

NANOCRISTAIS DE PEROVSKITAS COLOIDAIS: HISTÓRICO, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

Caroline de Mayrinck^a, André Felipe Vale da Fonseca^a e Marco Antônio Schiavon^{a,*} ^aDepartamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del-Rei, 36301-160 São João del-Rei – MG, Brasil

Recebido em 13/12/2019; aceito em 09/06/2020; publicado na web em 23/07/2020

COLLOIDAL PEROVSKITE NANOCRYSTALS: HISTORY, PROPERTIES AND APPLICATIONS. Recently, a new class of materials, the Perovskite Nanocrystals, also known as perovskite quantum dots (PQDs) has emerged. Perovskite nanocrystals are promising in optoelectronics due to their quantum confinement properties, narrow photoluminescence bands with short decay times, optically tunable bandgaps, easy surface passivation and high photoluminescent quantum yields. The intense photoluminescence covering the entire visible region of the spectrum can be easily adjusted through the composition and/or the nanocrystals sizes. This paper presents the state-of-the-art of these materials, since their discovery to current research, including their synthesis methods, properties and applications.

Keywords: perovskite nanocrystals; quantum dots; nanocrystalline semiconductors.

INTRODUÇÃO

A inovação acerca dos nanomateriais é uma das áreas tecnológicas mais proeminentes do cenário científico atual, devido às particularidades das características físicas e químicas dos materiais que a compõe, sendo consideradas atualmente como a revolução tecnológica mais crescente da história humana, proporcionando atraentes avanços nas áreas científicas.¹

O limiar dos nanomateriais ocorreu em 1959, no qual Richard Feynman² antecipa a manipulação da matéria à escala atômica e molecular. O físico americano sugeriu que quando a dimensão da matéria é reduzida, suas propriedades são diferentes daquelas na escala macro, e que existiriam novos modos de interações entre os átomos.²

Porém, os avanços começaram a surgir efeito na década de 80, no qual um conjunto de métodos e a possibilidade de caracterização da matéria, a partir da invenção do microscópio de varredura por tunelamento, proporcionaram uma nova capacidade de visualização de fenômenos que permitiram fabricar materiais com estruturas bastante pequenas, na ordem de nanômetros, por meio da manipulação a nível molecular, com precisão atômica.¹

Devido à elevada razão superfície/volume e ao tamanho reduzido, esses materiais nanoestruturados apresentam propriedades muito diferentes do que apresentariam em uma macroescala (*bulk*), sendo, portanto, fortemente dependentes da composição, arranjo dos átomos e tamanho do material.^{3,4} Nesse contexto, há uma extensa variedade de materiais em constante crescimento no cenário científico, que permitem aplicações em dispositivos optoeletrônicos, lasers, sensores biomédicos, entre outros.⁴ Dentre os materiais nanométricos, podemos enfatizar os semicondutores nanocristalinos coloidais, os quais possuem propriedades ópticas que podem ser alteradas modificando-se a composição e/ou tamanho das nanopartículas.^{3,4} Uma das propriedades mais interessantes destes nanocristais, do ponto de vista de aplicação tecnológica, é a forte intensidade de luminescência que apresentam, podendo ser facilmente ajustada por meio do controle de tamanho das partículas e passivação de superfície.^{4,5}

PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIS

Dentre os nanomateriais, os semicondutores nanocristalinos, também denominados de pontos quânticos coloidais (QDs, do inglês *Quantum Dots*) ou semicondutores nanocristalinos coloidais, vêm ganhando destaque devido às suas fascinantes propriedades ópticas. Uma das propriedades mais notáveis dos QDs é a sua fluorescência, pois apresentam características únicas que os diferenciam dos demais nanomateriais, como, por exemplo, propriedades de absorção e emissão dependente do tamanho dos nanocristais, bandas de emissão e absorção estreitas (12-42 nm), elevada intensidade de luminescência, elevados rendimentos quânticos de fotoluminescência (50-90%), boa estabilidade química e boa resistência à fotodegradação.⁶⁻⁸

O interesse pelo campo de pesquisa dos pontos quânticos surgiu na década de 80.^{9,10} Em seu trabalho pioneiro, Alexei Ekimov, estudando vidros dopados com materiais semicondutores (CdS, CdSe e CuBr) descobriu que a presença de cristais na dimensão nanométrica resultava na absorção de luz em menores comprimentos de onda. Com a colaboração do teórico Alexander Efros, demonstrou que as propriedades dos materiais semicondutores eram dominadas pelo seu tamanho.⁹ Na mesma época Louis Brus, trabalhando com CdS coloidal, foi capaz de obter um controle preciso de tamanho desses nanomateriais observando um elevado deslocamento dos espectros de absorção para região de menores comprimento de onda se comparados com CdS na forma *bulk*.¹¹

Essas nanopartículas apresentam dimensões menores que o raio de Bohr do éxciton e exibem portadores de carga (buracos e elétrons) ligados em um forte estado de confinamento quântico nas três dimensões.^{12,13} O efeito de confinamento quântico promove um aumento na energia da banda proibida (do inglês, *bandgap*, é uma região de estados de energia “proibidos”, que separam o estado fundamental dos elétrons de um estado excitado, de maior energia) de modo proporcional a $1/r^2$ e dando origem a níveis discretos de energia nas bandas de valência e de condução.¹¹

O aprisionamento dos portadores de carga nas três dimensões faz com que os materiais apresentem suas propriedades ópticas fortemente dependentes do tamanho dos nanocristais, como pode ser visualizado na Figura 1 (a). O aparecimento de níveis discretos nas bandas de valência e de condução dos nanomateriais, provoca o aumento da energia de *bandgap*, que pode ser alterado de acordo com o tamanho da nanopartícula, de maneira que, quanto menor for

*e-mail: schiavon@ufsj.edu.br

o tamanho, maior será a E_{gap} e, portanto, menor será o comprimento de onda de emissão,^{14,15} como mostrado na Figura 1 (b).

Assim, diante de suas importantes características para aplicações tecnológicas, os nanocristais de semicondutores continuaram em crescente desenvolvimento. Particularmente, seguindo a importância da estrutura das perovskitas, nos últimos 5 anos foram desenvolvidos pontos quânticos coloidais de perovskitas, tema de revisão deste artigo.

FILMES FINOS DE PEROVSKITAS

As perovskitas constituem um campo em crescimento de materiais nanocristalinos. Inicialmente, filmes finos de perovskitas híbridas orgânica-inorgânica surgiram como um campo de pesquisa emergente, no qual, Galian e Pérez-Pietro aprimoraram estudos com nanocristais de brometo de chumbo de metilamônio (MAPbBr₃)^{16,17} altamente emissivos no estado sólido o que os tornam promissores para uso em dispositivos emissores de luz e aplicações fotovoltaicas. Posteriormente, Zhong e colaboradores observaram em seus estudos que o aumento da energia de ligação do éxciton e sua passivação de superfície são responsáveis pelo aprimoramento do rendimento quântico nos filmes finos de perovskitas, proporcionando um potencial altamente desejável para tecnologia de exibição no estado sólido (displays, TVs, LEDs).¹⁸

Filmes de perovskitas híbridas orgânica-inorgânica combinam as propriedades favoráveis do semicondutor inorgânico, ou seja, portadores de carga com excelente mobilidade com a flexibilidade e processabilidade de baixa temperatura do material orgânico.¹⁹ Esses materiais apresentam propriedade de confinamento quântico, porém estão confinados em duas dimensões (2D) e não em três dimensões (3D), como os pontos quânticos tradicionais. O empenho nos estudos por esses semicondutores, surgiu a partir do engajamento bem-sucedido desses materiais como coletores de luz em células solares, devido aos inesperados resultados na utilização de material policristalino com alta densidade de defeitos em dispositivos fotovoltaicos.²⁰⁻²³

Isso posto, com o advento das pesquisas relacionadas aos semicondutores cristalinos coloidais à base de calcogeneto e dos filmes de perovskitas híbrida orgânica-inorgânica, descritos acima, em 2015, semicondutores de haletos metálicos com estruturas cristalinas de

perovskita (CsPbX₃ onde X= Br, I, Cl ou suas combinações)²⁴ ou também conhecidos como pontos quânticos de perovskitas (PQDs, do inglês *perovskite quantum dots*) emergiram como materiais altamente promissores e estão em crescente avanço científico. A seguir apresentaremos uma revisão geral desses materiais com relação ao seu histórico, propriedades, métodos de síntese e aplicações.

