e comprimento de difusão que excede micrometros em monocristais (RAPHAEL *et al.*, 2018).

Em uma típica PSC, a camada ativa é composta pela perovskita (sendo a responsável por absorver a radiação), e é colocada entre uma camada transportadora de elétrons (CTE) geralmente TiO_2 , e uma camada transportadora de buracos (CTB), geralmente SPIRO-MeTAD (RAPHAEL *et al.*, 2018). Há duas arquiteturas de células solares composta por camada transportadora de elétrons, camada transportadora de buracos, camada ativa ânodo e cátodo, são elas: normal e invertida. É importante considerar que ambas as camadas CTE e CTB necessitam ser condutoras de carga e quimicamente estáveis (LATTANTE, 2014) A Figura 6 mostra a estrutura convencional e invertida.

Figura 6- Célula solar de estrutura (a) Invertida e (b) Convencional.



Fonte: Autoria própria.

Atualmente, o método de síntese de perovskita que tem trazido melhores resultados nas PSCs é o método de engenharia de solventes. Esse método consiste na preparação de uma solução de perovskita em uma mistura de solventes (geralmente DMSO/DMF), e esta é depositada por *spin coating*. Ainda durante os últimos segundos de rotação do *spin coating*, um não-solvente da perovskita (tolueno, clorobenzeno, diclorobenzeno ou dietil eter) é colocado sobre o filme de perovskita, levando à formação do intermediário $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$. As moléculas de DMSO não

deixam ocorrer a formação direta da perovskita, formando, assim, um intermediário, que com tratamento térmico perde as moléculas de DMSO, formando a perovskita (SILVA, 2020). Assim, este método resulta em filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ densos, uniformes e de superfície pouco rugosa. Como a cristalização ocorre em todo o filme ao mesmo tempo, a completa conversão do PbI_2 em $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ é esperada (SILVA, 2020).

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.3.1 Difração de raios X

Os raios X possuem altas energias e tem comprimentos de onda que vão de 0,05 ângstrom até dezenas de ângstroms (nm). Os raios X ao atingirem um obstáculo podem ser espalhados elasticamente sem perda de energia pelos elétrons de um átomo, conhecido como espalhamento elástico. Após a colidir, o fóton de raios X muda sua trajetória, no entanto, mantém a mesma fase e energia do fóton incidente. Se os átomos (obstáculos) que causam este espalhamento estiverem em uma estrutura com distâncias regulares (cristalina) apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, verifica-se que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e efeitos de interferência construtiva podem ser observados em vários ângulos. A difração, nas redes cristalinas, é regida segundo a Lei de Bragg (SOUSA, 2015).

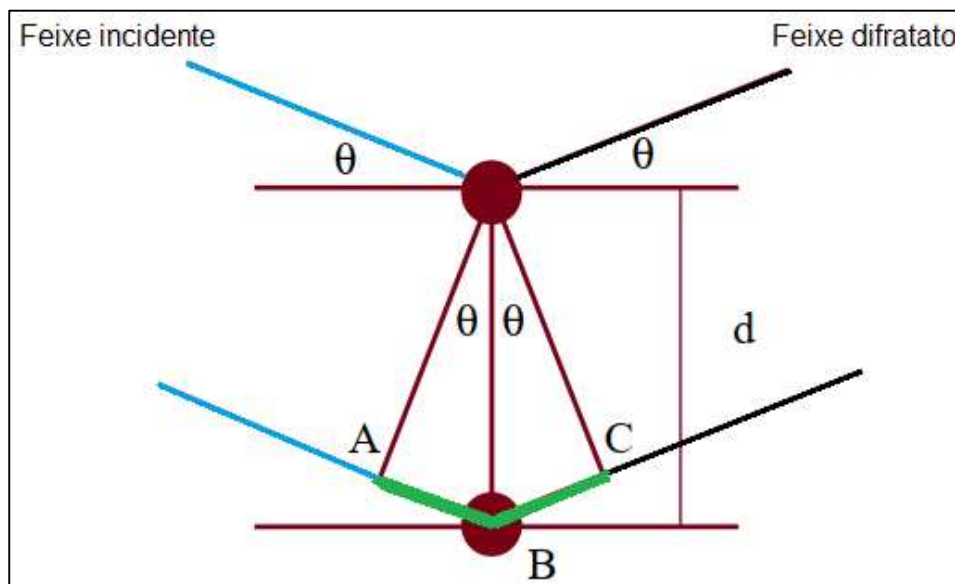
A lei de Bragg foi desenvolvida pelo físico Sir William Lawrence Bragg em 1912 e lhe rendeu o Prêmio Nobel de Física em 1915. A lei de Bragg pode ser utilizada para se obter o espaçamento de rede de um determinado sistema cristalino. Sabemos que o comprimento de onda dos raios X é muito menor que o da luz visível sendo da ordem de 0,1 nm enquanto que o da luz visível gira em torno de 400 a 500 nm. É muito difícil se construir uma tela com uma ou duas fendas com distâncias tão pequenas. Mas para a distância ser desta ordem de grandeza temos que falar de um arranjo no qual os centros espalhadores são átomos formando um cristal. Analisando este tipo de cristal percebemos que eles possuem átomos espaçados regularmente e quando um feixe de radiação incide sobre estes átomos ocorre o fenômeno do espalhamento da onda (SOUSA, 2015).

Sólidos cristalinos podem ser representados pela regularidade de arranjos distribuídos em três dimensões do espaço, a periodicidade do cristal faz com que existam planos separados por distâncias fixas (d_{hkl}) em diferentes direções (θ_{hkl}) (SOUSA, 2015). A relação entre estrutura cristalina e a condição para ocorrer difração é definida pela equação, conhecida como lei de Bragg (ROA, 2008):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}(\theta_{hkl}) \quad (1)$$

Sendo, $n \cdot \lambda$ = número inteiro de comprimento de onda, d_{hkl} = distância interplanar e θ_{hkl} = ângulo de Bragg. Nesta equação, “n” é um número inteiro positivo para satisfazer a condição de interferência construtiva. A Figura 7 ilustra a difração de raios X representando os parâmetros mencionados. Para enfatizar, “n” deve ser um número inteiro positivo, pois a diferença de percurso entre os raios difratados, $(\overline{AB} + \overline{BC})$ como mostrado na figura, deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda (λ) para que a interferência seja construtiva.

Figura 7 – Difração de raios X.



Fonte: autoria própria.

Para o este trabalho, a técnica de difração de raios X foi realizada no Laboratório Multiusuário da UTFPR, Londrina. O equipamento utilizado foi o difratômetro de raios X da Bruker, modelo D2 PHASER.

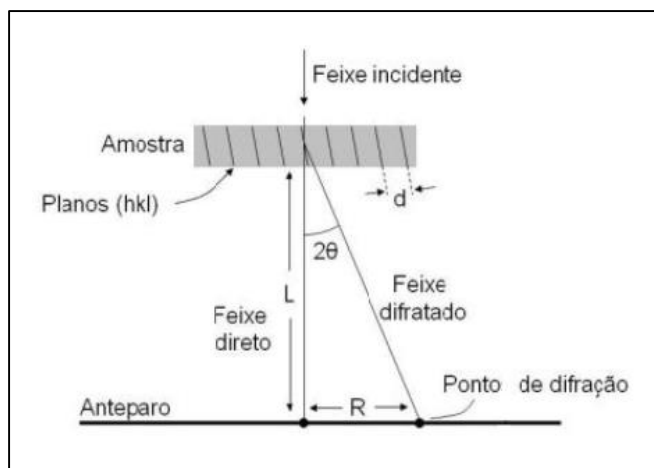
2.3.2 Difração de elétrons

A física como outras ciências, se utiliza de modelos para explicar os fenômenos naturais. Em torno do século XX, o modelo clássico da física em relação ao comportamento da matéria e das ondas, divergia em resposta a diversos experimentos. Alguns novos modelos foram propostos para adequar este modelo clássico a uma nova realidade. Um dos modelos foi proposto por Louis de Broglie, sobre a existência de ondas de matéria. O caráter ondulatório do elétron foi detectado pela demonstração de que eles podem ser difratados. Durante os experimentos, um feixe de elétrons foi direcionado sobre um monocristal de níquel, e percebeu-se um padrão de difração como fossem ondas eletromagnéticas (ROA, 2008).

Há, no entanto, diferenças no tratamento a ser dado à difração de raios X e à difração de elétrons (ROA, 2008). A principal e fundamental diferença resulta do fato do elétron ser uma partícula carregada, podendo receber energia continuamente aumentando-se a voltagem a que estiverem submetidos, enquanto os fótons (radiação eletromagnética) não possuem carga sendo normalmente geradas pela emissão da radiação característica de materiais, com os tubos convencionais geradores de raios X. Isto faz com que a intensidade espalhada possa ser, no caso dos elétrons, da ordem de 10^4 vezes maior do que para os raios X (CASTILHO et al., 2005).

A difração de elétrons ocorre em ângulos muito pequenos, consequência do pequeno comprimento de onda do elétron ($\lambda=0,0417$ Å para 80 keV). Por isso os planos difratantes são quase paralelos ao feixe primário. A Figura 8 mostra o diagrama esquemático da relação entre o espaçamento R de pontos difratados e o comprimento da câmara L.

Figura 8 - Diagrama esquemático da relação entre o espaçamento R de pontos difratados e o comprimento da câmara L.



Fonte: Roa (2008).

A Figura 8 mostra uma seção longitudinal contendo um feixe primário, o feixe difratado, a amostra, a tela da imagem e o ângulo de Bragg em tamanho exagerado e o ângulo difratante θ . L é a distância entre a amostra e a placa fotográfica (comprimento de câmara) e R é a distância sobre a placa, entre o feixe direto transmitido e um ponto de difração (ROA, 2008). Analisando a Figura vemos que:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{R}{2L} \dots\dots\dots(2)$$

Como temos um valor muito pequeno para θ , segue-se que:

$$\theta_{hkl} = \frac{R}{2L} \quad (3)$$

Sendo R é a distância sobre a placa, entre o feixe direto transmitido e um ponto de difração, L é a distância entre a amostra e a placa fotográfica. Assim, pode-se reescrever a equação 1, considerando $n=1$, temos:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \theta_{hkl} \quad (4)$$

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \frac{R}{2L} \quad (5)$$

$$\lambda \cdot L = d_{hkl} \cdot R \quad (6)$$

Para este trabalho, a técnica de difração de elétrons foi realizada pelo Laboratório Multiusuário de Microscopia de alta resolução da Universidade Federal de Goiás - UFG.

2.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10^{-5} mm Hg. Microscópios modernos de transmissão possuem cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico (SOUSA, 2015).

Entre estes componentes, destacam-se os três seguintes pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importantíssimo da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica (SOUSA, 2015).

Em microscopia eletrônica de transmissão a imagem observada é a projeção de uma determinada espessura do material, havendo uma diferença com relação ao observado numa superfície. Enquanto que para sólidos amorfos é razoável supor uma distribuição uniforme de elétrons espalhados, para sólidos cristalinos a transparência a elétrons depende das condições de difração que diferem bastante conforme a direção. Quando um feixe de elétrons passa por uma lâmina de material cristalino, somente aqueles planos quase paralelos ao feixe incidente contribuem para a figura de difração (SOUSA, 2015).

As aplicações do MET vão ganhando espaço com o passar do tempo. Desde a observação de defeitos cristalinos a mais de 40 anos, passando pela observação e análise de defeitos de empilhamento, os quais não podem ser observados com os outros tipos de microscopia até a atual análise cristalográfica de muitas estruturas inorgânicas e orgânicas, este tipo de equipamento tecnológico tem contribuído muito para o desenvolvimento do conhecimento científico (SOUSA, 2015).

Para este trabalho, as medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas pelo Laboratório Multiusuário de Microscopia de alta resolução da Universidade Federal de Goiás - UFG.

2.3.4 Absorção UV-Vis

A absorção de radiação eletromagnética da região do ultravioleta (UV) (100-400 nm) e visível (Vis) (400-800 nm) por parte de moléculas, átomos ou íons, geralmente está relacionada às transições eletrônicas que ocorrem por interação da radiação eletromagnética com a amostra. Dessa forma, um elétron pode ser promovido de um estado eletrônico de menor energia para um estado eletrônico de maior energia (MARTINHO, 1994). Esta técnica consiste em avaliar o quanto de luz um material absorve, considerando o quanto de luz é transmitida através do mesmo. Dessa forma, baseada em uma medida de transmitância (T), que é determinada pela razão entre a intensidade da radiação que atravessa a amostra (I) e a intensidade da radiação incidente (I_0) (SANCHES, 2018).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (7)$$

A intensidade transmitida varia com a distância (l) que a radiação percorre, de acordo com a Lei de Beer-Lambert:

$$I = I_0 10^{-\epsilon c l} \quad (8)$$

Sendo ϵ é o coeficiente de absorção, c a concentração molar e l a espessura do material ao qual a luz atravessa. Assim, a absorbância (A) pode ser definida a partir da Lei de Beer-Lambert:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T) \quad (9)$$

A absorbância pode ser dada em função do comprimento de onda ou da energia dos fótons, onde a energia está relacionada com o comprimento de onda pela relação:

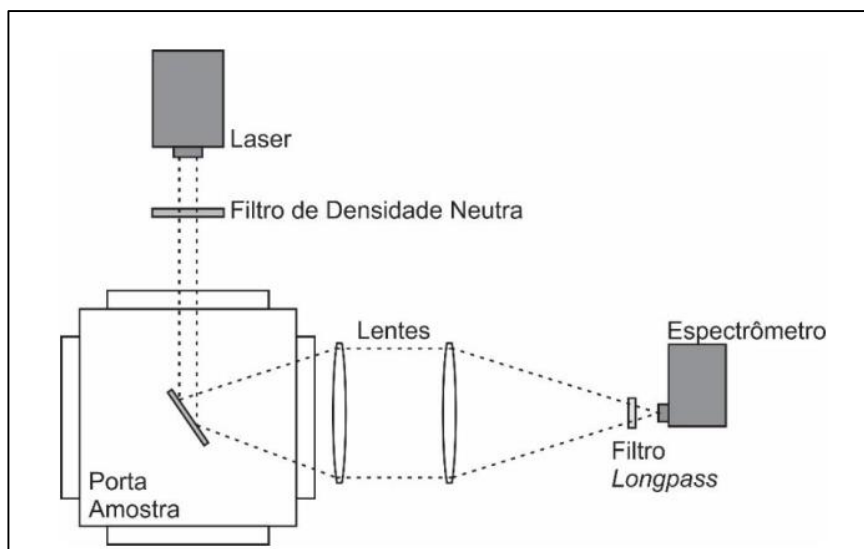
$$E (eV) = \frac{1239,8}{\lambda(\text{nm})} \quad (10)$$

Para este trabalho, a técnica de absorção UV-Vis foi realizada tanto no Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados (DFMNano), quanto no Laboratório Multiusuário na UTFPR, Londrina. No Laboratório DFMNano, foi utilizado uma lâmpada H4 com potência de 60/55 W e um espectrômetro CCD da marca Edmund Optics, modelo BRC112E-USB-VIS/NIR. No Laboratório Multiusuário, o equipamento utilizado foi o espectrofotômetro da Biochrom, modelo Libra S60.

2.3.5 Fotoluminescência

Na técnica de fotoluminescência a luz incidente sobre um material é absorvida, ocorrendo o efeito denominado como foto-excitação. Esse efeito faz com que os elétrons da amostra sejam excitados, passando do estado eletrônico fundamental para estados eletrônicos excitados. Dessa forma, no momento em que os elétrons retornam ao seu estado fundamental, é emitido pela material energia na forma de fótons (processo radiativo) ou não (processo não radiativo) (RODRIGUES; GALZERANI, 2012). A análise dessa luz emitida contém informações sobre os níveis de energia envolvidos nessa transição os quais, por sua vez, são característicos de cada elemento, tornando seu espectro de emissão uma identidade única. A detecção da emissão da amostra é realizada em função do comprimento de onda, e pode ser feita através de um espectrômetro (SANCHES, 2018). O esquema do sistema utilizado para medição da PL é apresentado na Figura 9.

Figura 9 - esquema do sistema utilizado para medição da PL.