NANOCRISTAIS DE PEROVSKITAS

Genuinamente, a história dos nanocristais de perovskitas totalmente inorgânicos não é algo tão recente. A existência de compostos cristalinos com composição CsPbX₃, bem como CsPb₂X₅ e CsPb₄X₆, foi relatada pela primeira vez em 1890.²⁵ Em 1957-1958, Møller lança uma nota na revista *Nature* sobre cristais com composição CsPbX₃ e Cs₄PbX₆, que se cristalizam em uma rede de tipo perovskita cúbica, ortorrômbica ou tetragonal e que exibem fotocondutividade. Sem maiores discussões Møller cita que a fase Cs₄PbX₆ não apresenta luminescência enquanto a fase CsPbX₃ apresenta (CsPbCl₃ com máximo espectral no violeta, CsPbBr₃ na região do verde e CsPbI₃ na região do vermelho).²⁶ A alta condutividade iônica, atualmente conhecida como o motivo para instabilidade eletrônica dos materiais de perovskitas e a possibilidade rápida de troca de íons em CsPbX₃ foram relatados na década de 80.²⁷ Entretanto, a linha de pesquisa que se revelaria influente na eventual descoberta de nanocristais coloidais de CsPbX₃ ressurgiu em 2015, no qual ficam sendo conhecidos mundialmente como pontos quânticos de perovskitas e sua síntese coloidal pioneira é atribuída a Kovalenko *et al.*²⁴

A característica mais relevante dos pontos quânticos, em ambos os casos, tradicionais e de perovskitas, é a sua intensa fotoluminescência. Conforme observado na Figura 2, os QDs apresentam emissão dependente do tamanho dos nanocristais,²⁸ enquanto os PQDs apresentam emissão sintonizável com a composição dos nanocristais (via troca aniônica),²⁹ no qual a emissão de luz cobrindo toda a região do visível pode ser facilmente alcançada com redução do *bandgap* na ordem Cl > Br > I. Os PQDs são nanomateriais promissores em optoeletrônica devido também às suas propriedades de alto coeficiente de absorção, tempo de vida radiativo curto (1-29 ns), alto rendimento quântico de fotoluminescência sem necessidade de passivação de superfície, a não ser pela cobertura do próprio ligante de síntese.²⁹⁻³¹

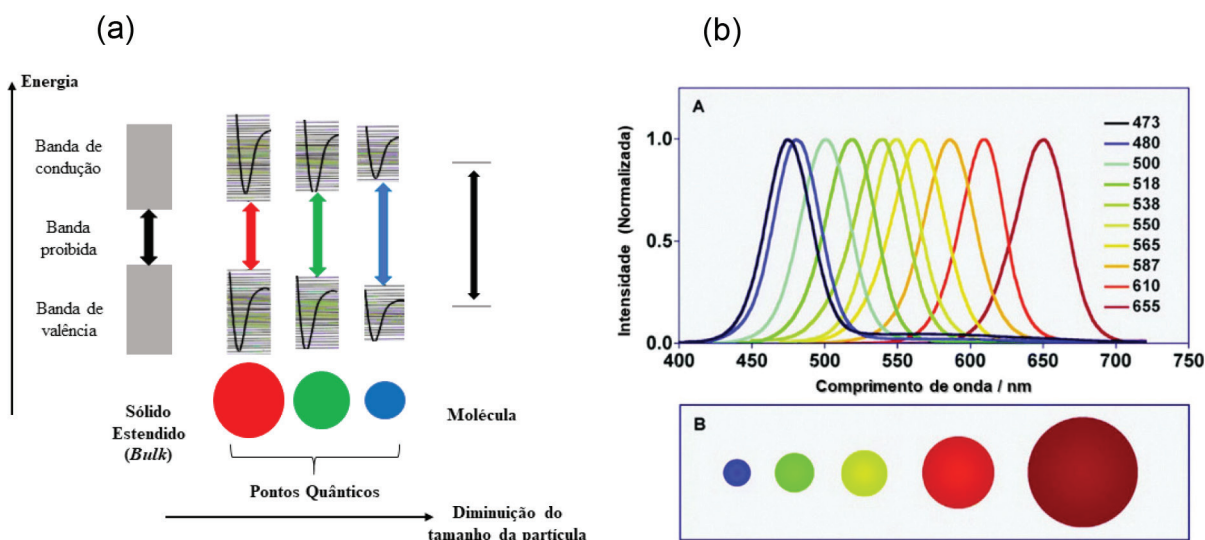


Figura 1. (a) Esquema representativo dos diagramas de níveis de energia de semicondutores nanocristalinos em função do tamanho de partícula (QDs); (b) Espectros de fluorescência em função do tamanho dos pontos quânticos. Adaptação da referência 15 (Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry)

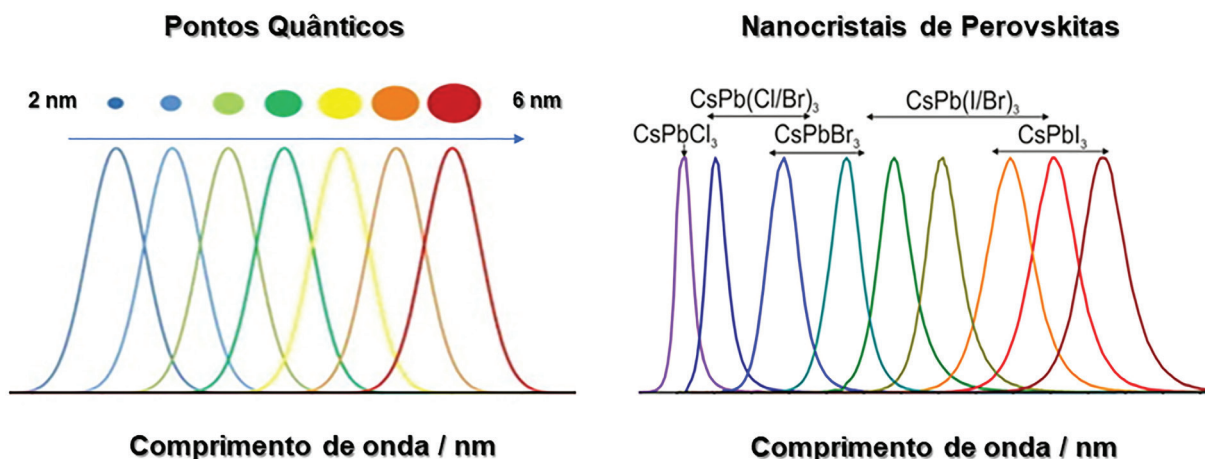


Figura 2. Imagem ilustrativa dos espectros de emissão dos QDs dependentes do tamanho e dos PQDs dependentes da composição dos nanocristais

MÉTODOS DE SÍNTESE

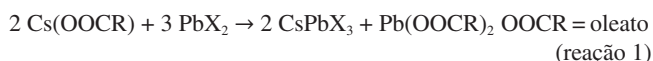
Várias estratégias de sínteses estão sendo desenvolvidas no intuito de preparar nanocristais de alta qualidade, em termos de controle de tamanho, propriedades ópticas, grau de cristalinidade e a passivação efetiva de superfície. Geralmente, através do controle da razão dos precursores, temperatura de reação e quantidade de ligantes, é possível obter PQDs de perovskitas com tamanhos e morfologias ajustáveis e boas propriedades ópticas.³²

Algumas classificações de síntese partem do pressuposto de crescimento “de cima para baixo” (do inglês, *top-down*) que compreendem uma fragmentação de sólidos macroscópicos ou “de baixo para cima” (do inglês, *bottom-up*) que partem de moléculas e íons através de reações químicas na fase gasosa ou líquida. É relatado que, dentre todas as abordagens de *bottom-up*, a fase líquida é a melhor para a fabricação de nanocristais coloidais bem definidos.^{33,34} Os métodos *bottom-up* de reações em fase líquida mais desenvolvidos são o método de injeção a quente (do inglês, *hot-injection*) e o método de recristalização supersaturada assistida por ligantes.^{32,35}

Kovalenko *et al.*²⁴ relatam um método de síntese *bottom-up* de nanocristais coloidais de perovskitas, em meio orgânico, a partir da metodologia *hot-injection*, no qual os PQDs inorgânicos apresentaram um elevado valor de rendimento quântico e espectros de emissão sintonizáveis na faixa de 400 a 700 nm. Os nanocristais CsPbX₃ exibiram propriedades ópticas aprimoradas e durabilidade química, o que os tornaram fascinantes para aplicações optoeletrônicas.

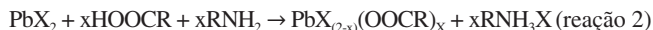
A síntese em fase de solução de nanocristais inorgânicos de CsPbX₃ (X= Br, I, Cl ou iodetos mistos) faz uso da natureza iônica de ligação química nesses compostos. A precipitação controlada de Cs⁺, Pb²⁺ e halogenetos X⁻ é obtida pela reação do oleato de cério com um haleto de chumbo (II) em um solvente de elevado ponto de ebulição (octadeceno). Na reação, o octadeceno tem como função solubilizar os precursores, enquanto o ácido oleico e oleilamina permitem a dispersão coloidal dos nanocristais formados. Como seria de esperar para esse tipo de reação, a cinética de nucleação e crescimento é muito rápida.

Os PQDs de CsPbX₃ são preparados via *hot-injection* de oleato de cério em uma solução de octadeceno contendo PbX₂, ácido oleico e oleilamina. Imediatamente após a injeção, observa-se a formação dos nanocristais devido a mudança de cor da solução. No intuito de obter mais informações sobre a complexa mistura de reação, e, portanto, a natureza dos possíveis ligantes, torna-se interessante considerar o mecanismo reacional. Formalmente pode-se escrever a reação de formação da perovskita como:



O oleato de chumbo é um subproduto da síntese e o rendimento total do chumbo na estrutura da perovskita pode, portanto, nunca ser alcançado com esses reagentes. Porém, com a finalidade de evitar isso, a reação é realizada com excesso de PbX₂ e o oleato de cério é o reagente limitante. O conhecimento de que o oleato de chumbo pode ser formado é importante, pois o oleato atua como ligante em direção ao chumbo na superfície dos PQ, como ocorre também na síntese de nanocristais de PbS.³⁶

A reação 1 dita a reação geral da síntese, porém o octadeceno, a oleilamina e o ácido oleico sozinhos não são suficientes para dissolver o PbX₂. Somente com a adição simultânea é possível a dissolução completa do halogeneto de chumbo.²⁴ Isso sugere que há uma troca de ânions entre o halogeneto de chumbo e o ácido oleico, auxiliado pelo halogeneto de oleilamônio (oleilamina se liga ao HX), conforme a reação 2:



Cátions e ânions se organizam para formar núcleos cristalinos estequiométricos de CsPbX₃. Ao final, a síntese compreende provavelmente além dos nanocristais de CsPbX₃, oleato de chumbo, halogeneto de oleilamônio, ácido oleico e oleilamina, que são todas espécies de ligantes que se coordenam cooperativamente à superfície dos nanocristais como pares de íons altamente lábeis.^{37,38}

Outra metodologia desenvolvida por Xiaoming Li *et al.*³⁹ relata a síntese desses nanocristais em temperatura ambiente, projetada de acordo com a recristalização supersaturada assistida por ligantes, livre de gás inerte e operação de injeção a quente. A recristalização supersaturada, ou seja, quando o estado de não-equilíbrio de um sistema restritamente solúvel é ativado por agitação ou presença de impureza, no qual os íons supersaturados precipitam na forma de cristal. Tais reações espontâneas de precipitação e cristalização não cessam até que o sistema atinja novamente um estado de equilíbrio.³⁹

Esse mecanismo foi aplicado para a preparação de nanopartículas híbridas (CH₃NH₃PbX₃).^{16,18} Na presença de excesso de ligantes, o processo de recristalização supersaturada foi adequado para a preparação de nanocristais de perovskitas com controle de tamanho e em diferentes composições. A síntese pode ser descrita como transferência de íons inorgânicos, no qual a obtenção de um estado supersaturado, é alcançado usando a transferência dos cristais de um solvente polar para um solvente apolar.³⁹

Inicialmente, adicionam-se em um béquer CsX e PbX₂ (X = Br, I, Cl ou sua mistura) que são fontes de íons, dissolvidos em dimetilformamida (DMF) ou dimetilsulfóxido (DMSO), enquanto oleilamina e ácido oleico são utilizados como ligantes de superfície. Um fato relatado pelos autores foi de que as concentrações dos íons são menores que suas solubilidades em DMF, assim, eles podem ser bem dissolvidos sem cristalização. Posteriormente, adiciona-se à solução em tolueno solvente apolar no qual sua solubilidade é menor que 10⁻⁷ g/mL. Apesar da diferença de solubilidade dos sais, DMF e tolueno são miscíveis, e ao adicionar algumas gotas do precursor, sob agitação em tolueno há formação de um estado supersaturado que induz a supersaturação, de acordo com a reação 3:



Assim, foi relatado pelos autores, um método simples em temperatura ambiente para síntese de nanocristais de perovskitas com intensa emissão de fotoluminescência. Emissões na região do visível são obtidas através do controle da composição e tamanho das partículas. Os nanocristais também obtiveram elevados valores de rendimento quântico de fotoluminescência e alta estabilidade quando comparados com os nanocristais obtidos via *hot-injection*.³⁹

Lignos *et al.*⁴⁰ relatam a síntese de nanocristais de perovskitas usando octilamina e ácido oleico como ligantes, em excesso, para o precursor de PbBr₂. Para estudarem a cinética de crescimento dos nanocristais os autores empregaram uma plataforma microfluida baseada em gotículas, por meio de *hot-injection*. Após análises de absorção *in situ*, os autores observaram que toda a nucleação e crescimento ocorrem nos primeiros 5 segundos da reação, destacando-se assim que os nanocristais são formados de modo extremamente rápido, em se tratando de cinética de reação.^{40,41}

O método *hot-injection* apresenta a desvantagem de se utilizar na síntese sais de haletos metálicos como precursores de cátions e ânions, o que limita a possibilidade de trabalhar com a estequiometria iônica desejada.^{24,42} No intuito de superar essa limitação, Liu *et al.*⁴³ desenvolveram uma nova abordagem sintética para os nanocristais de perovskitas que se baseia na utilização de NH₄X (X = Cl, Br ou I) e PbO como fontes de halogenetos e de chumbo, respectivamente, ao invés dos sais convencionais de PbX₂. Os autores afirmam que com adição de NH₄Br, os nanocristais são sintetizados na presença de maiores concentração de Br e apresentam uma notória estabilidade na etapa de purificação, apresentando melhores propriedades ópticas.⁴³

Mais uma abordagem acerca da síntese dos PQDs foi realizada por Yassitepe *et al.*,⁴⁴ que eliminou alquilaminas do meio reacional. Sua metodologia parte dos acetatos de Cs e de Pb que reagem com halogenetos de tetraoctilamônio. Os autores destacam que a cinética de crescimento é acelerada na ausência de oleilamina, permitindo que a síntese ocorra a uma temperatura mais baixa (75 °C). Os nanocristais sintetizados por essa rota não apresentaram perdas nas propriedades ópticas e apresentaram excelente estabilidade coloidal. Tal abordagem *hot-injection* a partir de três precursores permite uma estequiometria mais adequada entre os íons, uma vez que não há fontes de iodetos e cátions metálicos. Porém, apresenta desvantagem ao apresentar uma quantidade de fases secundárias indesejadas, atribuídas à decomposição do precursor de halogeneto de alquilamônio.^{44,45}

A compensação dessa limitação foi relatada por Imran *et al.*,⁴⁶ que basearam sua síntese na utilização de haletos altamente reativos como precursores de ânions, que são injetados em uma solução de carboxilatos metálicos, promovendo rapidamente a nucleação e crescimento. Os autores relataram que haletos de benzoíla podem ser utilizados como fonte de halogeneto, permitindo estequiometria desejada entre cátion e ânion, em um ambiente rico em halogenetos.⁴⁶ A alta solubilidade dos nanocristais em solventes polares, também

é um fator crucial na baixa estabilidade desses materiais. Uma outra abordagem no intuito de aprimorar a estabilidade dos PQDs foi relatada por Woo *et al.*,⁴⁷ que trabalharam sob condições com alta concentração de haletos. Além do PbBr₂, os autores utilizam ZnBr₂ como fonte extra de íons Br. Os autores relatam tal estratégia como a primeira tentativa bem-sucedida de estabilizar nanocristais de CsPbX₃ (onde X é Br ou I) *in situ* por passivação inorgânica. O termo “passivação inorgânica” não é, contudo, inteiramente preciso neste caso, pois as nanopartículas eram, na verdade, passivadas por moléculas orgânicas.⁴⁷

A variabilidade na síntese dos nanocristais de PQDs relatados revela que diferentemente das técnicas clássicas de síntese coloidal de QDs tradicionais, a comunidade científica ainda não entende completamente a nucleação e crescimento dos PQDs. O fato desses processos serem muito rápidos e dificilmente separáveis no tempo, provavelmente ocorre devido a facilidade com que os cristais iônicos são formados em solução. O desafio do controle da nucleação e o crescimento dos nanocristais com boa uniformidade e estabilidade tem sido um dos principais obstáculos que impedem a exploração e a utilização das propriedades dos nanocristais de CsPbX₃.^{35,48}

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS NANOCRISTAIS DE PEROVSKITAS

Podemos considerar a classe dos PQDs como um caso especial e isoestrutural (mesma estrutura, composições diferentes) da perovskita CaTiO₃. Sua fórmula geral é ABX₃ e podem se diferenciar entre serem materiais híbridos baseados em haletos orgânico-inorgânicos, em que A é um cátion orgânico, B pode ser um íon metálico bivalente e X é um ânion, geralmente um haleto ou sistemas mistos de haletos. Podem ser também constituídas de materiais puramente inorgânicos, em que somente o cátion orgânico é substituído por cátions que apresentem raio iônico maior e mais eletropositivo que o cátion B. O cátion B, muitas das vezes Pb²⁺, é tipicamente um íon metálico bivalente, podendo ser substituído por Sn²⁺, Eu²⁺, Cu²⁺, etc.^{49,50} Materiais híbridos geralmente têm estabilidade menor por conterem partes orgânicas, o que acabou desencadeando estudos da nova classe dos materiais, as perovskitas puramente inorgânicas, por isso o fato da substituição da parte orgânica na maioria das vezes pelo íon Cs⁺.⁵¹

Uma estrutura perovskita ideal tem estrutura cristalina cúbica, que é composta por uma estrutura tridimensional do octaedro BX₆. O cátion A se localiza nos vértices da célula unitária; o cátion B, geralmente menor, está localizado no centro da estrutura, o ânion X está em cada face, conforme apresentado na Figura 3 (a).