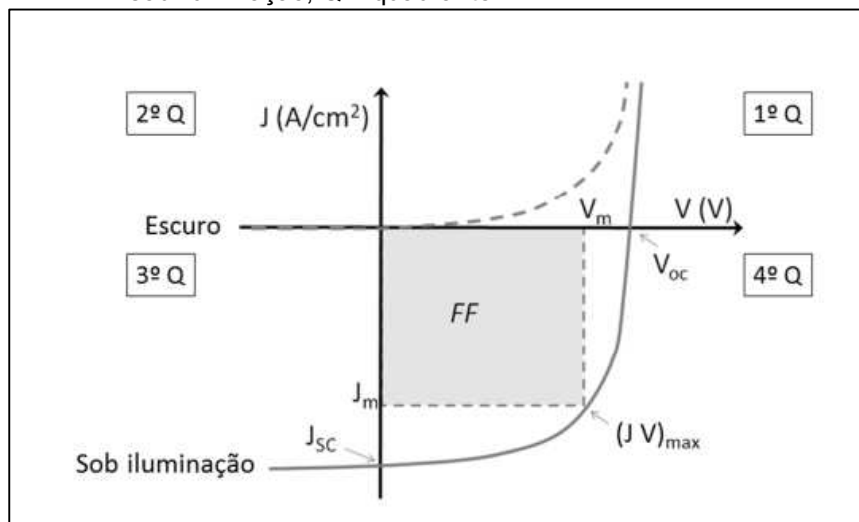
Fonte: Cordeiro (2017).

Para o este trabalho, a técnica de fotoluminescência foi realizada no Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados (DFMNano), na UTFPR, Londrina. Foi um laser com emissão em 980 nm com potência próxima de 400 mW e um espectrômetro CCD da marca Edmund Optics, modelo BRC112E-USB-VIS/NIR, além de lentes e filtros para colimação e controle da intensidade do feixe de luz.

2.3.6 Curva $J \times V$

A curva característica de densidade de corrente em função da tensão aplicada ($J \times V$) fornece a resposta elétrica dos dispositivos fotovoltaicos (YAMAMOTO,2014). A Figura 10 mostra uma curva característica para um dispositivo na ausência de luz e sob iluminação. A tensão de circuito aberto (V_{oc}) e a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) estão indicadas na curva sob iluminação. Trata-se de uma representação para o comportamento ideal de um dispositivo fotovoltaico. A curva no escuro representa a resposta para um diodo retificado onde há corrente elétrica apenas para tensão direta aplicada.

Figura 10 - Curva $J \times V$ para um dispositivo fotovoltaico ideal no escuro e sob iluminação, $Q =$ quadrante.



Fonte: Yamamoto (2014).

Os parâmetros que podem ser obtidos diretamente através de curvas $J \times V$ para caracterização dos dispositivos fotovoltaicos, são tensão de circuito aberto (V_{oc}) e densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) (SOBRINHO, 2016; YAMAMOTO, 2014). Tensão de circuito aberto (V_{oc}) é definida como a tensão entre os terminais de uma célula fotovoltaica quando não há corrente elétrica circulando e é a máxima tensão que pode ser produzida pela célula. Este valor está diretamente relacionado com a estrutura de bandas dos materiais que compõem o dispositivo fotovoltaico. A densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) é o valor máximo de densidade de corrente que pode ser obtido em um dispositivo sem a aplicação de tensão quando o dispositivo está sob iluminação. Este valor está diretamente relacionado com a eficiência de conversão de fótons em portadores de cargas livres e com a mobilidade dos portadores de cargas nos materiais (YAMAMOTO, 2014).

O principal fator de um dispositivo fotovoltaico é a sua capacidade de converter energia solar em eletricidade, que é indicado pela eficiência de conversão de potência (PCE). Para calcular este valor, além dos parâmetros definidos acima, é necessário calcular-se o fator de preenchimento (FF), que pode ser avaliado através da análise da curva $J \times V$ do dispositivo (ZELAYA, 2015).

O fator de preenchimento (FF) é a razão entre a potência máxima fornecida pelo dispositivo e a potência nominal do mesmo. Este fator está

diretamente relacionado com a quantidade de energia elétrica que pode ser extraída de uma célula fotovoltaica (ZELAYA, 2015). Matematicamente:

$$FF = \frac{(J \cdot V)_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (11)$$

Sendo J e V , no numerador, são valores para o par ordenado de densidade de corrente e tensão aplicada que maximizam o produto $(J \cdot V)$. A área representada por $(J \cdot V)_{max}$ e os parâmetros J_{sc} e V_{oc} estão indicados na Figura 10. A eficiência de conversão de energia (PCE) é a razão entre a potência elétrica máxima gerada pela célula, P , e a potência de luz incidente, P_{in} (ZELAYA, 2015). Matematicamente:

$$PCE = \frac{P}{P_{in}} = \frac{(J \cdot V)_{max}}{I_0} \quad (12)$$

onde I_0 é a intensidade de luz incidente no dispositivo. Em termos do fator de preenchimento FF , a expressão para o cálculo de PCE é:

$$PCE = FF \frac{J_{sc} V_{oc}}{I_0} \quad (13)$$

Para a determinação da eficiência PCE de uma célula solar é necessário a realização da medida J - V sob iluminação de luz branca com intensidade de 100 mW/cm^2 . O fator de preenchimento e a eficiência de conversão de potência dependem do formato das curvas J - V (ZELAYA, 2015).

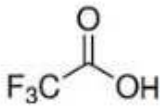
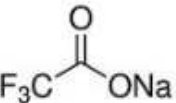
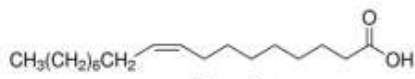
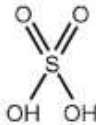
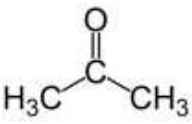
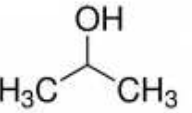
Para o este trabalho, as medidas de $J \times V$ foram realizadas no Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados (DFMNano), na UTFPR, Londrina. Foi utilizado um simulador solar da Abet Technologies, modelo 10500, além de uma unidade de alimentação e medição de precisão da Keysight, modelo B2901A. A técnica foi empregada para cálculo da eficiência de conversão de energia (PCE) dos dispositivos fotovoltaicos confeccionados.

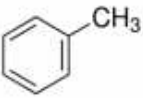
3 METODOLOGIA

3.1 SÍNTESE DE $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$

Os materiais utilizados para síntese de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$, preparação dos substratos e das amostras estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Materiais utilizados para a síntese de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ preparação dos substratos e amostras.

Nomenclatura	Fórmula /Estrutura química	Função	Fornecedor
Óxido de Ítrio	Y_2O_3	Precursor	Sigma Aldrich
Óxido de Ítérbio	Yb_2O_3	Precursor	Sigma Aldrich
Óxido de Érbio	Er_2O_3	Precursor	Sigma Aldrich
Ácido trifluoroacético		Precursor	Sigma Aldrich
Trifluoroacetado de sódio		Precursor	Sigma Aldrich
1-Octadeceno	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$	Surfactante	Sigma Aldrich
Ácido Oleico		Solvente Reacional	Sigma Aldrich
Ácido Sulfúrico		Solvente	Synth
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	Solvente	Sigma Aldrich
Água ultrapura	H_2O	Solvente	UTFPR
Acetona		Solvente	Synth
Álcool isopropílico		Solvente	Sigma Aldrich

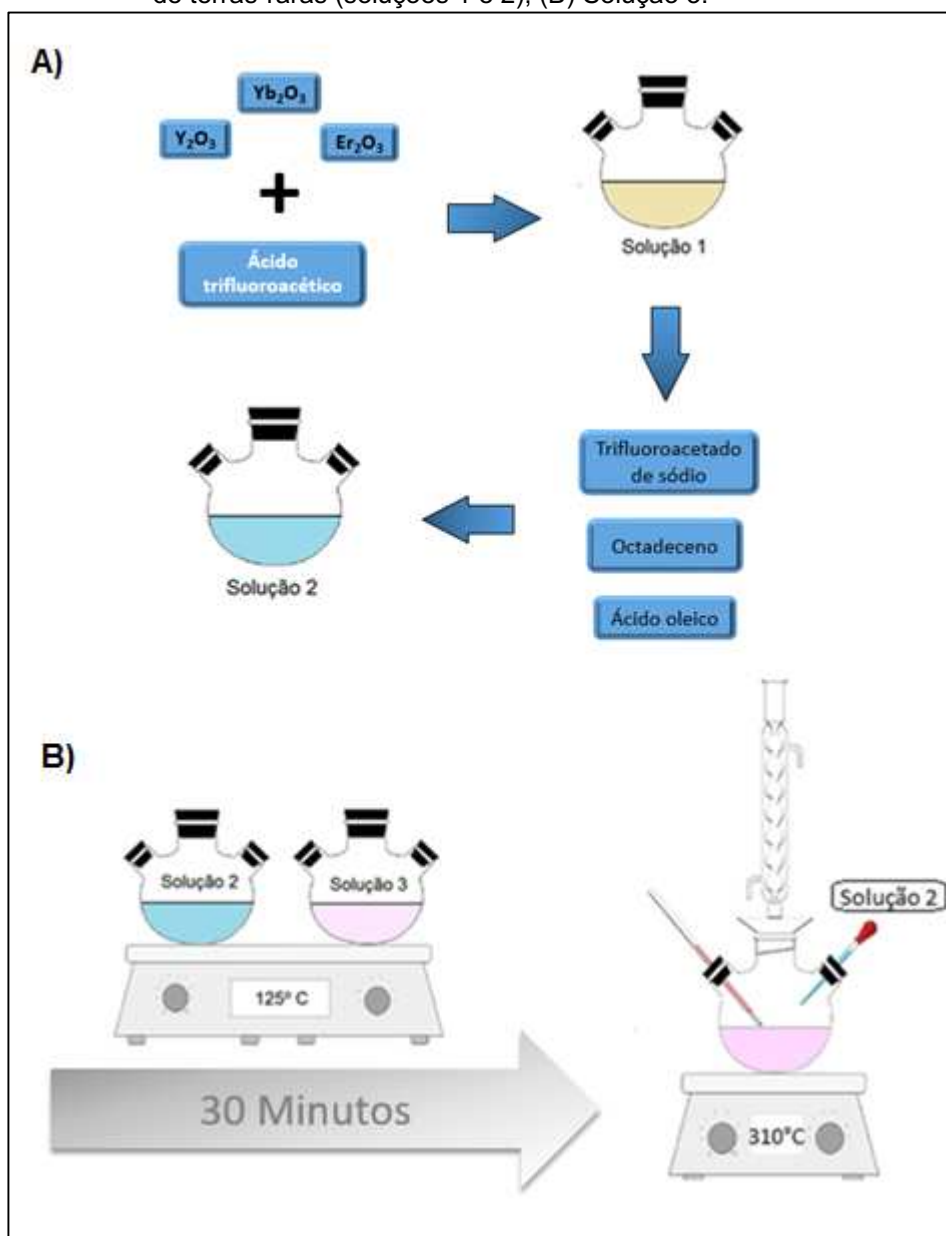
Tolueno		Solvente	Sigma Aldrich
Lâminas de vidro	-	Substrato	Ádria laboratórios
Argônio	Ar	Gás inerte	White Martins

Fonte: Autoria própria.

A síntese das nanopartículas (NPs) de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ foi realizada através da decomposição térmica dos precursores de trifluoroacetato em um solvente orgânico de elevado ponto de ebulição. Esta abordagem foi utilizada por Boyer, Cuccia e Capobianco (2007) para produzir esta matriz, uma vez que, o procedimento aproveita o fato de que os trifluoroacetatos metálicos se decompõem termicamente para formar a matriz $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$.

Nesta síntese, produziu-se uma matriz NaYF_4 dopada com 20% e Yb^{3+} e 2% de Er^{3+} . Os precursores de trifluoroacetato de terras-raras (TR) foram preparados a partir de seus óxidos correspondentes, TR_2O_3 (TR = Y, Yb, Er), 0,2202 g, 0,0985 g, 0,0096 g, respectivamente, adicionados a 5,0 mL ácido trifluoroacético e 5,0 mL de água ultrapura em um balão de três bocas, formando a solução 1 e mantida sob agitação e temperatura de 60 °C até completa evaporação dos solventes. Em seguida, 0,3400 g de trifluoroacetato de sódio foi adicionado a essa solução com 5,0 mL de octadeceno e 10,0 mL de ácido oleico, formando a solução 2 conforme representado na Figura 11 (A):

Figura 11 – (A) Representação esquemática para a preparação de trifluoroacetato de terras-raras (soluções 1 e 2); (B) Solução 3.

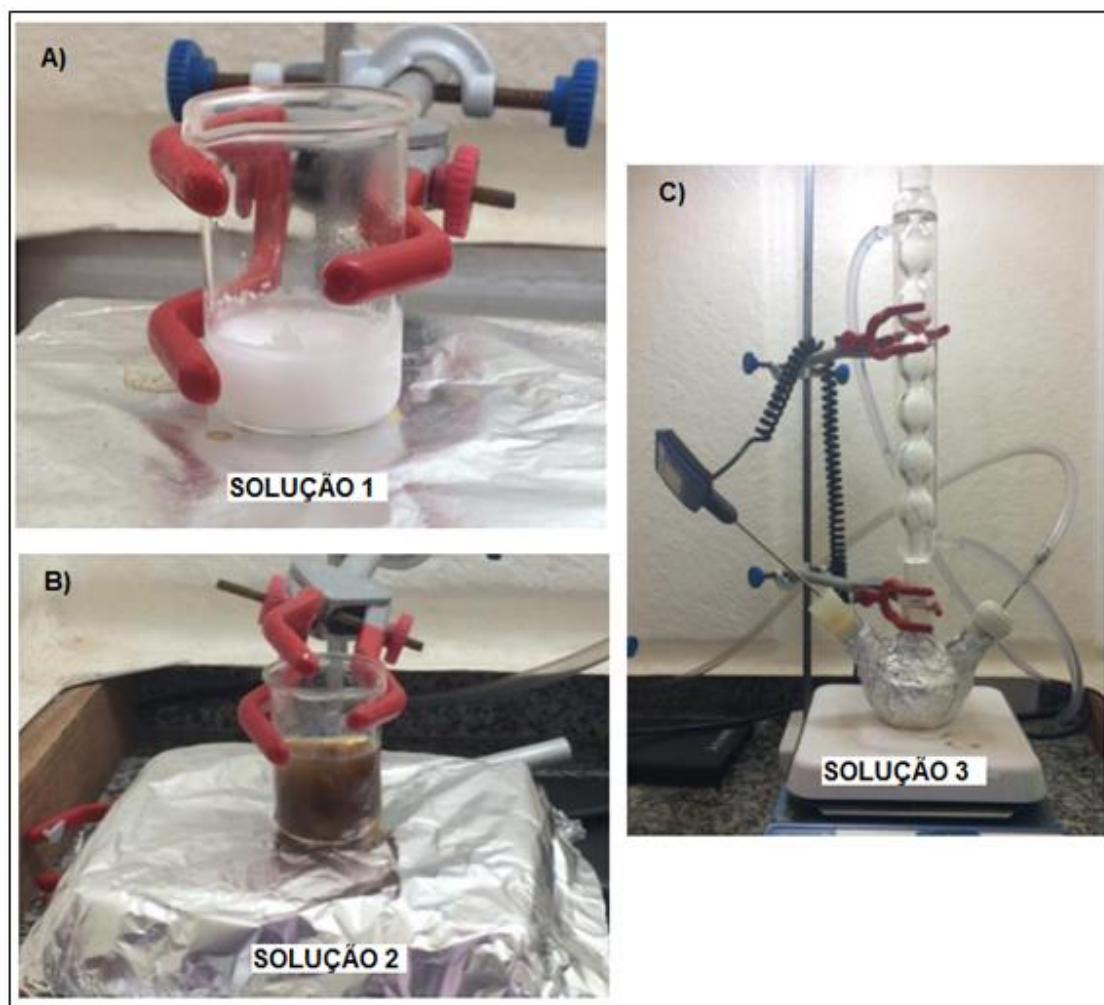


Fonte: Autoria própria.

Em sequência, conforme ilustrado na Figura 11 (B), uma terceira solução (solução 3) de 15,0 mL de octadeceno e 10,0 mL de ácido oleico foi preparada em um segundo balão de três bocas. Ambas as soluções foram aquecidas lentamente a $125^\circ C$, sob agitação, e permanecendo nesta temperatura durante 30 minutos para remover a água e oxigênio residual. A solução 3 foi aquecida a $310^\circ C$ em atmosfera de Argônio e mantido a esta temperatura. A solução 2 mantida a $125^\circ C$ foi transferida para a solução 3 por um período de, aproximadamente, 15

minutos através do método conhecido como injeção a quente. Após concluída a adição, a temperatura da mistura reacional foi reduzida para 305 °C e mantida a esta temperatura durante 1 hora sob atmosfera de Argônio e em seguida, resfriada à temperatura ambiente. A Figura 12 mostra as imagens do experimento.

Figura 12 – (A) Solução 1; (B) Solução 2; (C) Solução 3.