Na maioria das vezes, as perovskitas são ilustradas como uma estrutura cúbica ideal. Porém, elas apresentam leve distorção, originando variações de simetria. Assim a estabilidade cristalográfica das perovskitas e sua estrutura são dependentes de um fator de tolerância, proposto por Goldschmidt para medir o desvio da idealidade da estrutura cúbica.⁵² Goldschmidt propôs um fator de tolerância (*t*) para medir o desvio da idealidade da estrutura cúbica das perovskitas, *t* é um número adimensional que é calculado a partir da razão entre os raios iônicos, conforme Equação 1:

$$t = \frac{rA + rX}{\sqrt{2}(rB + rX)} \quad (1)$$

em que *rA*, *rB* e *rX* são os raios iônicos de A, B, e X, respectivamente.

Geometricamente, em uma estrutura de perovskita cúbica ideal onde os átomos se tocam, esse fator é calculado a partir das distâncias interatômicas A-X e B-X definidas, respectivamente, segundo as Equações 2 e 3:

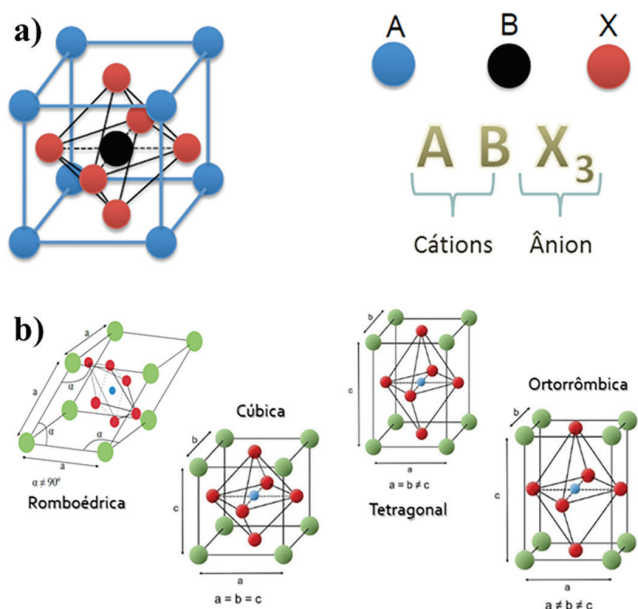


Figura 3. (a) Imagem representativa da perovskita composta por uma estrutura tridimensional do octaedro BX_6 ; (b) Imagem representativa da distorção do octaedro BX_6 da perovskita e as estruturas cristalinas passíveis para a fórmula geral da perovskita ABX_3

$$(rA + rX) = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad (2)$$

$$(rB + rX) = \frac{a}{2} \quad (3)$$

em que a corresponde ao parâmetro de célula unitária cúbica.

Assim, considerando-se o comprimento da ligação aproximadamente a soma dos dois raios iônicos, o valor t de uma perovskita ideal deve ser igual a 1,0. No entanto, como um fato experimental, Goldschmidt descobriu que, os valores t da maioria das perovskitas cúbicas estão na faixa de 0,8 a 1, e as perovskitas distorcidas ocorrem em uma faixa mais ampla de t , sendo: t maior que 1 hexagonal, 0,71 a 0,8 ortorrômbica ou romboédrica e abaixo de 0,71 tetragonal.

Não só o fator de tolerância, como o fator octaédrico (Fo) também é importante para entender a estrutura desses materiais, porque a inclinação do octaedro BX_6 também é responsável pelo polimorfismo da perovskita.^{53,54} O fator octaédrico é definido por $Fo = rB / rX$. O efeito geométrico que a inclinação do octaedro provoca é a mudança na distância $A - X$ e o número de coordenação do sítio A, enquanto a coordenação do sítio B pouco muda. A Figura 3 (b) ilustra as estruturas cristalinas passíveis para a fórmula geral da perovskita ABX_3 . A estrutura cúbica ideal pode se transformar outra estrutura cristalina (tetragonal, romboédrica, ortorrômbica) através da inclinação octaédrica BX_6 a partir das trocas de ânions ou cátions na estrutura, a diferença nos tamanhos dos raios iônicos provoca deformação na rede que origina variação na simetria.⁵⁴

No caso dos pontos quânticos de perovskitas inorgânicos, com fórmula geral ABX_3 , A e B são os cátions Cs^+ e Pb^{2+} e X é o ânion I, Br, Cl, a estrutura de halogeneto de metal está fortemente ligada, enquanto os cátions de sítio A estão livres para sofrerem distorção à temperatura ambiente.^{55,56} Para formar uma estrutura perovskita estável, os tamanhos relativos dos íons devem ser adequados e a temperatura de síntese é um fator crucial para gerar distorções na estrutura cristalina.⁵⁶

Kovalenko *et al.*²⁴ descreveram que $CsPbX_3$ são conhecidos por cristalizar em polimorfos cúbicos, ortorrômbicos e tetragonais, com

a fase cúbica sendo a fase preferencial para todos os compostos na temperatura em que a síntese é realizada. Curiosamente, verificaram que todos os nanocristais de $CsPbX_3$ se cristalizam na fase cúbica, o que pode ser atribuído ao efeito combinado da temperatura de síntese com a contribuição da energia de superfície.^{24,57,58} Tom Gregorkiewicz *et al.*⁵⁹ relataram que a síntese coloidal produziu nanocristais de $CsPbX_3$ com estrutura de perovskita cúbica cujo tamanho pode ser ajustado controlando a temperatura na qual a síntese é realizada. Observaram que a síntese a uma temperatura mais alta leva a uma maior distribuição de tamanhos dos nanocristais e provoca uma ocasional deformação na rede cristalina.⁵⁹

Devido a essa sensibilidade térmica, as perovskitas podem apresentar diferentes fases à diferentes temperaturas. Muhammad Maqbool *et al.*⁶⁰ concentraram seus estudos nas três fases diferentes (cúbica, tetragonal, ortorrômbica) e retrataram que as perovskitas possuem estrutura cúbica em alta temperatura. Quando a temperatura é aumentada, ocorre uma distorção estrutural e se converte em fase tetragonal.^{24,60} As propriedades estruturais tais como constante de rede e módulo de volume da $CsPbX_3$ cúbica são obtidas a partir da otimização de volume de cada célula unitária de $CsPbX_3$.⁶⁰

A transição estrutural de ortorrômbica para tetragonal para cúbica é comum para muitas perovskitas, embora as temperaturas de transição destas fases variem em função da composição do nanocristal.⁶¹

PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS DOS NANOCRISTAIS DE PEROVSKITAS

Os pontos quânticos apresentam propriedades ópticas e eletrônicas únicas relacionadas tanto com o tamanho dos nanocristais quanto com a composição e estrutura cristalina. Uma das propriedades ópticas mais interessantes dos PQDs, do ponto de vista da aplicação tecnológica, é a forte intensidade de luminescência que apresentam.⁶²

A luminescência envolve vários tipos de fenômenos ópticos, que se diferem pela fonte de energia utilizada para a excitação.⁶³ No caso dos QDs, a fotoluminescência, processo no qual a excitação ocorre por radiações eletromagnéticas, exibem uma emissão de onda eletromagnética na forma de fótons, ou seja, luz. Ela é referida às transições eletrônicas entre as bandas de valência e de condução, sendo, portanto, característica do material emissor.⁶⁴ Logo, dependendo do *bandgap* das nanopartículas, é possível obter variação na cor de emissão, variando apenas o tamanho no caso dos pontos quânticos tradicionais e a composição no caso dos pontos quânticos de perovskitas.^{61,62}

Estudos computacionais teóricos sobre a estrutura eletrônica das perovskitas são consistentes com observações experimentais de absorção/emissão de energia. Os estados eletrônicos de borda dos PQDs são principalmente constituídos a partir do octaedro $[PbX_6]^{+}$. De acordo com cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês, *density functional theory*), pesquisadores descobriram que o mínimo da banda de condução (BC) é derivado principalmente dos elétrons dos orbitais p dos átomos de chumbo ($Pb-p$). Os estados eletrônicos no máximo da banda de valência (BV) são predominantemente derivados dos orbitais s dos átomos de chumbo ($Pb-s$) e dos orbitais p dos átomos de halogênio ($X-p$), conforme ilustrado na Figura 4 (a). O forte acoplamento entre os orbitais $Pb-s$ e $X-p$ resulta em uma pequena massa efetiva dos buracos. Como o elemento halogênio varia de iodo a cloro, o parâmetro de rede diminui, o que leva a uma maior sobreposição de função de onda entre os orbitais e , portanto, a um aumento do *bandgap* dos materiais.^{65,66}

Long Zhang *et al.*⁶⁸ indicaram que resultados experimentais e teóricos sugerem que as propriedades eletrônicas dos PQDs dependem fortemente da estrutura original do octaedro PbX_6 . O máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução das perovskitas

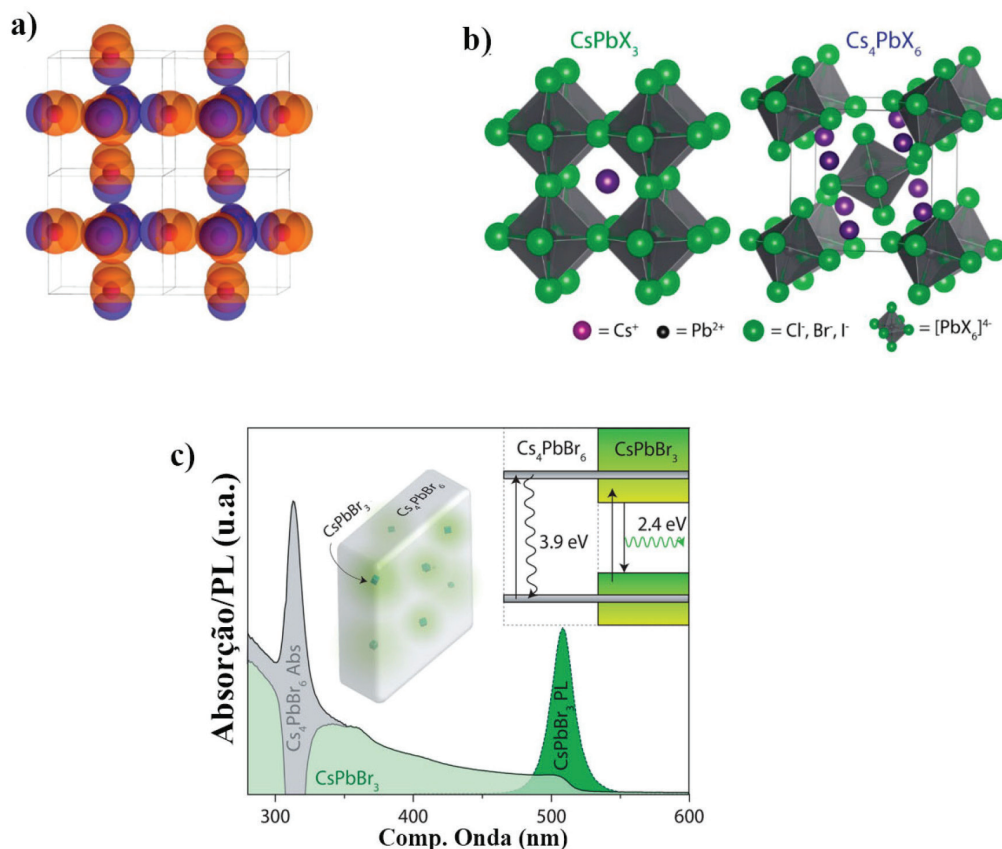


Figura 4. (a) Imagem ilustrativa da sobreposição dos orbitais p do ânion de halogênio e os orbitais s e p dos cátions de Pb^{2+} ; (b) Estruturas cristalinas das fases $CsPbX_3$ cúbica e Cs_4PbX_6 romboédrica (c) Representação esquemática da estrutura de bandas e espectro de absorção/fotoluminescência de NCs $CsPbBr_3$ em matriz Cs_4PbBr_6 . Imagens da referência 67

são formados predominantemente pelos orbitais p do halogênio e orbitais p do chumbo, respectivamente. Os autores relataram que tal comportamento é diferente do que ocorre em QDs à base de calcogenetos (CdTe, CdSe, por exemplo), no qual a estrutura eletrônica é formada pela hibridização dos orbitais s - p . Nos PQDs é formada uma distribuição simétrica nos níveis de energia na banda de condução e banda de valência, resultando em transições confinadas às regiões de baixa energia.^{68,69}

Já Borriello *et al.*⁷⁰ relataram um trabalho teórico semelhante em perovskitas inorgânicas e híbridas (orgânica-inorgânica). Eles abordaram que o cátion A, sendo uma unidade orgânica, influencia apenas a borda da estrutura de banda, alterando a força de ligação e o ângulo entre os átomos de chumbo e dos halogêneos no octaédrico $[PbX_6]^{4-}$, que conseqüentemente altera a energia da banda.^{70,71} Assim, os autores concluem que a incorporação do cátion inorgânico, céσιο, não só mantém as excelentes propriedades de emissão, como também melhora consideravelmente a estabilidade das perovskitas.⁷⁰

Como relatado em alguns estudos, as perovskitas também podem se cristalizar como sólidos de coloração branca na estequiometria Cs_4PbX_6 . Conforme observado na Figura 4 (b), os octaedros PbX_6^{4-} não apresentam compartilhamento de laterais, assim os portadores de carga foto-excitados nesse tipo de material estão em um estado de forte confinamento quântico, superior ao ocorrido no $CsPbX_3$. Por essa razão, a fase Cs_4PbX_6 é também chamada de “Perovskita zero dimensional – 0D”.⁶⁷ Os *bandgaps* reportados estão na região UV, com $Cs_4PbCl_6 = 4,37$ eV, $Cs_4PbBr_6 = 3,95$ eV, e $Cs_4PbI_6 = 3,38$ eV.^{72–74} As propriedades de fotoluminescência dessa fase ainda estão sobre grande debate, sendo suas origens propostas como presença de defeitos na fase Cs_4PbX_6 ou contaminação/presença de $CsPbBr_3$.⁶⁷ Recentemente, NCs de $CsPbBr_3$ encapsulados em matriz de Cs_4PbBr_6

apresentaram elevados valores de rendimento quântico de fotoluminescência, Figura 4 (c).^{75,76}

Como citado, os PQDs apresentam boas propriedades optoeletrônicas. Não só a sintonização da absorção óptica e do comprimento de onda de emissão da perovskita em toda a região visível são características apreciáveis, como também sua fotoluminescência caracterizada por um alto rendimento quântico.^{24,30,59} Nos QDs convencionais, o controle de tamanho é o principal método para ajustar o comprimento de onda de fluorescência através do confinamento quântico. Devido à diminuição da energia de confinamento e diferenças nas massas efetivas de elétrons e buracos, a eficiência de fluorescência dos QDs geralmente decai expressivamente quando se passa do regime de confinamento forte para o de confinamento fraco, ou seja, aumentando o tamanho em duas vezes o raio de Bohr do éxciton.^{77,78} Já nos PQDs, a ocorrência é completamente diferente, pois mesmo para nanocristais fracamente confinados, eles apresentam valores altos de rendimento quântico de fotoluminescência. A origem desse comportamento está supostamente relacionada à combinação de alta força oscilatória da transição radiativa e da eficiente passivação de defeitos de superfície ou ausência de defeitos profundos.^{78,79}

Os QDs exibem altos valores de rendimento quântico no regime de confinamento forte. Porém, devido à grande relação superfície-volume a alta densidade de estados de armadilhas relacionados, são necessárias estratégias de passivação de superfície nesses nanocristais para favorecer o aumento do rendimento quântico. Vale ressaltar que passivação de superfície, neste caso, consiste em uma camada de um material (formação de estrutura caroço/casca) com um maior *bandgap* que promova uma variação no potencial químico dos elétrons ou dos buracos presentes na interface, eliminando os níveis de energia que ficam entre seus intervalos das bandas dos nanocristais, e não somente

a cobertura com ligantes de superfície.^{80,81} Por outro lado, os PQDs apresentam regime de confinamento fraco e o rendimento quântico dos CsPbX₃ sem passivação de superfície tem sido relatado tão alto quanto 90%.^{24,59,82} Quinten A. Akkerman *et al.*,⁸³ em seus estudos, cita que o rendimento quântico dos PQDs é normalmente relatado na faixa de 80-95% na região verde-vermelho (CsPbBr₃ e CsPbI₃) e de 10-20% na região azul (isso é, CsPbCl₃, perto de 400 nm).⁸³