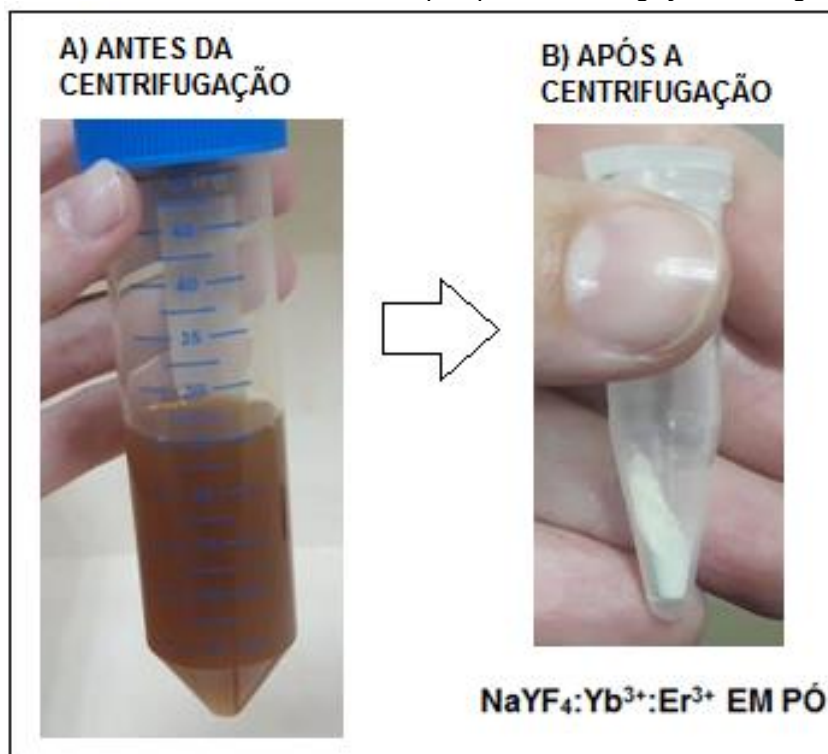


Fonte: Autoria própria.

As NPs foram precipitadas pela adição de excesso de acetona e isolado via centrifugação a uma velocidade de 10.000 rpm por 10 minutos. O processo foi realizado três vezes. Por fim, o material precipitado foi secado a uma temperatura de 50 °C e em sequência armazenado. Para este trabalho foram realizadas 6 sínteses de $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}:2\%\text{Er}^{3+}$ nomeadas como S2, S3, S4, S5, S6 e S7. A

Figura 13 mostra a solução após a síntese antes da centrifugação e as NPs em pó após a centrifugação.

Figura 13 – (A) Solução logo após a síntese de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$; (B) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ em pó após a centrifugação e secagem.



Fonte: Autoria própria.

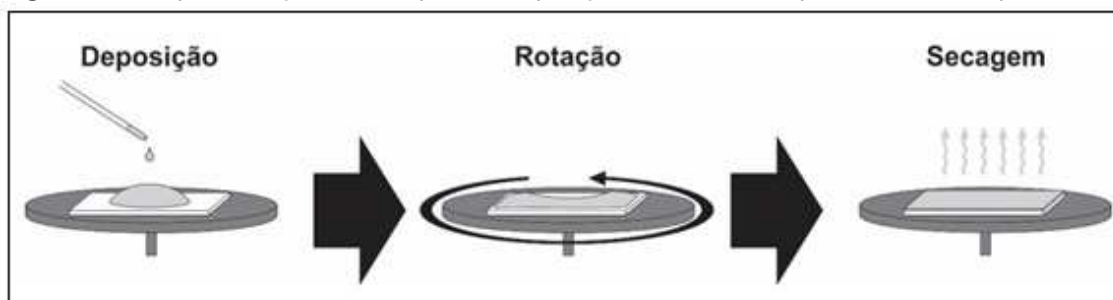
3.1.1 Preparação das amostras $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$

Após conclusão da síntese de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$, preparou-se 3 tipos de amostras contendo este material: amostras dispersas em tolueno, amostras em pó e amostras em filme.

Para confeccionar amostras dispersas em tolueno utilizou-se 1% $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ (em peso). Para amostras em filme, utilizou-se a mesma concentração das amostras dispersas, no entanto, houve a deposição sequencial de 4 camadas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ em um substrato de vidro. A deposição foi realizada pela técnica de *spin coating*, na qual consiste em aplicar a solução do material, com o qual se deseja confeccionar o filme fino, em cima do substrato preso em uma base rotatória, com um sistema que permite o controle da

velocidade de rotação aplicada ao substrato. Neste caso, utilizou-se rotação de 1000 rpm por 15 segundos, e sequencia, rotação de 3000 rpm por 30 segundos. Posteriormente, os substratos foram aquecidos a uma temperatura de 50 °C. A Figura 14 ilustra a representação das etapas de deposição de filmes finos pela técnica *spin coating*.

Figura 14 - Representação das etapas de deposição de filmes fino pela técnica de *spin coating*.



Fonte: Cordeiro (2017).

Para as amostras em pó, utilizou-se o material resultante da síntese e com o auxílio de um almofariz e pistilo, realizou-se a maceração deste material para homogeneização e uniformidade das partículas.

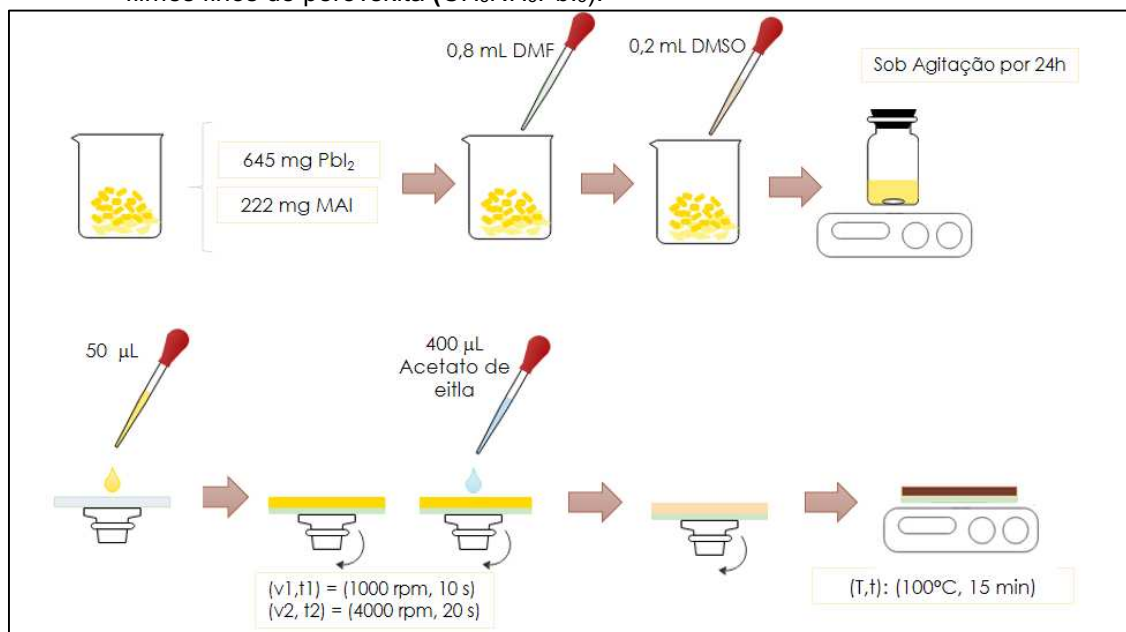
3.2 SÍNTESE DE PEROVSKITA

A síntese de perovskita híbrida de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ foi baseada no trabalho de Silva *et al.*, (2020) no qual utiliza-se como precursores iodeto de chumbo (PbI_2) e N, N- iodeto de metil-amônio (MAI) dissolvidos em dimetilformamida (DMF) e dimetilsulfóxido (DMSO).

Para a confecção das amostras em filme, foi utilizado o método de uma etapa com engenharia do solvente, ou seja, preparou-se uma solução 1,40 M de PbI_2 e MAI dissolvidos em uma mistura de solventes DMSO e DMF na proporção (1:4). Em sequência, depositou-se 50,0 μL dessa solução em um substrato de vidro e realizou-se a técnica de *spin coating* com velocidades de rotação de 1000 e 4000 rpm, por 10 e 20 segundos, respectivamente. Ainda durante os últimos

segundos de rotação do *spin*, um antissolvente da perovskita (no caso, acetato de etila) foi adicionado sobre o filme de perovskita. Posteriormente, realizou-se tratamento térmico da amostra em 100 °C por um período de 15 minutos. A Figura 15 representa o método engenharia do solvente utilizado no trabalho.

Figura 15 - Representação esquemática do método engenharia do solvente para a fabricação de filmes finos de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).



Fonte: Autoria própria.

Ao preparar a solução precursora de perovskita é observado coloração amarela e com o passar das 24 horas sob agitação a solução torna-se amarelo ouro. O filme formado após o tratamento térmico possui coloração marrom quando colocado contra a luz e possui espessura média de $250 \pm 5,5 \text{ nm}$. A Figura 16 são imagens reais da solução precursora de perovskita e do filme produzido.

Figura 16 – (A) Solução precursora de perovskita; (B) Filme de perovskita após o tratamento térmico.



Fonte: Autoria própria.

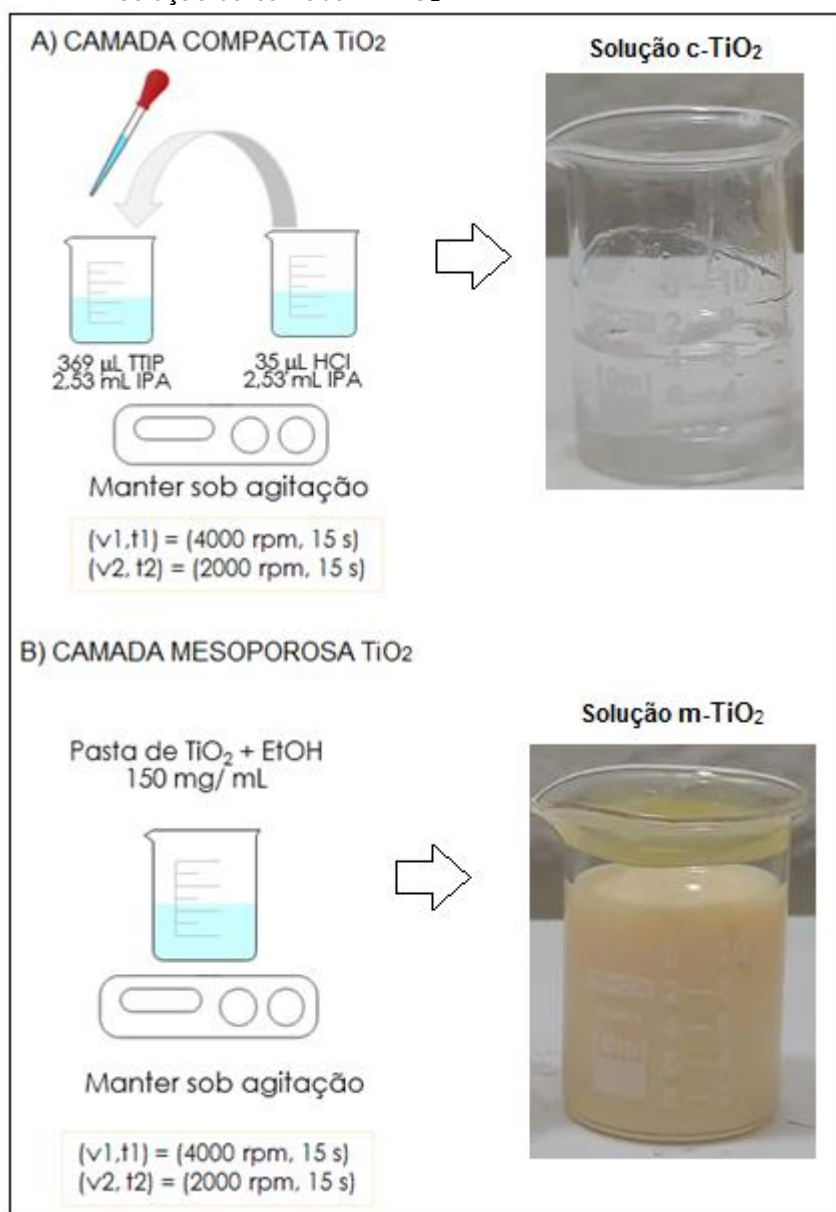
3.3 SÍNTESE DE DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO_2)

A síntese de TiO_2 foi realizada conforme apresentado por Vivo *et al.*, (2017) e colaboradores. Primeiramente, preparou-se a síntese de TiO_2 que foi utilizada como camada compacta (c- TiO_2) a partir dos precursores isopropóxido de titânio, álcool isopropílico e ácido clorídrico. Em um béquer misturou-se 2,53 mL de álcool isopropílico com 35,0 μL de ácido clorídrico sob agitação (solução A). Em sequência, preparou-se em outro béquer 2,53 mL de álcool isopropílico com 369,0 μL de isopropóxido de titânio sob agitação (solução B). Por fim, gotejou-se lentamente a solução A em B e manteve-se em agitação por, aproximadamente, 1 hora. Para realizar análise estrutural, depositou-se 50,0 μL desta solução em um substrato de vidro através da técnica *spin coating* em com velocidades de rotação de 4000 rpm e 2000 rpm por 15 segundos em cada velocidade.

Para a síntese de TiO_2 que foi utilizada como camada mesoporosa (m- TiO_2) utilizou-se 150,0 mg de pasta de TiO_2 e dissolvida em 1,0 mL de álcool etílico mantida sob agitação. Em seguida, depositou-se 50,0 μL desta solução em um substrato de vidro através da técnica *spin coating* em com velocidades de rotação de 4000 rpm e 2000 rpm por 15 segundos em cada velocidade. Ambas camadas

passaram por processo de secagem em uma temperatura de 100 °C por 10 minutos e finalmente, foram sinterizadas em uma temperatura de 500 °C por 30 minutos (VIVO *et al.*,2017). A Figura 17 mostra o esquema de preparação das camadas de TiO₂.

Figura 17 –A) Preparação solução da camada c-TiO₂; B) Preparação da solução da camada m-TiO₂.



Fonte: Autoria própria.

3.4 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Serão descritos os procedimentos de preparação e limpeza dos substratos de vidro para fins de análises de caracterização estrutural e espectroscópicas dos materiais sintetizados.

Inicialmente, as lâminas de vidro foram cortadas em dimensões de, aproximadamente, 2,5 x 1,0 cm e em sequência, foram tratados com solução “piranha”, formada por ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, para a remoção de possíveis contaminações e impurezas nas superfícies dos mesmos. O preparo da solução consiste em adicionar três partes (em volume) do ácido sulfúrico (H_2SO_4) a uma parte de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os substratos foram mantidos nesta solução por 30 minutos e em seguida foram enxaguados abundantemente com água deionizada.

Em seguida, os substratos ficaram totalmente imersos em uma solução 2% de Extran e foram submetidos a banho em ultrassom por 30 minutos com aquecimento. Para finalizar, realizou-se banho em ultrassom aos substratos com álcool isopropílico com duração de 30 minutos, sendo descartado o álcool após o procedimento. Por fim, os substratos foram armazenados em um recipiente com álcool isopropílico.

3.5 CONFECÇÃO DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

A Figura 18 ilustra as preparações sequenciais para a confecção e montagem do dispositivo fotovoltaico.

Figura 18 – Etapas para confecção do dispositivo fotovoltaico.



Fonte: Autoria própria.

A primeira etapa iniciada preparando dos substratos de vidro/FTO. Foi realizado o corte dos substratos utilizando-se um cortador de vidro. As lâminas de

vidro/FTO foram cortadas com dimensões de 2,5 cm de comprimento e 1,0 cm de largura. Em seguida, foi realizada a corrosão dos substratos com pasta de zinco, a qual foi preparada através da mistura de pó de zinco com água destilada, e um béquer contendo ácido clorídrico e água destilada na proporção de 1:1 foram preparados. Então, uma extensão de 1,5 cm do comprimento dos substratos de vidro/FTO foi protegida com fita Kapton, ficando exposto 1,0 cm de FTO na extremidade para corrosão. Na sequência, a região desprotegida dos substratos foi coberta com a pasta de zinco e imersas no béquer contendo a solução ácida na qual ocorreu a corrosão. Finalmente, os substratos foram enxaguados com água destilada corrente e realizada a limpeza dos substratos conforme descrito no item 3.4.

Na segunda etapa foi realizada a deposição do TiO_2 seguindo a mesma metodologia descrita neste trabalho para a deposição do TiO_2 sobre substrato de vidro. Contudo, uma extensão de 1,0 cm do comprimento dos substratos de vidro/FTO foi protegida com fita Kapton de forma que uma extremidade dos substratos ficasse com FTO exposto para servir como contato negativo na caracterização dos dispositivos.