Como mencionado, o aumento do rendimento quântico dos PQDs não necessita da adição de um revestimento em torno da estrutura interna do material. Nesses materiais acontece uma auto passivação, processo que ocorre devido ao excesso de íons halogênio na superfície dos nanocristais que favorece o processo de ligação com os cátions, inibindo perdas por armadilhas ou defeitos de superfície e gerando um aumento no rendimento quântico.³⁹ Edward H. Sargent *et al.*⁸⁴ sugeriram que a sua intensa emissão de fotoluminescência e o alto rendimento quântico, sem passivação externa de superfície, demonstra que não são formados níveis de defeitos profundos, apesar da ruptura da rede cristalina na superfície do nanocristal.⁸⁴

Essa classe de materiais é considerada assim “tolerante a defeitos,” outra característica única desses materiais. Em outras palavras, os defeitos aparecerem ou desaparecerem espontaneamente durante a preparação ou operação do dispositivo,⁸⁵ diferentemente de outros semicondutores que são intolerantes a defeitos. Essa propriedade é importante para as aplicações optoeletrônicas.^{78,86}

Assim, pode-se dizer que os defeitos intrínsecos tanto na estrutura cristalina quanto na estrutura eletrônica são cruciais para compreender as vantajosas propriedades de fotoluminescência dos PQDs. Alguns autores abordam^{78,83,86} que a presença de defeitos dos PQDs surge de três características distintas, sendo elas: sua estrutura cristalina, favorecendo a formação de vacâncias, mas sem outros defeitos pontuais; sua peculiar estrutura eletrônica, ilustrada na Figura 5; e seus efeitos de rede dinâmicos, como a formação de polarons (acoplamento do elétron com um íon da rede e que causa nesta uma deformação, quando um elétron é introduzido na banda de condução), que impede que os portadores capturem os elétrons.

É relatado pelos autores⁸³ que:

- os defeitos pontuais típicos em PQDs incluem vacâncias, átomos intersticiais e anti-sítios na estrutura dos materiais. Esses defeitos estão ilustrados em ordem crescente de energia de formação (ou probabilidade decrescente de ocorrência) e suas profundidades no *bandgap*.
- a figura exhibe uma representação esquemática da estrutura de banda eletrônica de QDs, no qual o *bandgap* é formado entre os orbitais de ligação (σ) e antiligante (σ^*) em que defeitos pontuais ou armadilhas surgem como estados de ligação fraca ou de não-ligação dentro do intervalo entre as bandas de condução e de valência. No caso dos PQDs, o *bandgap* é formado entre dois orbitais antiligantes em que os estados de defeitos formarão, assim,

apenas armadilhas superficiais ou serão encerrados na banda de condução ou de valência e, portanto, não influenciarão fortemente na recombinação radiativa e outras propriedades ópticas.

- outra característica dos defeitos viria da deformação estrutural do local da estrutura de Pb-X que combinada com um portador de carga (elétron ou buraco) forma polarons.

No geral, pode-se observar o quão importante é a estrutura cristalina e a estrutura eletrônica desses nanomateriais, que atreladas ao processo de auto passivação ditam a qualidade óptica e as propriedades optoeletrônicas dos nanocristais de perovskitas.

REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO ANIÔNICA

Para entender as propriedades dos pontos quânticos de perovskitas, suas estruturas eletrônica e cristalina devem ser consideradas, conforme apresentado acima. A rede cristalina das perovskitas é passível de desestabilização e/ou deformação na simetria do octaedro [PbX₆]⁴⁻. A emissão brilhante, geralmente observada nos PQDs, devido a auto passivação da superfície demonstra que não há níveis de armadilhas profundos e que o *bandgap* sintonizável influencia fortemente nas características ópticas desses materiais. Desse modo, esforços substanciais são feitos no intuito de melhorar a estabilidade e aprimorar suas particularidades através da troca aniônica e catiônica nos PQDs.⁸⁷

Como já mencionado, em pontos quânticos tradicionais, o *bandgap* do material semicondutor é facilmente ajustável pelo controle do tamanho das nanopartículas que se encontram em regime de forte confinamento quântico. Nos PQDs fracamente ou não confinados (*bulk*), essa condição é menos rigorosa e o *bandgap* é ajustado pela composição. Devido à dependência da banda de valência com os orbitais dos haleto, que por sua vez apresentam eletronegatividade significativamente distintas, a alteração da composição de haleto é capaz de ajustar o *bandgap* de modo que se torne possível abranger todo o espectro visível.^{88,89}

As perovskitas de haleto metálicos são conhecidas por apresentarem elevada condutividade iônica (devido à migração de ânions), sendo identificadas como condutores de íons haleto desde os anos 80.²⁹ Por esse motivo, os íons haleto podem ser parcialmente ou completamente substituídos por outros, alterando-se assim as propriedades optoeletrônicas do material. O processo de substituição aniônica pós-síntese tem se mostrado uma estratégia eficaz, produzindo nanocristais com elevado controle de composição e propriedades ópticas comparáveis aos PQDs diretamente sintetizados.⁹⁰

Conforme demonstrado por Kovalenko *et al.*,³⁰ o processo de troca aniônica pode ser realizado de maneira prática e eficaz. A emissão intensa de fotoluminescência pode ser ajustada e cobrir inteiramente o espectro visível (410-700 nm) pelo tratamento de NCs de CsPbX₃ pré-sintetizados com diferentes quantidades de outros íons haleto à temperatura ambiente.⁹¹

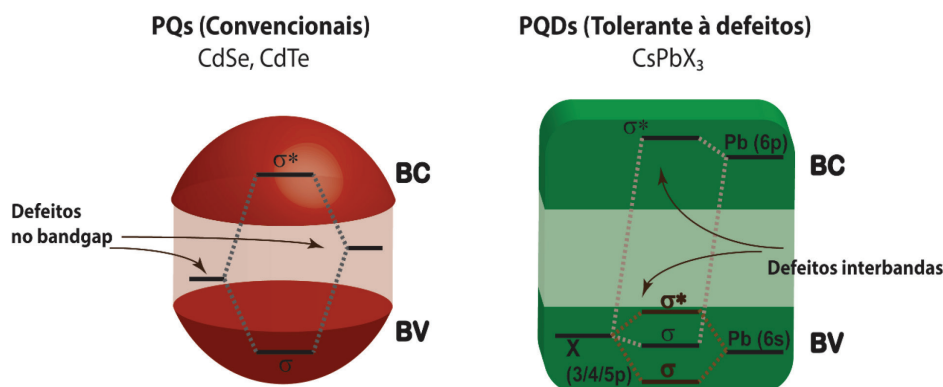


Figura 5. Representação esquemática do diagrama de energia de defeitos presentes na estrutura eletrônica dos diferentes pontos quânticos

Manna, *et al.*²⁹ também apresentaram uma rota pós sintética fácil e simples de troca aniônica para obtenção de uma grande variedade de PQDs, com a preservação da forma e estrutura cristalina original dos NCs de partida (CsPbBr_3). Os NCs obtidos por esse método abrangeram toda a região do visível do espectro eletromagnético, com as propriedades fotoluminescentes facilmente controladas pela quantidade de íons haleto adicionados e, em geral, com propriedades ópticas e estruturais convergentes àquelas dos mesmos NCs preparados por síntese direta. Demonstraram ainda a habilidade das perovskitas trocarem de maneira mútua os ânions, simplesmente pela mistura das suspensões de NCs contendo diferentes proporções de haletos.²⁹ A Figura 6 mostra a representação esquemática dos diferentes processos de troca aniônica.²⁹

A substituição do Cl pelo I não é possível devido à grande diferença entre os raios iônicos, o que causa instabilidade do estado intermediário Cl/I. Além do rápido movimento de haletos na estrutura da perovskita, a elevada dinâmica de troca entre diferentes haletos é outra importante causa da substituição aniônica no CsPbX_3 .⁸⁹ Assim como relatado por Kovalenko *et al.*,³⁰ a morfologia e estrutura cristalina foi mantida após as substituições.