Na terceira foi realizada a deposição da camada de perovskita seguindo a mesma metodologia descrita neste trabalho. A deposição de P3HT (poli-3-hexiltiofeno), dissolvido em diclorobenzeno, foi realizada através da técnica de *spin coating* em uma velocidade inicial de 800 rpm por um tempo de 10 segundos, e em seguida, aumentou-se a velocidade para 1500 rpm por 50 segundos.

A etapa final, que consistiu na deposição dos contatos de ouro, para fechar cada dispositivo foi realizada utilizando 80 mg de fio de ouro no cadinho da evaporadora. Os substratos são fechados em uma máscara e essa é fixada no porta amostras giratório da evaporadora. Sequencialmente, a câmara da evaporadora é hermeticamente fechada e o sistema de vácuo é acionado para atingir uma pressão de 1×10^{-1} Pa no interior da câmara. Atingindo a pressão necessária, o circuito de aquecimento programado para atingir 1400°C é fechado e a temperatura é mantida, aproximadamente, por 2 minutos, onde a evaporação ocorre.

É válido ressaltar que todas as deposições de filmes para a confecção do dispositivo fotovoltaico foram realizadas em atmosfera aberta, sem controle

rigoroso da umidade e todas soluções precursoras dos filmes foram produzidas no dia anterior à montagem do dispositivo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

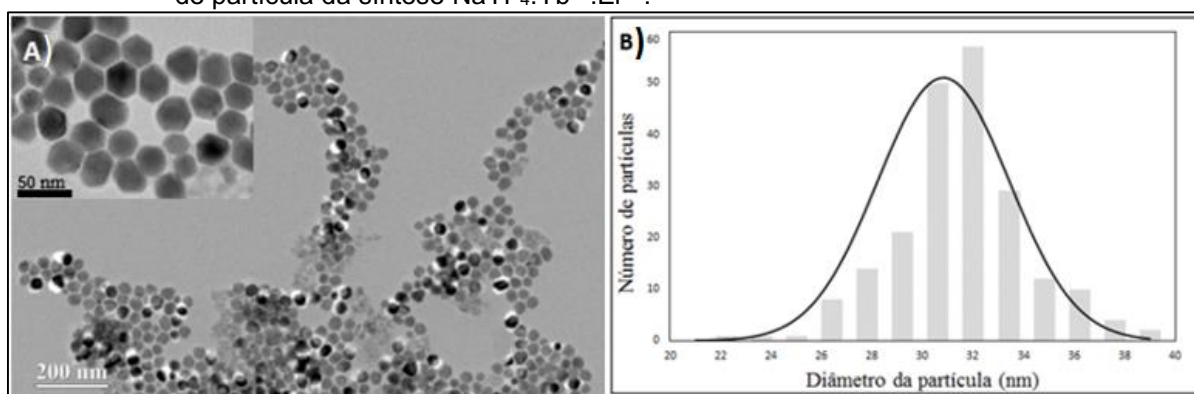
4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DE $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$

4.1.1 Microscopia eletrônica de transmissão

Diferente de materiais a granel ou moléculas, as propriedades eletrônicas e ópticas de NCs coloidais dependem fortemente de seu tamanho e forma (SCHMID, 1992) (YILIGUMA; TANG; ZHENG, 2017). O controle do tamanho físico dos materiais pode ser usado para ajustar as propriedades dos materiais (MURRAY; KAGAN; BAWENDI, 2000).

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas pelo Laboratório Multiusuário de Microscopia de alta resolução da Universidade Federal de Goiás - UFG. A Figura 19 (A) mostra a imagem obtida através da microscopia eletrônica de transmissão; a Figura 19 (B) mostra a distribuição do tamanho de partículas da síntese $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$.

Figura 19- A) Imagem de microscopia de transmissão de nanocristais de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$. O *insert* mostra a figura ampliada dos nanocristais. B) Histograma de distribuição de tamanho de partícula da síntese $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$.



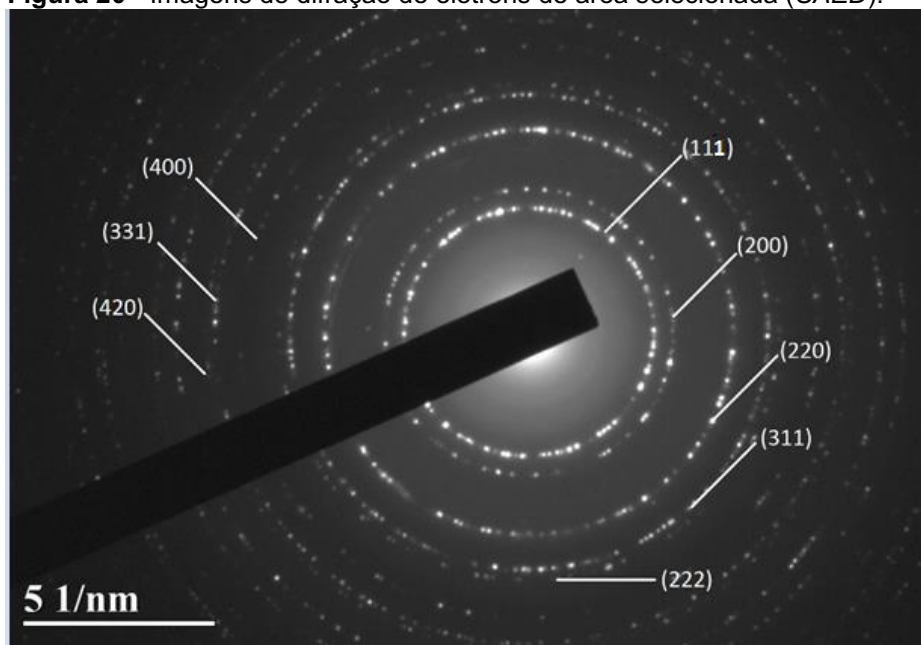
Fonte: autoria própria.

A partir da Figura 19 (A) é possível observar que as nanopartículas apresentam morfologias semelhantes. O *insert* em escala 50 nm indica que as

partículas possuem aparência semelhante a hexágonos. Por meio do programa *Imagej*, pôde-se realizar uma análise detalhada de, aproximadamente, 250 partículas, que apresentam tamanho médio de $30,8 \pm 2,6$ nm, como mostra a Figura 19 (B). Ainda, nesta figura é constatado que a distribuição de tamanho de partículas é monodispersa. Estes resultados assemelham-se aos resultados obtidos por Boyer, Cuccia e Capobianco (2007) utilizados como referência.

Após observar a morfologia das partículas, é de fundamental importância a identificação da estrutura cristalina da fase presente nesta síntese. Sólidos cristalinos podem ser representados pela regularidade de arranjos distribuídos em três dimensões do espaço, a periodicidade do cristal faz com que existam planos separados por distâncias fixas (d_{hkl}) em diferentes direções (θ_{hkl}) (SOUSA, 2015). A relação entre estrutura cristalina e a condição para ocorrer difração é definida pelas equações de 1 a 6 conforme descritas no item 2.3.2. A Figura 20 mostra a imagem de difração de elétrons de área selecionada (abreviada como SAED, em inglês).

Figura 20 - Imagens de difração de elétrons de área selecionada (SAED).



Fonte: Autoria própria.

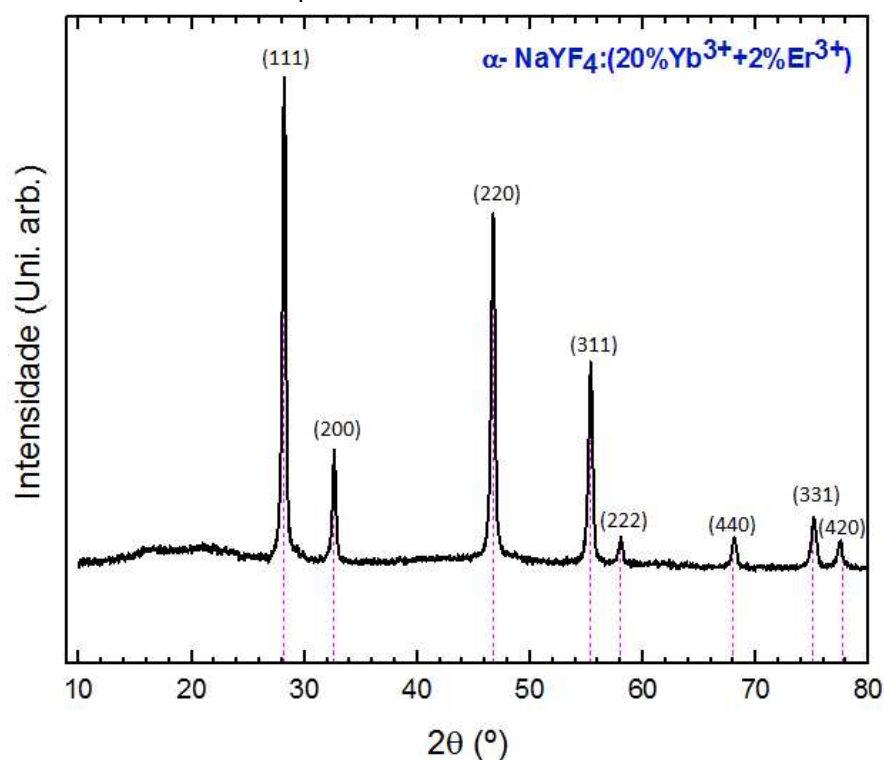
A partir da Figura 20 pode-se indicar que as nanopartículas sintetizadas são policristalinas com planos em (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) e

(420). De acordo com a morfologia obtida para nesta síntese de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ e com os valores obtidos para as distâncias interplanares pode-se sugerir que houve a formação da fase $\alpha\text{-NaYF}_4$. Afim de confirmar a formação dessa fase, realizou-se caracterização através da técnica de difratometria de raios X (DRX), conforme apresentado no próximo item (4.1.2).

4.1.2 Difração de raios X

A medida de DRX para amostra em pó de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ foi realizada no laboratório multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Campus Londrina). A Figura 21 mostra o resultado de DRX para essa amostra.

Figura 21 – Padrões experimentais de difração de raio x (DRX) para amostra em pó de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$.



Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 21 pode-se observar picos de difração nos ângulos de, aproximadamente, 28,1°, 32,5°, 46,7°, 55,3°, 58,0°, 68,1°, 74,9° e 77,6° correspondem, respectivamente, aos planos (111), (200), (220), (311), (222),

(440), (331) e (420), conforme apresentado por Boyer et. al, (2007) e correspondem a fase α de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$.

A Tabela 2 mostra os valores para espaçamento interplanar (d) calculados através da técnica de DRX, com auxílio do programa *Profex*, e através da técnica *SAED*, bem como os valores de referências. De acordo com Boyer et al., (2007) utilizou-se a carta padrão JCPDS: 6-0342 como referência.

Tabela 2 - Valores para espaçamento interplanar (d) calculados através das técnicas de DRX e *SAED*.

hkl	Distância interplanar d (Å)		
	$\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}:2\%\text{Er}^{3+}$ (DRX)	$\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}:2\%\text{Er}^{3+}$ (SAED)	Boyer et al. (2007)
(110)	3,15	3,14	3,14
(200)	2,74	2,75	2,73
(220)	1,94	1,93	1,93
(311)	1,66	1,65	1,64
(222)	1,57	1,55	1,57
(400)	1,37	1,38	1,36
(331)	1,26	1,26	1,26
(420)	1,23	1,22	1,22

Fonte: Autoria própria.

A partir dos valores presentes na Tabela 2 pode-se observar que tanto por *SAED* quanto por DRX, valores das distâncias interplanares indicam que houve a formação da fase α - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$.

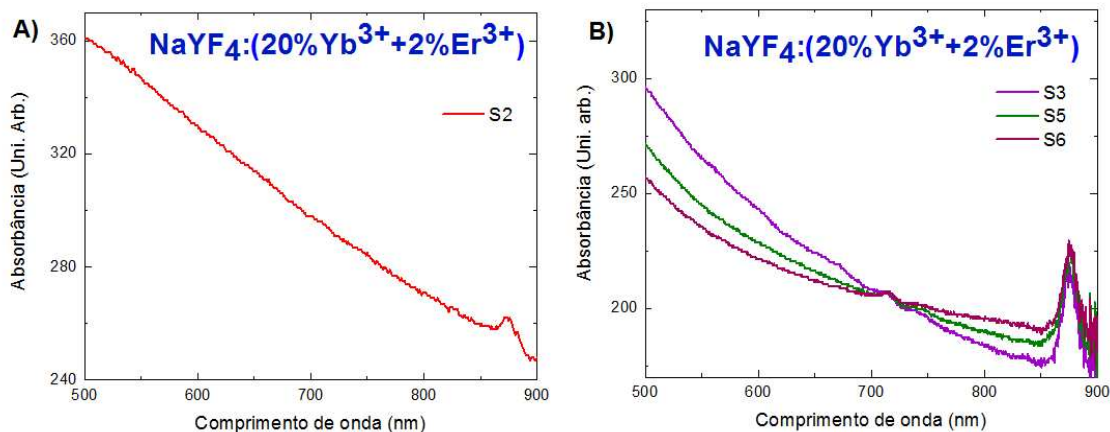
4.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$

4.2.1 Medidas de absorção UV-Vis

A medida de absorção óptica para amostra S2, dispersa em tolueno, foi realizada no Laboratório multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Campus Londrina). Para a realização desta medida, aproximadamente, 2,5 mL da solução foi colocado em uma cubeta de quartzo. A Figura 22 (A) mostra

o espectro de absorção da amostra S2. A Figura 22 (B) mostra os espectros de absorção S3, S5 e S6.

Figura 22 – Espectro de absorção das amostras. A) S2 dispersa em tolueno; B) S3, S5, S6 em forma de filme- fino.



Fonte: Autoria própria.

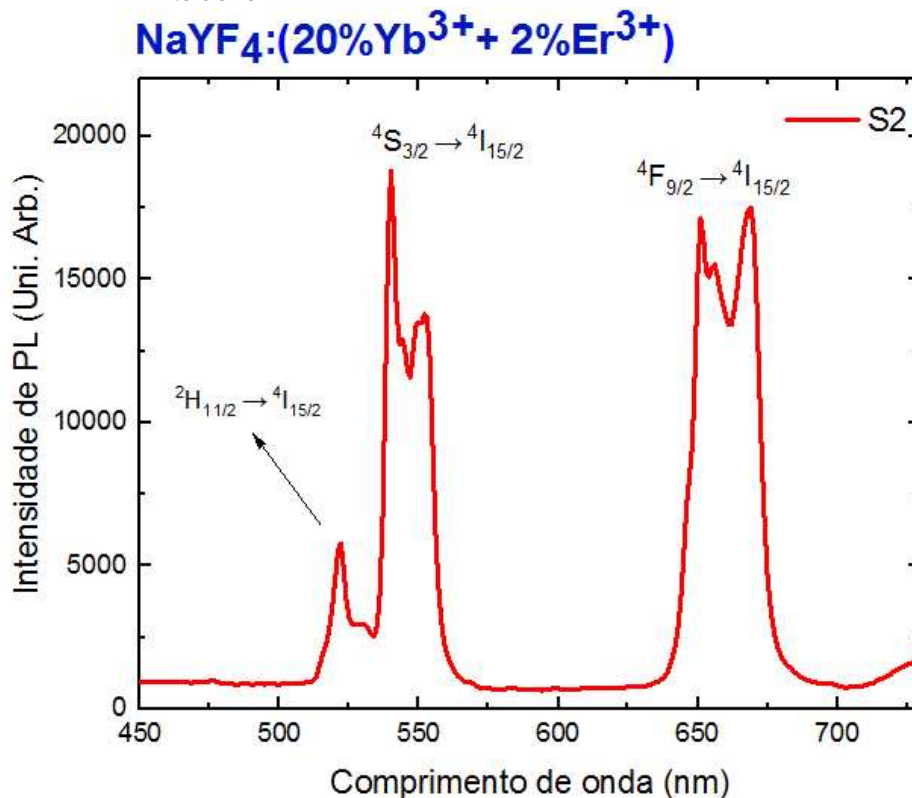
De acordo com a Figura 22 (A) é possível observar que a curva característica de absorção obtida para amostra S2 dispersa em tolueno é semelhante a absorção óptica reportado por Zhao, et al. (2014) e Wu, Lin, Liang, Liu, Zhang e Yang (2013). Observando a Figura 22 (B) é possível notar que as curvas obtidas para amostras em filme possuem características semelhantes quando comparadas com a absorção óptica da amostra de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ dispersa em tolueno. Dessa forma, é possível indicar que as nanopartículas $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ na forma dispersa e em filme apresentam as mesmas características, com absorção próximo a 900 nm referente a absorção, principalmente, dos íons de Yb^{3+} .

4.2.2 Medidas de fotoluminescência com excitação em 980 nm

A medida de fotoluminescência para amostra S2, dispersa em tolueno, foi realizada no Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Campus Londrina) utilizando um laser de 980 nm com potência de 400 mW. Para a realização da medida,

aproximadamente, 2,5 mL da solução foi colocado em uma cubeta de quartzo. A Figura 23 mostra o espectro de fotoluminescência obtido.

Figura 23 – Espectro de fotoluminescência da amostra S2 dispersa em tolueno.

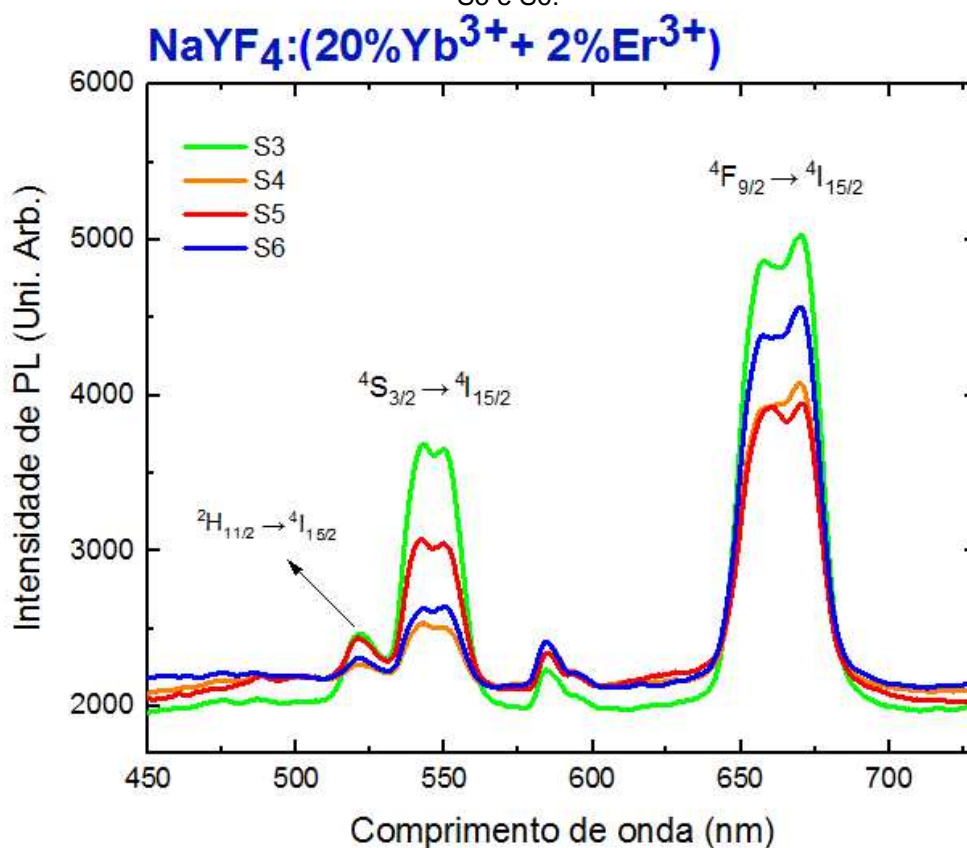


Fonte: Autoria própria.

Observando, no espectro de luminescência, as energias dos fótons emitidos, pode-se identificar as seguintes transições dos íons de Er³⁺: $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (~525 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (~550 nm), $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (~665 nm), $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (~727 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (~856 nm). Note que todas as transições equivalem a energias maiores do que as dos fótons incidentes. Temos, portanto, um processo de conversão ascendente de energia.

Para realização das medidas foram utilizadas amostras em forma de filmes finos. A Figura 24 mostra as curvas obtidas para fotoluminescência destas amostras.

Figura 24 – Espectro de fotoluminescência de filmes obtidos das amostras S3, S4, S5 e S6.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 24, pôde-se identificar as mesmas transições referentes aos íons de Er³⁺ observada na Figura 23. Sendo assim, para amostras em filmes processo de conversão ascendente de energia manteve-se. A Tabela 3 apresenta os picos de luminescência

Tabela 3 – Picos de luminescência obtidos para amostras NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺.

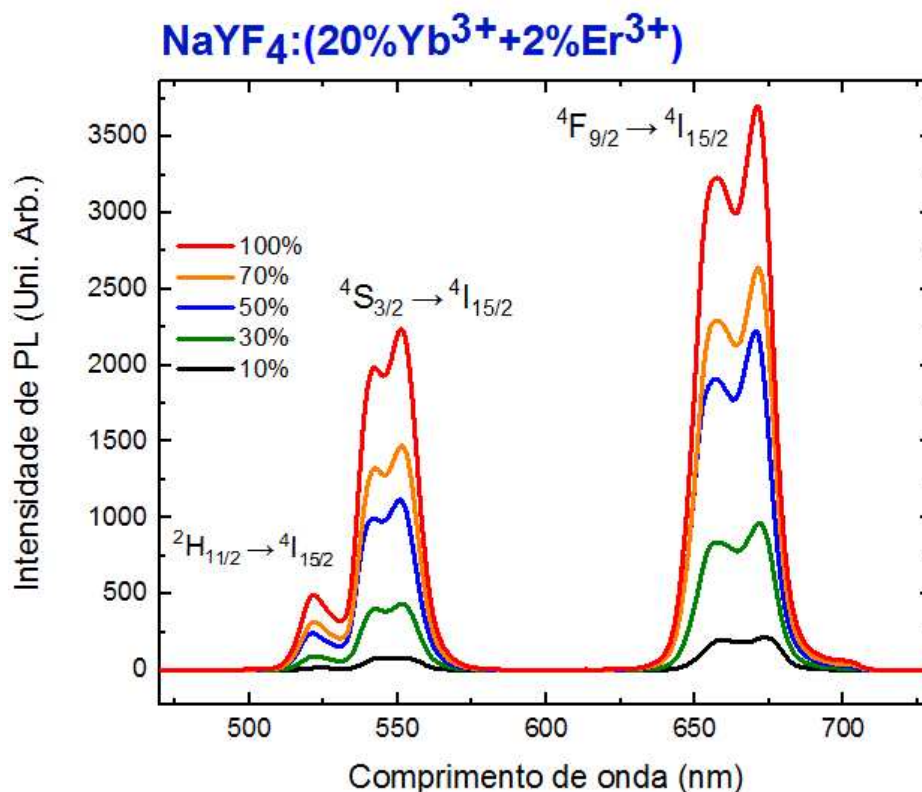
Transição	Comprimento de onda (nm)
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	525
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	550
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	665
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	727
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	807
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	856

Fonte: Autoria própria.

4.2.3 Medidas de fotoluminescência com excitação em 980 nm com variação de potência

As medidas de fotoluminescência com variação de potência para as amostras foram realizadas no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina. Utilizou-se um laser com excitação em 980 nm e com potência nominal de 400 mW. A variação de potência foi realizada com a inclusão de filtros de densidade neutra variável para atenuar a intensidade do laser. A Figura 25 apresenta a variação de potência para S6 em filme.

Figura 25 – Espectro de fotoluminescência com excitação em 980 nm com variação de potência para amostra S6.



Fonte: Autoria própria.

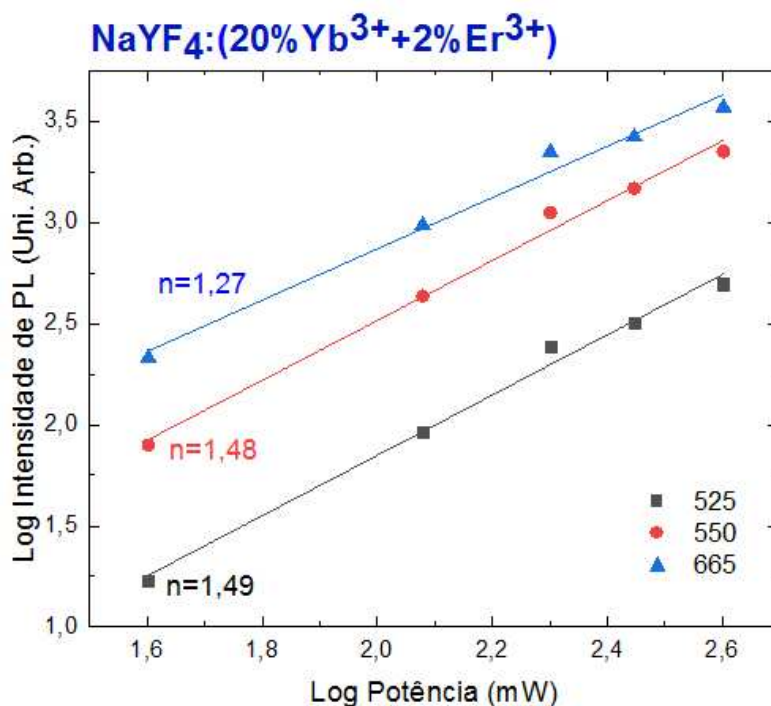
É possível observar que conforme aumentou-se a potência da fonte de excitação, as intensidades de emissão dos picos referentes às transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~525 nm), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~550 nm), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~665 nm) também aumentaram. O mesmo comportamento foi observado para as demais amostras.

Por meio da análise da relação entre a intensidade de emissão e a potência de excitação pode-se determinar o número de fótons envolvidos no processo de conversão ascendente de energia, no caso, para amostras dopadas com Yb^{3+} e Er^{3+} (JUNG *et al.*, 2015). No processo de conversão ascendente de luz a intensidade de emissão visível (IV) cresce proporcionalmente com a potência de bombeamento n da intensidade de excitação no infravermelho (IIR), isto é:

$$I_V \propto (I_{IR})^n \quad (14)$$

sendo n a razão entre o número de fótons absorvidos no infravermelho (RIBEIRO; ZANATTA; SARTORI, 1996) e necessários para popular os estados emissores; n é determinado pelo coeficiente angular da reta do gráfico do log da intensidade de conversão ascendente de energia em função do log da potência de excitação (JUNG *et al.*, 2015). A Figura 26 apresenta as emissões em 525, 550 e 665 nm em função da potência de excitação, em escala logarítmica, para a amostra S6.

Figura 26 – Representação log-log entre a intensidade de emissão visível em função da potência de excitação para amostra S6.

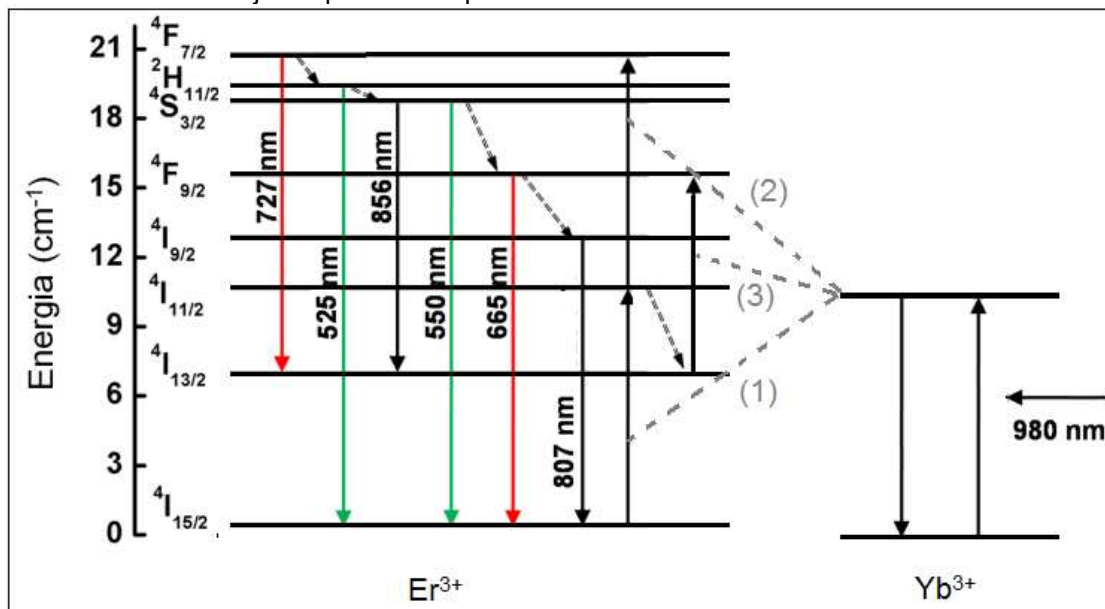


Fonte: Autoria própria.

Conforme pode ser observado a partir da Figura 26, a inclinação da reta (n) referente a transição observada em 525, 550 e 665 nm apresentam valores entre 1 e 2, o que indica que os processos de conversão ascendente para as bandas de emissão vermelha e verde envolvem absorção de dois fótons a 980 nm. Conforme reportado por Jung, *et al.*, (2015), a razão pela qual (n) não é exatamente 2 está associada à presença dos estados intermediários, uma vez que existem formas de decaimento concorrentes. Em altas potência, o sensibilizador saturado pode manter o aceitador (Er^{3+}) em um estado excitado ao invés de manter no estado fundamental, sendo assim, apenas uma transferência de energia subsequente pode ser necessária (JUNG *et al.*, 2015).

Analisando a disposição dos níveis energéticos apresentadas pelos íons de terras-raras em questão e também em função dos n 's obtidos, pode-se inferir a respeito do mecanismo mais provável de população e relaxação nestas transições eletrônicas mencionadas. A Figura 27 apresenta o digrama simplificado de níveis de energia do Yb^{3+} e Er^{3+} .

Figura 27 - Diagrama de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} esquematizando a transferência de energia entre os íons em (1), (2) e (3). Setas para cima: fenômeno de absorção; setas verdes e vermelhas: conversão ascendente de energia; setas tracejadas para baixo: processos de decaimentos não radiativos.



Fonte: Adaptado de Frej (2010).

A conversão ascendente de energia e a população dos níveis ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4F_{7/2}$ dos íons Er^{3+} se dá através de duas sucessivas transferências de energia dos íons

Yb^{3+} indicadas por (1) e (2) na Figura 27. Ainda, há possibilidade para a população eletrônica do nível $^4\text{F}_{9/2}$ é indicado por (3) na Figura 27. Para as emissões na região do verde (transições com comprimento de onda observadas em 525 e 550 nm) os íons de Yb^{3+} são excitados utilizando um laser com comprimento de onda 980 nm, passando estado fundamental para o nível excitado, em seguida, decai para o estado fundamental, e então transfere essa energia aos íons Er^{3+} que são levados do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$, sendo em seguida promovido ao nível excitado $^4\text{F}_{7/2}$ (processo 1 e 2) (JAKUTIS; AMÂNCIO; KASSAB, 2015). No nível $^4\text{F}_{7/2}$ pode ocorrer decaimento radiativo para o nível $^4\text{I}_{13/2}$ correspondente a emissão em 727 nm, e também, pode ocorrer decaimento não radiativo populando o nível $^2\text{H}_{11/2}$.

Posteriormente, pode ocorrer decaimento não radiativo para os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ de onde acontecem as transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, responsáveis pelas emissões em 525 nm e em 550 nm, respectivamente. Ainda, pode ocorrer decaimento não radiativo do nível $^2\text{H}_{11/2}$ para o nível $^4\text{S}_{3/2}$ e em seguida, ocorrer decaimento radiativo para o nível $^4\text{I}_{13/2}$, sendo correspondente ao comprimento de onda 856 nm (JAKUTIS; AMÂNCIO; KASSAB, 2015).

A emissão na região vermelha em 665 nm ocorre devido à transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ pertencente aos íons Er^{3+} . A população do nível $^4\text{F}_{9/2}$ pode acontecer de duas formas. Uma delas por meio da relaxação não radiativa do nível $^4\text{S}_{3/2}$ para o nível $^4\text{F}_{9/2}$. Outra está associada com o nível $^4\text{I}_{13/2}$, que é populado por relaxação não radiativa do estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$. O íon Er^{3+} no nível $^4\text{I}_{13/2}$ pode ser excitado ao nível $^4\text{F}_{9/2}$ (processo 3) pela mesma transferência de energia do Yb^{3+} mencionada anteriormente. O decaimento não radiativo do nível $^4\text{F}_{9/2}$ para o para o nível $^4\text{I}_{9/2}$ resulta na emissão em 807 nm (JAKUTIS; AMÂNCIO; KASSAB, 2015) (ZHU; ZHANG; ZHU, 2016).