Ravi *et al.*⁹² estudaram por meio de voltametria cíclica o comportamento das bandas de energia dos PQDs de CsPbBr_3 e misturas de Br, Cl e I preparados por reações de substituição aniônica. Substituindo-se os haletos da CsPbX_3 do Cl ao I e passando pelo Br e misturas de haletos, observou-se um deslocamento da BV de -6,24 para -5,44 eV, enquanto a BC não se altera significativamente de -3,26 até -3,45 eV, conforme pode ser observado na Figura 7.^{92,93}

ASPECTOS AMBIENTAIS E DE TOXICIDADE

Um aspecto importante quando se trata de nanomateriais é o impacto das nanopartículas na saúde humana e no meio ambiente. Todo

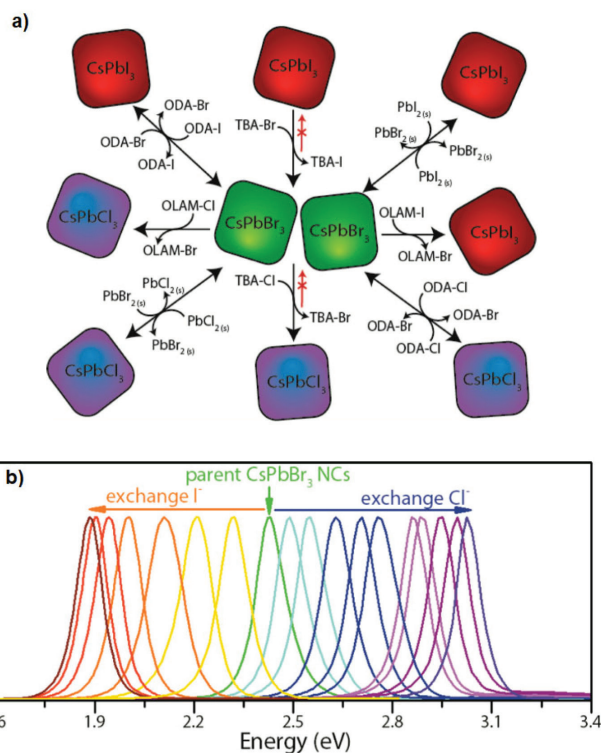


Figura 6. Representação esquemática dos diferentes processos de troca aniônica (a), espectros PL dos NCs preparados por troca aniônica (b). Imagem da referência 29

o processo referente à síntese, utilização prática até a sua eliminação e eventual desintegração diz respeito a toxicidade desses materiais. É

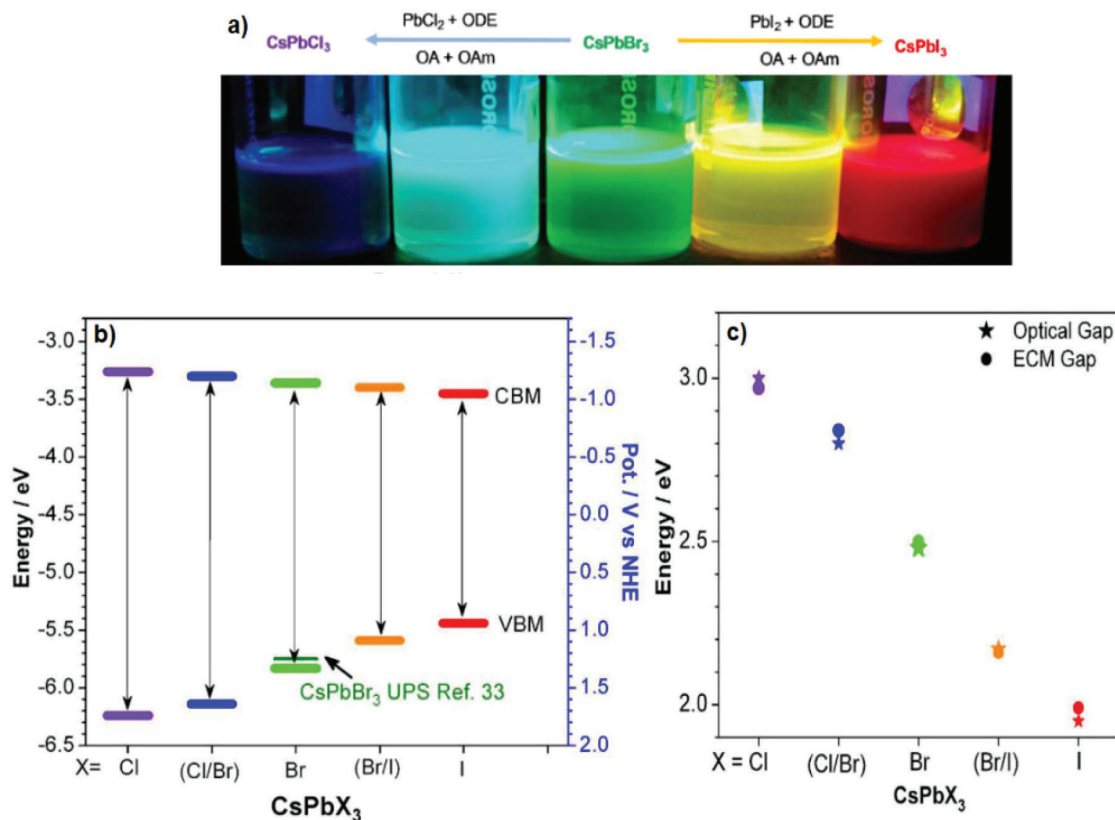


Figura 7. Representação esquemática e fotografias digitais dos PQDs preparados por substituição (a), diagrama de energia de bandas obtido por voltametria cíclica (b) e comparativo entre o bandgap determinado por voltametria e por absorção óptica (c). Imagem da referência 92

uma situação bem complexa pois a toxicidade pode surgir a partir de suas dimensões em escala nano induzidas pela atividade fotocatalítica proveniente da alta razão superfície/volume, como também dos elementos químicos e moléculas constituintes dos pontos quânticos. Porém, os PQDs apresentam uma característica importante, uma vez que os elétrons $6s^2$ do íon do metal pesado tóxico, o chumbo, que se alinha com o halogeneto para formar um acoplamento antiligante desempenha um papel fundamental no controle de suas propriedades ópticas e eletrônicas.^{94,95}

A escolha de íons metálicos alternativos com mesma valência para a substituição de chumbo nos PQDs deve levar em consideração os limites geométricos. Os limites são baseados pelo fator de tolerância e o fator octaédrico, pois refletem na estabilidade da unidade octaédrica $[PbX_6]^{4-}$. No entanto, deve-se ter em mente que os dois fatores refletem condições necessárias, mas não suficientes, para a formabilidade (resistência à deformação plástica sem sofrer ruptura da perovskita).

Uma maneira de suavizar as barreiras impostas por esses limites na geometria é a modificação da dimensionalidade da perovskita. Tal fato não deve ser confundido com a morfologia do cristal. Os pontos quânticos $CsPbX_3$ possuem dimensionalidade 3D graças aos octaedros $[PbX_6]^{4-}$. A região cubo-octaédrica que contém cubos vizinhos só pode alocar cátions pequenos no sítio A, como exemplos, céσιο (Cs^+), metilamônio (MA^+) e formamidínio (FA^+), a inserção de cátions maiores distorce a estrutura levando ao rompimento da rede 3D podendo gerar uma diminuição da dimensionalidade da perovskita 3D em placas 2D.⁹⁶

Alternativa simples para limitar a toxicidade em relação aos metais pesados, é a substituição por átomos com propriedades semelhantes em termos de tamanho e ligação química. Vários esforços estão sendo dedicados para explorar e substituir o chumbo, por ser um metal que não possui nenhuma função fisiológica conhecida no organismo, e seus efeitos tóxicos sobre os homens e animais já são conhecidos há muito tempo por afetarem praticamente todos os órgãos e sistemas do corpo humano, por elementos menos tóxicos, com elementos que apresentam propriedades eletrônicas análoga ao chumbo, tais como, estanho (Sn), germânio (Ge), bismuto (Bi) e antimônio (Sb).⁹⁷⁻¹⁰⁰ Os candidatos mais apontados para substituição são os elementos do grupo 14, Sn e Ge, que possuem estrutura eletrônica semelhante ao Pb. Outra proposta são os elementos do grupo 15, os trivalentes Bi^{3+} e Sb^{3+} que possuem configuração eletrônica semelhante, que quando comparados ao Pb, apresentam uma dimensionalidade mais diversificada devido ao octaedro (BiX_6^{3-} e SbX_6^{3-}) e são muito menos tóxicos que o Pb.¹⁰¹ Recentemente, alguns novos candidatos são o cobre (Cu) e o titânio (Ti), que são elementos abundantes, não tóxico e biocompatíveis. A Tabela 1 abaixo mostra o raio iônico e a configuração eletrônica de cátions metálicos para possíveis substituições de Pb.