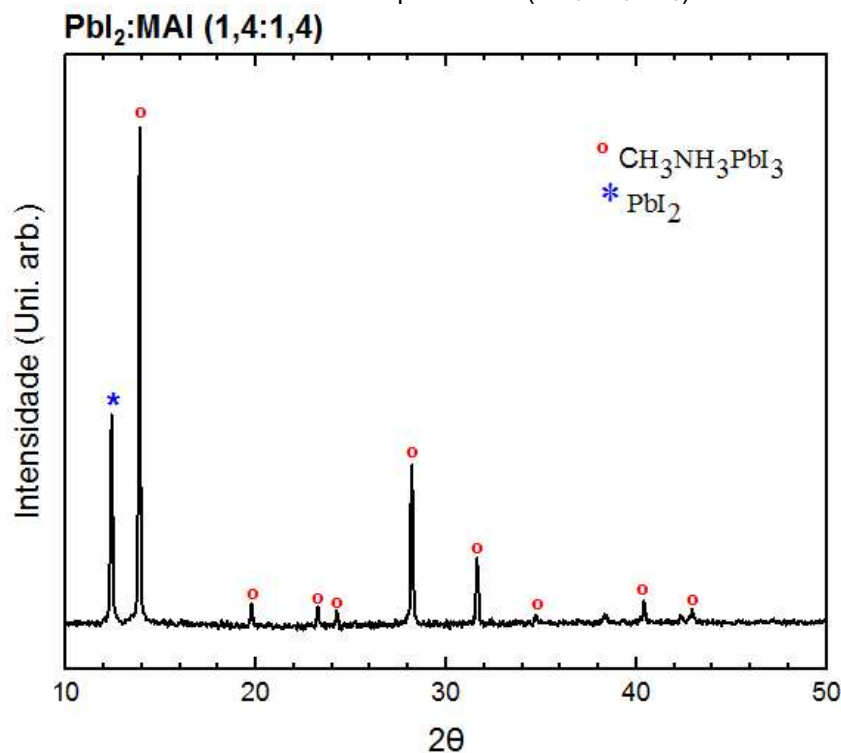
O aumento da emissão em 665 nm quando confrontada com a emissão verde pode ser explicado pelo processo 3 mostrado na Figura 27. A quantidade de íons de Er^{3+} no nível $^4\text{I}_{11/2}$ que relaxa não radiativamente para o nível inferior $^4\text{I}_{13/2}$ é significativamente maior do que os que são excitados para o nível $^4\text{F}_{7/2}$ (pelos processos 1 e 2) (ZHU; ZHANG; ZHU, 2016).

4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL PEROVSKITA

4.3.1 Difração de raios-X

A medida de DRX para o filme de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), usando síntese de uma etapa com engenharia do solvente, foi realizada no Laboratório multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Campus Londrina). A Figura 28 mostra o resultado de DRX para essa amostra.

Figura 28 – Padrões experimentais de difração de raios X (DRX) para amostra em filme de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).



Fonte: Autoria própria.

Observando o difratograma exibido na Figura 28, pode-se identificar alguns picos característicos de PbI_2 e $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. A partir de uma análise comparativa pode-se identificar picos de perovskita tetragonal em $14,2^\circ$, $20,2^\circ$, $23,6^\circ$, $24,7^\circ$, $28,6^\circ$, $32,1^\circ$, $35,2^\circ$, $40,9^\circ$ e $43,3^\circ$ que correspondem aos respectivos planos cristalinos (110), (200), (211), (202), (220), (310), (312), (400) e (314). O

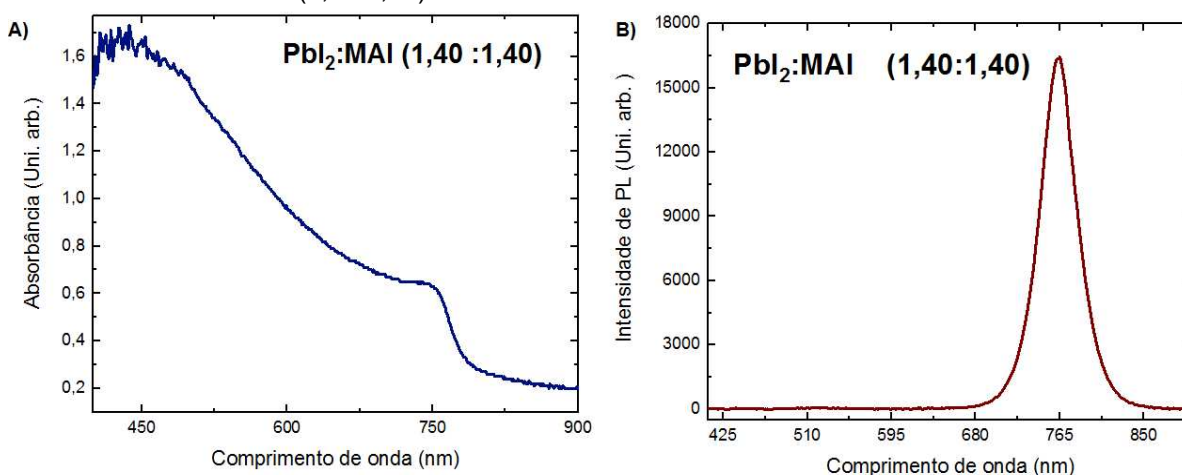
pico em $12,3^\circ$ é característico de PbI_2 residual (SANCHES, 2019). Dessa forma, é observado que nesta concentração ainda há uma pequena quantidade de PbI_2 que não reagiu completamente para formar a perovskita. Estudos apontam que o excesso de PbI_2 contribui para a instabilidade do filme, interferindo de forma negativa na qualidade do dispositivo fotovoltaico (GUJAR *et al.*, 2018).

4.4 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DA PEROVSKITA

4.4.1 Medidas de absorção UV-Vis e fotoluminescência

As medidas de absorção óptica e fotoluminescência da perovskita foram realizadas no Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Campus Londrina). A Figura 29 mostra os espectros obtidos para esses materiais em cada medida de caracterização.

Figura 29- A) e B) Absorção óptica e fotoluminescência, respectivamente, da amostra em filme de PbI_2 :MAI (1,40:1,40).



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 29 (A) pode observar uma banda de absorção para a perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), aproximadamente, em 750 nm, assim como uma

absorção acentuada em baixos comprimentos de onda, que são características dos complexos de PbI_2 . A Figura 29 (B) mostra uma banda de emissão em, aproximadamente, 765 nm. Ambos resultados foram reportados por Sanches, *et al.* (2019) para esta composição, os quais corroboram para os resultados obtidos neste trabalho.

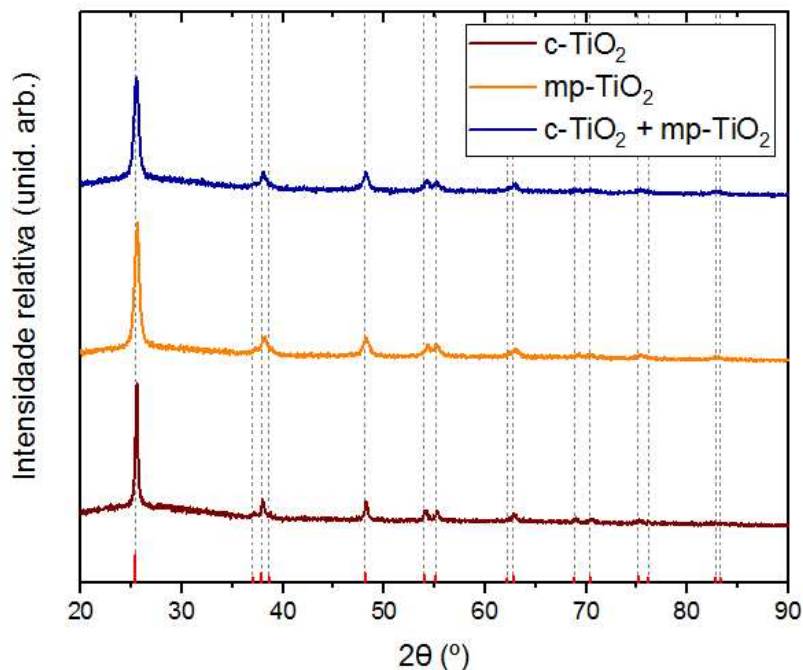
4.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL TiO_2

4.5.1 Difração de raios-X

O TiO_2 é um dos materiais mais relevantes e estudados para construção das células solares, pois além de ser um material de custo baixo, é resistente a corrosão e apresenta uma alta fotoestabilidade. Entre as suas formas alotrópicas, a anatase tem sido utilizada quando se trata de aplicações ópticas envolvendo o TiO_2 (VEIGA, 2018). A fase anatase tem se destacado na aplicação em células solares, pois além de ser dominante nas nanopartículas, possuem um maior tempo de recombinação elétron-buraco em relação à fase rutilo, fatores estes que interferem diretamente na eficiência das células solares assim como uma elevada energia da superfície da fase (VEIGA, 2018).

As medidas de DRX para os filmes de TiO_2 foram realizadas no Laboratório multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Campus Londrina). A Figura 30 mostra o resultado de DRX para essas amostras.

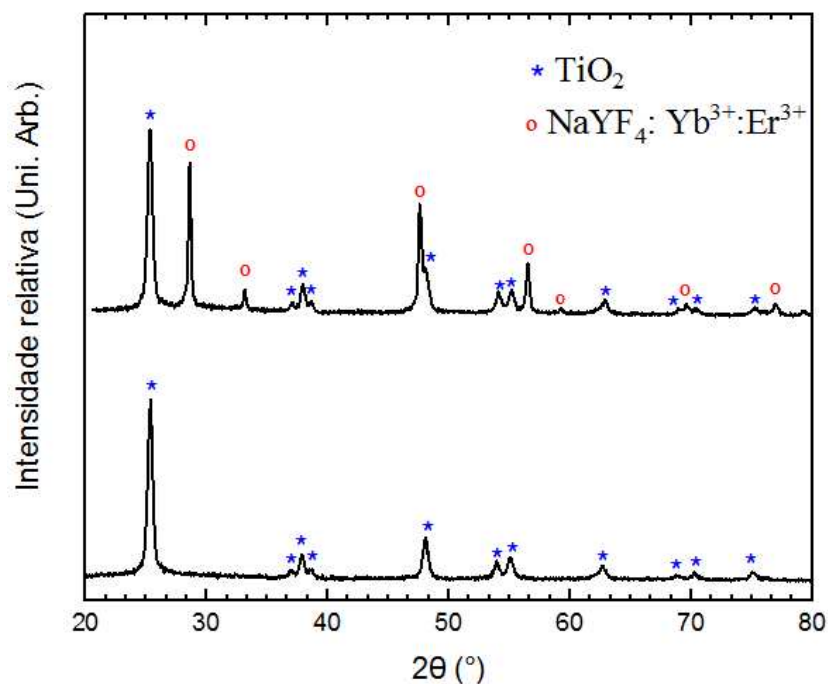
Figura 30 – Padrões experimentais de difração de raios X (DRX) para amostra em filme de TiO_2 . Em vermelho, picos da fase anatase (PDF 00-001-0562); em azul c-TiO_2 + mp-TiO_2 ; em laranja mp-TiO_2 ; em marrom c-TiO_2 .



Fonte: Autoria própria.

A Figura 30 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de TiO_2 sinterizadas a 500°C . De acordo com os resultados, é possível verificar que foram encontrados picos da fase anatase (PDF 00-001-0562) em todas as amostras conforme esperado. A Figura 31 apresenta os difratogramas de raios X do filme de TiO_2 com as nanopartículas sintetizadas.

Figura 31– Padrões experimentais de difração de raios X para o filme de TiO₂ com NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺.



Fonte: Autoria própria.

Conforme é observado na Figura 31 a inclusão de NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺ foi realizada com sucesso de acordo com os picos dos planos cristalinos observados tanto para TiO₂ quanto para NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺. Ainda, é observado que as intensidades dos picos de TiO₂ não foram alterados após a inclusão das nanopartículas.

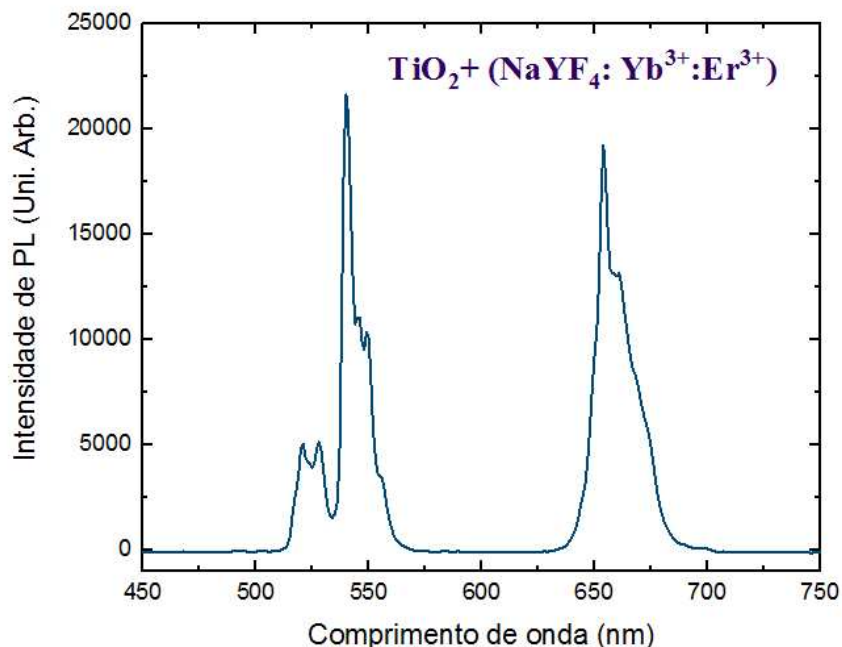
4.6 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA TiO₂

4.6.1 Fotoluminescência

A medida de fotoluminescência para amostra em filme de TiO₂ foi realizada no Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Campus Londrina) realizada

com excitação em 980 nm. A Figura 32 mostra o espectro de fotoluminescência do filme de TiO₂ com NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺.

Figura 32 – PL dos filmes de TiO₂ com NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺.



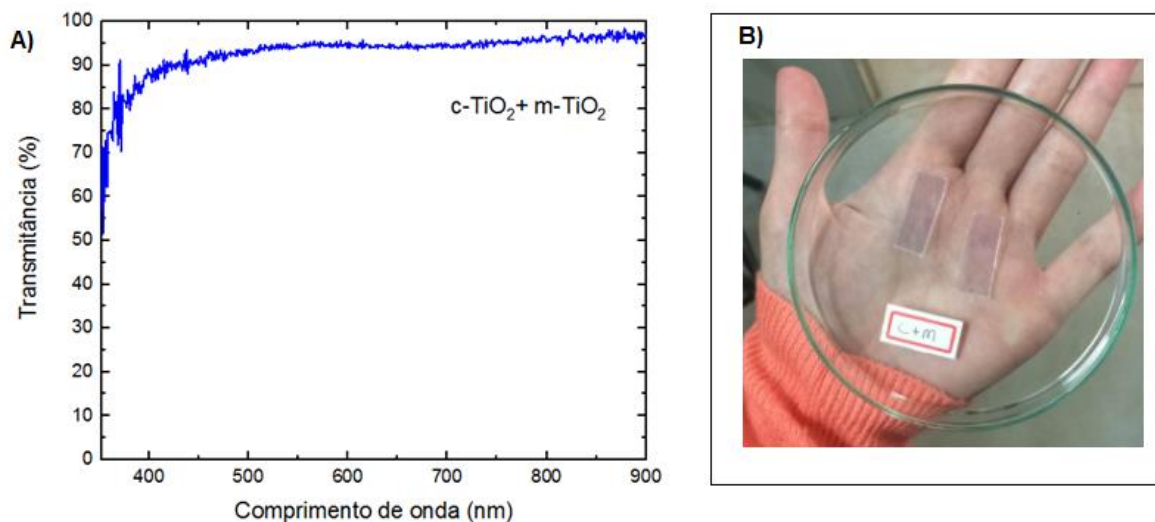
Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 32 é possível notar que o filme apresenta o fenômeno de conversão ascendente de energia conforme observado para as nanopartículas em filme fino. Pode-se observar as principais transições eletrônicas dos íons de Er³⁺ com intensidades de emissão dos picos referentes às transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (~525 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (~550 nm), $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (~665 nm).

4.6.2 Transmitância

A caracterização óptica por espectrofotometria UV-Vis no modo de transmitância foi realizada para obtenção da transparência das camadas de TiO₂ depositadas sobre substrato de vidro. A Figura 33 apresenta o espectro de transmitância das camadas c-TiO₂+ m-TiO₂

Figura 33 – (A) Espectro de transmitância das camadas de TiO₂; (B) Foto dos substratos de vidros com camadas c-TiO₂+ m-TiO₂.



Fonte: Autoria própria.

Através dos espectros da Figura 33 é possível notar que a transmitância das camadas de TiO₂ obtidas foi bem elevada na região visível. A transparência foi calculada como sendo a média aritmética da transmitância na região visível (400 nm à 700 nm) foi de 94% para as camadas c-TiO₂ + m-TiO₂.

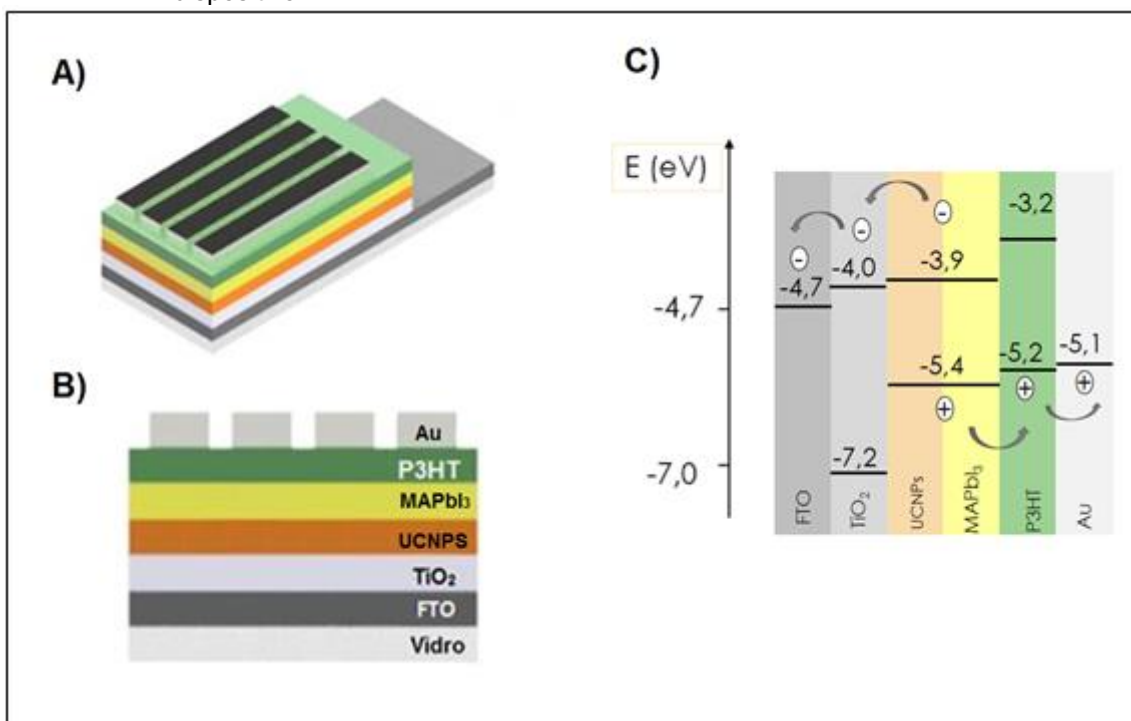
Devido à camada de TiO₂ estar posicionada entre a camada ativa e o substrato de um dispositivo fotovoltaico com estrutura invertida, a alta transparência das camadas de TiO₂ é indispensável para que a maior parte da radiação solar atinja a camada ativa das células solares.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

A arquitetura do dispositivo fotovoltaico foi baseada no trabalho de Wu *et al.*, (2018) no qual, o dispositivo apresenta a estrutura vidro/ FTO/ c-TiO₂/ m-TiO₂ + NaYF₄: Yb³⁺: Er³⁺/ Perovskita / Spiro-MeOTAD / Ouro. A diferença entre o trabalho de Wu *et al.*, (2018) e a nossa arquitetura está na camada transportadora

de buracos, no qual será o P3HT e os $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}: \text{Er}^{3+}$ foram adicionados sobre a camada mesoporosa de TiO_2 . A mudança do Spiro-MeOTAD para o P3HT se justifica pelo fato do preço elevado do Spiro-MeOTAD e por este necessitar de outros dopantes como o lithiumbis(trifluorometanesulfonyl)-imide (Li-TFSI) que acabam prejudicando a vida útil da perovskita (JUNG *et al.*, 2019); (ZHOU *et al.*, 2018). A montagem do dispositivo é mostrada esquematicamente na Figura 34 bem como o diagrama de energia para o dispositivo.

Figura 34 – A) Proposta de arquitetura para o dispositivo fotovoltaico; B) Seção transversal do dispositivo com identificação de cada camada; C) Diagrama de energia do dispositivo.

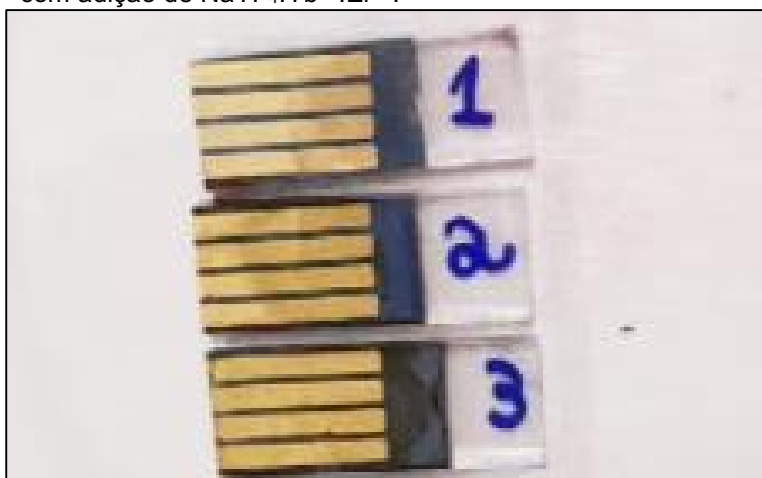


Fonte: Autoria própria.

Inicialmente, reparou-se um dispositivo fotovoltaico sem a adição de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}: \text{Er}^{3+}$ com o objetivo de se ter um sistema de referência e possibilitar a avaliação do desempenho do dispositivo proposto neste trabalho onde usa-se os nanocristais de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}: \text{Er}^{3+}$ sobre a interface a camada m- TiO_2 . Conforme é mostrado na Figura 34 (A) e (B) a configuração do dispositivo confeccionado possui a estrutura convencional composto pelas seguintes camadas: vidro/FTO / c- TiO_2 / m- TiO_2 / $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}: \text{Er}^{3+}$ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / P3HT /Au.

A posição dos níveis de energia dos materiais das diferentes camadas que permite ocorra o movimento de elétrons e buracos pela estrutura da célula evitando a recombinação, conforme indicado na Figura 34 (C). A Figura 35 mostra as imagens dos dispositivos fotovoltaicos após a deposição de ouro. Em 1: dispositivo montado sem adição de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ (referência); Em 2 e 3: dispositivos montados com adição de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$.

Figura 35- Disposição dos dispositivos fotovoltaicos após a deposição de ouro. Em 1: dispositivo montado sem adição de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ (referência); Em 2 e 3: dispositivos montados com adição de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$.

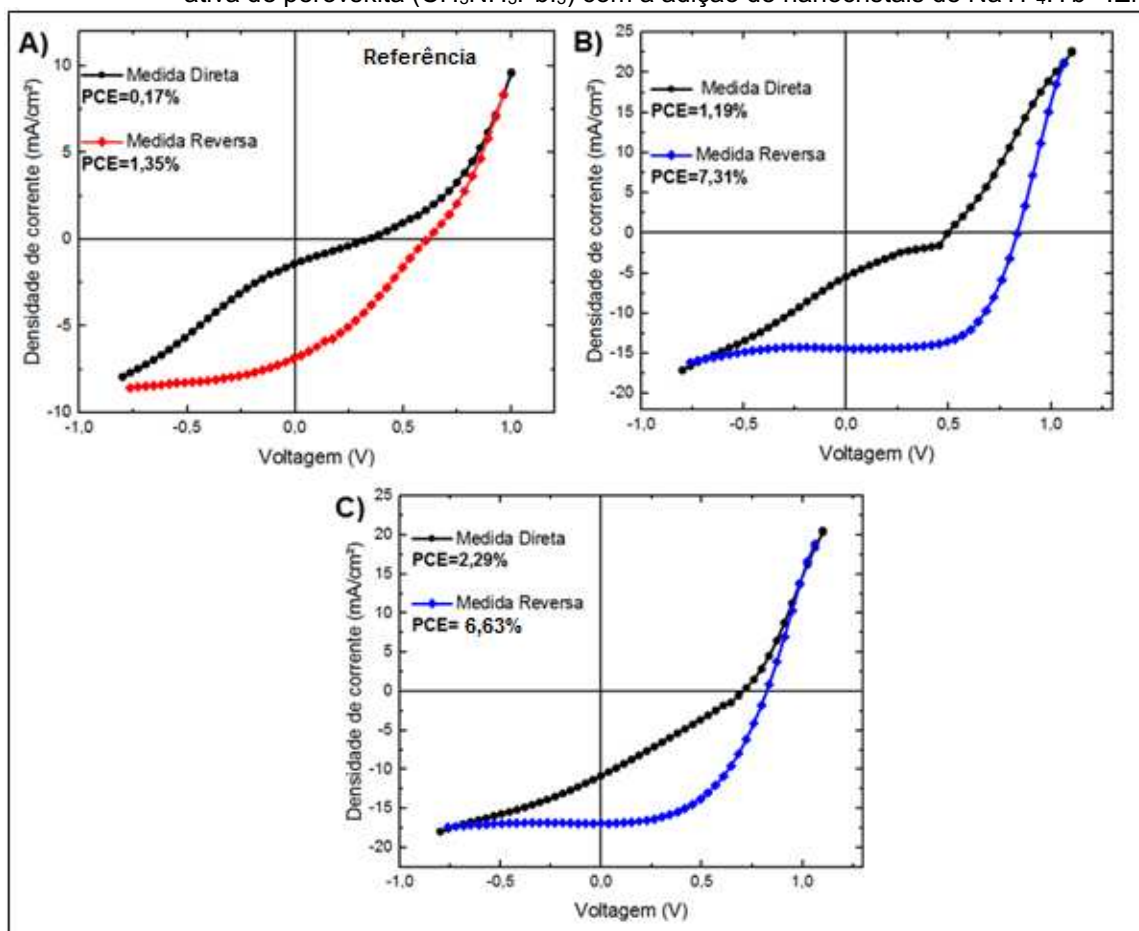


Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 35 é possível notar que a aparência do dispositivo 1 possui característica fosca, enquanto a aparência dos dispositivos 2 e 3 possui característica brilhante. Durante o processo de confecção do dispositivo foi nítido que os dispositivos 2 e 3 apresentaram maior uniformidade do filme de perovskita, sugestivo de que o filme de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ contribuiu para a cristalização de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

A Figura 36 mostra as curvas $J \times V$ dos dispositivos fotovoltaicos com camada ativa de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) sintetizada pelo método engenharia do solvente sem e com a inclusão de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$. A área utilizada para calcular J foi de $0,103 \text{ cm}^2$ para o dispositivo 1 e $0,090 \text{ cm}^2$ para os dispositivos 2 e 3.

Figura 36 – Em A) Curva JxV do dispositivo fotovoltaico referência com camada ativa de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) Em B) e C) Curvas JxV dos dispositivos fotovoltaicos com camada ativa de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) com a adição de nanocristais de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 4 apresenta os valores dos parâmetros extraídos das curvas de J x V:

Tabela 4 - Valores dos parâmetros para célula fotovoltaica referente a Figura 39.

Dispositivo	Sentido	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)
Referência Sem $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$	Direto	0,304	1,437	23	0,17
	Inverso	0,604	6,887	32	1,35
Com $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$	Direto	0,492	5,454	28	1,19
	Inverso	0,833	14,400	60	7,31
Com $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$	Direto	0,707	10,800	29	2,29

Inverso	0,814	16,920	52	6,36
---------	-------	--------	----	------

Fonte: Autoria própria.

Com base na Tabela 4 é observado que com a inserção de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ observou-se aumento de J_{sc} e PCE. Pode-se relacionar esses aumentos tanto aos efeitos de interface, quanto pelo processo de conversão ascendente de energia. Estes resultados estão de acordo com estudo realizado Wu et al, (2018).

Observando a Figura 36 pode-se notar que todos os dispositivos apresentaram histerese. Histerese é um fenômeno observado em medidas de tensão-corrente, o qual dependendo do sentido do potencial aplicado, sentido direto ou sentido reverso obtém-se diferentes valores de tensão, corrente e consequentemente eficiência para uma mesma célula (FERNANDES, 2014).

Atualmente, a origem para a histerese ainda está em discussão, no entanto, é uma situação que deve ser entendida e mitigada (SEOL *et al.*, 2017). A histerese vem sendo relacionada sobretudo à presença de defeitos estruturais das perovskitas, migração de íons na estrutura do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, armadilhas de portadores de cargas e ferroeletricidade (NANDI *et al.*, 2020) (FERNANDES, 2014).

Nandi et al, (2020) relatou em seu trabalho que o comportamento histórico de perovskitas híbridas é fortemente influenciado pelos seguintes fatores: (i) a escolha do material de absorção de luz adequado (presença de MA (CH_3NH_3) e FA ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2$) no sítio A de ABX_3 pode criar menor histerese do que $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), (ii) um tamanho de grão grande observa-se histerese reduzida, (iii) a escolha da camada transportadora de elétrons e camada transportadora de buracos elétron adequadas (as interfaces de CTE — perovskita, perovskita — CTB e até mesmo CTB – eletrodo) afetam a histerese, visto que a separação ou acumulação de carga é fortemente influenciada pela natureza do contato).

5 CONCLUSÃO

A síntese dos nanomateriais de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ via injeção a quente, realizada neste trabalho, resultou em nanopartículas monodispersas com tamanho médio de $30,8 \pm 2,6$ nm e por meio das técnicas de TEM e DRX pode-se constatar que as nanopartículas cresceram na fase cúbica. Através da técnica de fotoluminescência (PL), com excitação em 980 nm, pode-se confirmar o processo de conversão ascendente de energia nas NPs e identificar as principais transições eletrônicas que envolve este processo. A PL em função a potência de excitação sugere que o processo de conversão ascendente observado nas NPs de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ se dá pelo mecanismo de dois fótons.

Perovskita híbrida orgânico-inorgânico de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ foi sintetizada pelo método de uma etapa com engenharia do solvente e caracterizada através das técnicas DRX, absorção UV-Vis e fotoluminescência. Neste trabalho, a perovskita foi sintetizada sem o controle de atmosfera e a relação entre o $\text{PbI}_2:\text{MAI}$ foi de (1,40:1,40).

As camadas de TiO_2 , compacta e mesoporosa foram analisadas por DRX e absorção UV-Vis. Os resultados indicaram que o TiO_2 sintetizado cristalizou-se na fase anatase que é a mais apropriada para aplicações em dispositivos fotovoltaicos. A caracterização óptica mostrou que as camadas c- TiO_2 +m- TiO_2 foram capazes de transmitir 94% da luz. Ainda, foi verificado que deposição de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ sobre os filmes de m- TiO_2 preservou a estrutura cristalina de ambos os materiais, sem surgimento de fases intermediárias.

Por fim, dispositivos fotovoltaicos com estrutura vidro/FTO/ c- TiO_2 / m- TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / P3HT / Au e vidro/FTO / c- TiO_2 / m- TiO_2 / $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / P3HT / Au foram confeccionados e caracterizados por medidas de JxV. O dispositivo de referência apresentou J_{sc} igual a $1,437 \text{ mA/cm}^2$ e PCE de 1,35% e o dispositivo contendo $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ apresentou J_{sc} igual a $14,400 \text{ mA/cm}^2$ e PCE de 7,31%, representando um aumento de eficiência de, aproximadamente, 81%.

TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- Estudo sobre a composição da camada de perovskita;
- Estudo sobre o efeito de variação de tempo e temperatura de tratamento térmico da perovskita;
- Estudo sobre possíveis candidatos para passivação da camada transportadora de elétrons e camada transportadora de buracos.

REFERÊNCIAS

- AGNALDO, J.s. *et al.* Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [S.L.], v. 28, n. 1, p. 77-84, 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1806-11172006000100010>.
- ARAI, Marylyn Setsuko. **Síntese e caracterização de nanopartículas emissoras de luz por conversão ascendente de energia (UCNPS) funcionalizadas para uso em aplicações biológicas**. 2018. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Ufscar, São Carlos, 2018.
- AUZEL, François *et al.* Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 104, n. 1, p. 139-174, jan. 2004. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr020357g>.
- AZMI, Randi *et al.* High-Efficiency Air-Stable Colloidal Quantum Dot Solar Cells Based on a Potassium-Doped ZnO Electron-Accepting Layer. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [S.L.], v. 10, n. 41, p. 35244-35249, 24 set. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.8b12577>.
- BOYER, John-christopher; CUCCIA, Louis A.; CAPOBIANCO, John A..Synthesis of Colloidal Upconverting NaYF₄: Er³⁺/Yb³⁺ and Tm³⁺/Yb³⁺ Monodisperse Nanocrystals. **Nano Letters**, Montreal, v. 3, n. 7, p.847-852, jan. 2007.
- CARREIRA, Duarte Inácio Fragata. **Células solares de heterojunções híbridas**. 2019. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Física, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2019.
- CASTILHO, C.M.C. de *et al.* Difração de elétrons de baixa energia (LEED) e a determinação da estrutura atômica de superfícies ordenadas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [S.L.], v. 27, n. 4, p. 527-543, dez. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1806-11172005000400005>.
- CORDEIRO, Neusmar Junior Artico. **CONFECÇÃO DE DISPOSITIVOS HÍBRIDOS EMISSORES DE LUZ COM CAMADA ATIVA DE PONTOS QUÂNTICOS**. 2017. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.
- EDRI, E. *et al.* Why lead methylammonium tri-iodide perovskite-based solar cells require amesoporous electron transporting scaffold (but not necessarily a hole conductor). *Nano Letters*, v. 14, n. 2, p. 1000–1004, 2014.
- EPERON, Giles E. *et al.* Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. **Energy & Environmental Science**, [S.L.], v. 7, n. 3, p. 982, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3ee43822h>.

FARIAS, A. M. Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminossilicato de Cálcio dopados com Er:Yb. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2010.

FERNANDES, Sílvia. L. Desenvolvimento de Células Solares de Perovskita Baseadas Em Filmes de Óxidos Nanoestruturados. 2016. 132 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara, 2016.

FREJ, Milena Lima. **FOTOLUMINESCÊNCIA STOKES E ANTI-STIKES EM VIDROS CALCOGENETOS DOPADOS COM $eR3+$** . 2010. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010. GALLEANI, Gustavo. Conversão descendente de energia envolvendo íons lantanídeos. Vidros emissores de luz na região de 1000 nm. 2013. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

GIORGI, Giacomo *et al.* Organic–inorganic halide perovskites: an ambipolar class of materials with enhanced photovoltaic performances. **Journal Of Materials Chemistry A**, [S.L.], v. 3, n. 17, p. 8981-8991, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4ta05046k>.

GOLDSCHMIDT, Jan Christoph *et al.* Upconversion for Photovoltaics - a Review of Materials, Devices and Concepts for Performance Enhancement. **Advanced Optical Materials**, [S.L.], v. 3, n. 4, p. 510-535, abr. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adom.201500024>.

GONÇALVES, T.S. Caracterização estrutural e espectroscópica de vidros fluorofostatos dopados e co-dopados com $Er3+$ e $Yb3+$. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de Univerisade de São Paulo, São Carlos. 2014.

GUJAR, Tanaji P. *et al.* The role of PbI_2 in $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite stability, solar cell parameters and device degradation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 20, n. 1, p. 605-614, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7cp04749e>.

GUO, Qiyao *et al.* High performance perovskite solar cells based on β - $NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}/Sc^{3+}@NaYF_4$ core-shell upconversion nanoparticles. **Journal Of Power Sources**, [S.L.], v. 426, p. 178-187, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.039>.

HAASE, Markus *et al.* Upconverting Nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.L.], v. 50, n. 26, p. 5808-5829, 30 maio 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201005159>.

HAO, Shuwei; CHEN, Guanying; YANG, Chunhui. Sensing Using Rare-Earth-Doped Upconversion Nanoparticles. **Theranostics**, [s.l.], v. 3, n. 5, p. 331-345, 2013. Ivyspring International Publisher. <http://dx.doi.org/10.7150/thno.5305>.

HASHIM, Samah Mohamed; BABIKER, Sharief Fadul. Photon upconversion materials for photovoltaic efficiency enhancement: Energy gap optimization. **Researchgate**, Khartoum, p.234-239, ago. 2016.

JAKUTIS, Jonas; AMÂNCIO, Carlos Taveira; KASSAB, Luciana Reyes Pires. **ESTUDO DE VIDROS DE TELURETO CODOPADOS COM Yb³⁺/Er³⁺ PARA APLICAÇÕES COMO AMPLIFICADORES ÓPTICOS**. 2015. 58 f. Tese (Doutorado), Escola Politécnica Usp, Sao Paulo, 2015.

JEON, Nam Joong *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. **Nature Materials**, [S.L.], v. 13, n. 9, p. 897-903, 6 jul. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat4014>.

JI, T., WANG, YK., FENG, L. *et al.* Charge transporting materials for perovskite solar cells. *Rare Met.* **40**, 2690–2711 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12598-021-01723-2>.

JIA, Jinbiao *et al.* Improved photovoltaic performance of perovskite solar cells by utilizing down-conversion NaYF₄: eu³⁺ nanophosphors. **Journal Of Materials Chemistry C**, [S.L.], v. 7, n. 4, p. 937-942, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8tc05864d>.

JIANG, Ling *et al.* Enhancing the Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells with a Down-Conversion Eu-Complex. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S.L.], v. 9, n. 32, p. 26958-26964, 2 ago. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.7b10101>.

JUNG, Eui Hyuk *et al.* Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene). **Nature**, [S.L.], v. 567, n. 7749, p. 511-515, mar. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41586-019-1036-3>.

JUNG, Taeyoung *et al.* The preferred upconversion pathway for the red emission of lanthanide-doped upconverting nanoparticles, NaYF₄: yb³⁺, er³⁺.: Yb³⁺:Er³⁺. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 17, n. 20, p. 13201-13205, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5cp01634g>.

JÚNIOR, Marcos Antônio. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATRIZES INORGÂNICAS BASEADAS EM NaYF₄ E ZnGa₂O₄: PROPRIEDADES UPCONVERSION, DOWNCONVERSION E LUMINESCÊNCIA PERSISTENTE**. 2017. 155 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

KÖPP, Fernando Marini. **Análise da emissão de conversão ascendente de energia do sistema vítreo ZBLAN: Er³⁺ em baixa temperatura**. 2006. 58 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.

LAMER, Victor K.; DINEGAR, Robert H.. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 72, n. 11, p. 4847-4854, nov. 1950. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01167a001>.

LATTANTE, Sandro. Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Electronics*, v. 3, n. 1, p. 132-164, 2014.

LI, Sunsun *et al.* A Wide Band Gap Polymer with a Deep Highest Occupied Molecular Orbital Level Enables 14.2% Efficiency in Polymer Solar Cells. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 140, n. 23, p. 7159-7167, 8 maio 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.8b02695>.

LIU, Songtao *et al.* Size, phase-controlled synthesis, the nucleation and growth mechanisms of NaYF₄: yb/er nanocrystals. **Journal Of Rare Earths**, [S.L.], v. 36, n. 10, p. 1060-1066, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jre.2018.01.025>.

LU, An-Hui *et al.* Magnetic Nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.L.], v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 12 fev. 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200602866>.

MAI, Hao-Xin *et al.* Highly Efficient Multicolor Up-Conversion Emissions and Their Mechanisms of Monodisperse NaYF₄: yb,er core and core/shell-structured nanocrystals. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 111, n. 37, p. 13721-13729, 24 ago. 2007. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp073920d>.

MARTINS, V. M. (2013). Caracterização óptica de visros fosfatos dopados com íonsemissores terra-raras de Nd³⁺, Er³⁺, Pr³⁺ e de pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

MURRAY, C. B.; KAGAN, C. R.; BAWENDI, M. G.. Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies. **Annual Review Of Materials Science**, [S.L.], v. 30, n. 1, p. 545-610, ago. 2000. Annual Reviews. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.545>.

NALIN, M. *et al.* GLASSY MATERIALS AND LIGHT: part 2. **Química Nova**, [S.L.], p. 340-351, 2016. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160017>.

NANDI, Pronoy *et al.* Organic-inorganic hybrid lead halides as absorbers in perovskite solar cells: a debate on ferroelectricity. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, [s. l.], v. 53, n. 49, set. 2020.

OLIVEIRA, Rosivânia Silva. *Fotoluminescência sintonizável de LaPO₄:Eu³⁺/Tb⁴⁺hierarquicamente nanoestruturados, sintetizados via rota etileno glicol assistidapor micro-ondas*. 2016. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, UniversidadeFederal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

PARK, Nam-Gyu *et al.* Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. **Materials Today**, [S.L.], v. 18, n. 2, p. 65-72, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.07.007>.

PASHAEI, Babak *et al.* Molecularly engineered hole-transport material for low-cost perovskite solar cells. **Chemical Science**, [S.L.], v. 11, n. 9, p. 2429-2439, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c9sc05694g>.

RAPHAEL, Ellen *et al.* CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS: uma nova tecnologia emergente. **Química Nova**, [S.L.], v. 41, n. 1, p. 61-74, dez. 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170127>

ROA, Daniel Bretas. **NANOFIBRAS DE CARBONO VERTICALMENTE ALINHADAS: ESTUDO DO CRESCIMENTO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO**. 2008. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências - Física., Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

RODRIGUES, Ariano de Giovanni; GALZERANI, José Cláudio. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, São Carlos, v. 34, n. 4, p.2-8, jul. 2012.

ROH, Jongmin; YU, Haejun; JANG, Jyongsik. Hexagonal β -NaYF₄: yb³⁺, er³⁺ nanoprism-incorporated upconverting layer in perovskite solar cells for near-infrared sunlight harvesting. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S.L.], v. 8, n. 31, p. 19847-19852, ago. 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.6b04760>.

SAHU, Anurag *et al.* A review on quantum dot sensitized solar cells: past, present and future towards carrier multiplication with a possibility for higher efficiency. **Solar Energy**, [S.L.], v. 203, p. 210-239, jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2020.04.044>.

SANCHES, Alonso W. P.; SILVA, Marco A. T. da; CORDEIRO, Neusmar J. A.; URBANO, Alexandre; LOURENÇO, Sidney A.. Effect of intermediate phases on the optical properties of PbI₂-rich CH₃NH₃PbI₃ organic-inorganic hybrid perovskite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 21, n. 9, p. 5253-5261, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8cp06916f>.

SCHMID, Guenter. Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 92, n. 8, p. 1709-1727, dez. 1992. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr00016a002>.

SEOL, Daehee *et al.* Origin of Hysteresis in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Thin Films. **Advanced Functional Materials**, Suwon, v. 2, n. 1, p. 1-8, jan. 2017.

SHANG, Yunfei et al. Enhancing Solar Cell Efficiency Using Photon Upconversion Materials. **Nanomaterials**. Harbin, p. 1782-1809. ago. 2015.

SILVA, D. M. Produção e caracterização de materiais vítreos de Germanato com nanopartículas metálicas e íons de Érbio para aplicações em fotônica. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SILVA, Jeann Carlos da *et al.* Effect of the incorporation of poly(ethylene oxide) copolymer on the stability of perovskite solar cells. **Journal Of Materials Chemistry C**, [S.L.], v. 8, n. 28, p. 9697-9706, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d0tc02078h>.

SILVA, Tayná de Fatima Amorim da. **Estudo da síntese de nanopartículas de NaYF₄:Yb:Er a partir de circuito microfluídico projetado no IPEN**. 2018. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.

SNAITH, H. J. et al. Anomalous hysteresis in perovskite solar cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 5, n. 9, p. 1511–1515, 2014.

SNOEKS, E. et al. Cooperative upconversion in erbium-implanted soda-lime silicate glass optical waveguides. **Journal Of The Optical Society Of America B**. p. 1468-1474. jan. 1995.

SONG, Feng *et al.* Three-photon phenomena in the upconversion luminescence of erbium–ytterbium-codoped phosphate glass. **Applied Physics Letters**, [S.L.], v. 79, n. 12, p. 1748-1750, 17 set. 2001. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1404996>.

SOUSA FILHO, Paulo C. de; SERRA, Osvaldo A.. LIQUID PHASE SYNTHESIS METHODOLOGIES FOR THE OBTAINMENT OF RARE EARTH-BASED INORGANIC NANOMATERIALS. **Química Nova**, Ribeirão Preto, p.679-696, 2015. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150049>

SOUSA, Arlei Roberto de. **FORMAÇÃO DE MONOCRISTAIS DE PROTEÍNAS DEPOSITADAS SOBRE GRADE DE COBRE (GC) REVESTIDA COM FILME DE CARBONO E ANALISADA AO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO**. 2015. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, UFPR, Curitiba, 2015.

STRÜMPPEL, Claudia. **Application of erbium-doped up-converters to silicon solar cells**. 2007. 144 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade de Konstanz, Konstanz, 2007.

TERRA, Idelma Aparecida Alves. Investigação espectral e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb³⁺ e Yb³⁺. 2013. 218 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

TIAN, Qing; TAO, Ke; LI, Wanwan; SUN, Kang. Hot-Injection Approach for Two-Stage Formed Hexagonal NaYF₄: yb,er nanocrystals. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 115, n. 46, p. 22886-22892, 31 out. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp208569q>.

TRESS, W. et al. Understanding the rate-dependent J–V hysteresis, slow time component, and aging in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field. *Energy Environ. Sci.*, v. 8, n. 3, p. 995–1004, 2015.

VEIGA, Elaine Teixeira. **Desenvolvimento de células solares à base de perovskita**. 2018. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Universidade Federal do ABC, Santo André, 2018.

VIVO, Paola *et al.* Influence of TiO₂ compact layer precursor on the performance of perovskite solar cells. **Organic Electronics**, [S.L.], v. 41, p. 287-293, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2016.11.017>.

WANG, Feng *et al.* Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 38, n. 4, p. 976, 2009. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b809132n>.

WANG, Meng *et al.* Upconversion nanoparticles: synthesis, surface modification and biological applications. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, [S.L.], v. 7, n. 6, p. 710-729, dez. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nano.2011.02.013>.

WU, Yahan *et al.* Highly Efficient Infrared Light-Converting Perovskite Solar Cells: direct electron injection from nayf₄. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, [S.L.], v. 6, n. 11, p. 14004-14009, 12 set. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02500>.

XU, Can T. *et al.* High-Resolution Fluorescence Diffuse Optical Tomography Developed with Nonlinear Upconverting Nanoparticles. **Acs Nano: ACS NANO**, Lund, v. 6, n. 6, p. 4788-4795, jan. 2012.

YAMAMOTO, Natasha A. D. *Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume*. 2014. 132 f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

YANG, Weifeng *et al.* Lanthanide-doped upconversion materials: emerging applications for photovoltaics and photocatalysis. : emerging applications for photovoltaics and photocatalysis. **Nanotechnology**, [s.l.], v. 25, n. 48, p. 482001-4820018, 14 nov. 2014. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/25/48/482001>.

YILIGUMA; TANG, Yun; ZHENG, Gengfeng. Colloidal nanocrystals for electrochemical reduction reactions. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 485, p. 308-327, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.062>.

YUAN, Chunze et al. Use of colloidal upconversion nanocrystals for energy relay solar cell light harvesting in the near-infrared region. **Journal Of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 22, n. 33, p.16709-16713, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2jm16127c>.

ZELAYA, Victor R. M. *Estudo de Pontos Quânticos Coloidais de CdSe para aplicação em dispositivos fotovoltaicos*. 2015. 123 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

ZHAO, Peng; ZHU, Yihua; YANG, Xiaoling; JIANG, Xin; SHEN, Jianhua; LI, Chunzhong. Plasmon-enhanced efficient dye-sensitized solar cells using core-shell-structured β -NaYF₄: yb,er@siO₂@au nanocomposites. : Yb,Er@SiO₂@Au nanocomposites. **J. Mater. Chem. A**, [s.l.], v. 2, n. 39, p. 16523-16530, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4ta02230k>.

ZHOU, B. et al. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications. **Nature Nanotechnology**, v. 10, n. 11, p. 924–936, 2015.

ZHOU, Peng *et al.* Efficient and stable mixed perovskite solar cells using P3HT as a hole transporting layer. **Journal Of Materials Chemistry C**, [S.L.], v. 6, n. 21, p. 5733-5737, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8tc01345d>.

ZHU, P Song; ZHANG, C M; ZHU, P F. Transition metal and rare earth quad-doped photovoltaic phosphate glasses toward raising a-SiC:H solar cell performance. **Journal Of The Optical Society Of America**. Shanghai, p. 1-8. nov. 2016.

ZONETTI, Luiz Fernando da Costa. *Espectroscopia Óptica de Vidros dopados com Er³⁺ e Yb³⁺*. 1999. 137 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.