Tabela 1. Raio iônico e a configuração eletrônica de cátions metálicos para substituição de Pb

| Metal | Raio Iônico (Å) | Configuração Eletrônica |
|-----------|-----------------|-------------------------|
| Pb^{2+} | 1,19 | $6s^2$ |
| Sn^{2+} | 1,02 | $5s^2$ |
| Ge^{2+} | 0,73 | $4s^2$ |
| Bi^{3+} | 1,03 | $6s^2$ |
| Sb^{3+} | 0,76 | $5s^2$ |
| Sn^{4+} | 0,69 | $4d^{10}$ |
| Ti^{4+} | 0,53 | $3p^6$ |
| Cu^{2+} | 0,73 | $3d^9$ |

A estratégia de substituição foi utilizada com sucesso no caso dos nanocristais de $CsSnBr_3$, resultando em perovskitas com octaedro SnX_6 e dimensionalidade 3D.⁹⁷ A substituição do chumbo por estanho pode ser parcial ou total.¹⁰² Os PQDs baseados em Sn apresentam um intervalo de banda mais estreito que os de Pb, baixas energias de ligação do éxciton e longo caminho de difusão do portador de carga, sendo então considerados bons absorvedores de luz para aplicações optoeletrônicas.¹⁰³ Alguns autores afirmam que a troca do metal pesado por estanho oferece uma série de propriedades atraentes para uso em energia fotovoltaica, porém, os nanocristais sofreram degradação rápida na presença de ar. Essa instabilidade das perovskitas divalentes a base de estanho é atribuída aos processos de oxidação do metal, $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$.⁹⁷ O mesmo foi citado por outros autores que relatam que a principal questão limitante do seu desenvolvimento em optoeletrônica é a baixa estabilidade dos materiais devido à facilidade de oxidação do estanho em contato com o ar.^{104,105}

Outro elemento também considerado como potencial substituto ao Pb, foi o germânio. Cálculos teóricos indicaram que o Ge era uma alternativa competitiva ao Pb em perovskitas.¹⁰⁶ Os pontos quânticos a base de germânio $CsGeX_3$ ($X = Cl, Br$ e I) foram preparados por método solvotérmico e a síntese proporcionou formação de estruturas do tipo "hastes". Esses materiais, quando excitados, exibem comprimento de onda de emissão ajustado de 607 a 696 nm, alterados de acordo com a diferente composição dos halogenetos. Segundo os autores, o deslocamento das bandas de emissão, quando comparados aos PQDs a base de chumbo pode ter sido causada por uma ligeira alteração na constante da rede. O mesmo acontece quando se trata da variação dos halogênios, os materiais apresentam um deslocamento começando de Cl para Br para I, devido à constante da rede com átomos maiores.¹⁰⁷

Semelhantemente, o bismuto também é considerado um potencial substituto ao cátion, porque Bi^{3+} é isoeletrônico para Pb^{2+} e mais estável que Sn^{2+} , além de apresentar raio iônico próximo (1,03 Å do Bi e 1,19 Å do Pb). Johansson *et al.*¹⁰⁸ relataram em seu trabalho a síntese de perovskita à base de bismuto com estrutura química $Cs_3Bi_2I_9$, preparados em condições ambiente, que apresentaram excelentes propriedades e boa estabilidade coloidal. Os autores investigaram as propriedades ópticas e citaram que a absorção de luz e a estrutura são afetadas pelo cátion. Keli Han *et al.*¹⁰⁹ relataram medidas de absorvância dos nanocristais de perovskitas $Cs_3Bi_2X_9$ no qual as bandas variaram de 380 a 510 nm, enquanto as bandas de emissão variaram de 400 a 560 nm. Nelson *et al.*¹¹⁰ sintetizaram nanocristais de $Cs_3Bi_2Br_9$, cujo crescimento das nanopartículas se deu a partir de sementes de Bi^0 , sendo que as morfologias foram controladas pelas concentrações dos precursores e da semente. Os nanocristais exibiram boa estabilidade com absorvância máxima em 489 nm, mesmo com os materiais expostos às condições ambiente. Outro trabalho que relatou a síntese de $Cs_3Bi_2Br_9$, os nanocristais exibiram bandas de emissão entre 393 a 545 nm, por meio de diferentes composições de halogênios.¹¹¹

O antimônio trivalente (Sb^{3+}) por ser duas vezes mais barato que o chumbo também foi considerado como substituinte deste metal. A estrutura do $Cs_3Sb_2Br_9$ é a mesma do $Cs_3Bi_2Br_9$ e sua banda de absorção pode ser deslocada entre 453 e 558 nm com aumento e/ou diminuição de bromo. O titânio (Ti), elemento abundante na crosta terrestre, atóxico e bastante estável também está sendo investigado como substituinte ao Pb. Em comparação com o $CsPbX_3$, o Cs_2TiX_6 possui uma estrutura de perovskita dupla ordenada por vacância, semelhante à do Cs_2SnX_6 .¹¹² O cobre (Cu, metal de transição com a configuração eletrônica $3d^9$) também atraiu atenção devido à excelente estabilidade de seu estado de oxidação e ao alto coeficiente de absorção de seus compostos. Pan Yang, *et al.*¹¹³ foram os pioneiros a sintetizar nanocristais de perovskitas totalmente inorgânicos à base de

cobre, do tipo: Cs_2CuX_4 . Bandas de emissão desses materiais foram ajustadas de 385 a 468 nm por meio de troca aniônica. Os autores citam que o deslocamento do *bandgap* dessas perovskitas podem ser atribuídos ao tamanho das nanopartículas, os quais podem ser variados pelo ajuste das proporções do precursor.

Assim, diante do relatado, observa-se que devido à grande flexibilidade de composição dos PQDs, a introdução de íons menos tóxicos em comparação ao chumbo está em crescente avanço. Portanto, a inserção desses metais na estrutura dos nanocristais de perovskitas ainda requer esforços de pesquisa adicionais, incluindo previsões teóricas e otimizações experimentais, para desenvolver perovskitas totalmente inorgânicas sem chumbo, com alto desempenho e boa estabilidade.

APLICAÇÕES

As tecnologias voltadas para iluminação requerem fontes ópticas eficientes que combinem brilho, pureza de cores e estabilidade. Dessa forma, os pontos quânticos de perovskitas tem apresentado alto potencial em uma gama de aplicações em sistemas de iluminação de estado sólido, como citaremos a seguir, pois são materiais que possuem facilidade no ajuste de *bandgap*, bandas de emissão estreita e são fontes ópticas com intensa luminescência e alto rendimento quântico.

Dispositivos optoeletrônicos (LEDs)

Os pontos quânticos de calcogenetos metálicos já exercem um bom papel nos produtos de exibição de cores para o consumidor, porém, as excelentes propriedades dos PQDs sugerem que eles devem ser adequados a essas aplicações. Contudo, a injeção e o transporte de carga nos filmes dos nanocristais de perovskitas necessitam ser otimizados para obter dispositivos de alta eficiência.

Alguns estudos surgiram da pesquisa de Tan *et al.*,¹¹⁴ em 2014, que demonstraram eletroluminescência infravermelha e visível em perovskitas de halogeneto de chumbo e metilamônio usando uma estrutura de diodo com carga limitada para obter recombinação radiativa eficaz. Porém, o uso de halogeneto de metilamônio, que é uma combinação química de metilamina gasosa e halogeneto de hidrogênio, limita substancialmente a estabilidade térmica desses dispositivos à base de perovskitas. A substituição do metilamônio pelo céσιο inorgânico oferece estabilidade térmica extra à perovskita até seu ponto de fusão a ± 500 °C, mas o torna mais intratável para o processamento da solução, necessitando da fabricação de filmes finos dos PQDs.

Song *et al.*¹¹⁵ prepararam o primeiro dispositivo com a estrutura ITO/PEDOT:PSS/PVK/CsPbBr₃/TPBi/LiF/Al, para gerar LEDs com emissões azuis, verdes e laranja. Esses materiais apresentaram linhas de emissão estreitas, ideal para essas aplicações. Dessa forma, enquanto as bandas eram estreitas, o brilho dos LEDs era limitado (menor que 1000 cd/m²) e a eficiência quântica externa (EQE, do inglês *external quantum efficiency*) limitada a 0,1%.¹¹⁵

Diante disso, Li *et al.*,¹¹⁶ em seus estudos, citaram a importância da química de superfície dos nanocristais. Por mais que os ligantes sejam necessários para passivar a superfície dos PQDs e impedir agregação (levando ao alto rendimento quântico e maior estabilidade), a quantidade excessiva de ligantes de superfície bloqueia a injeção e o transporte de elétrons. Assim, por meio da otimização das camadas de transporte de carga e controle da densidade do ligante na superfície, a EQE dos LEDs a base de CsPbBr₃ aumentou em 50 vezes mais (0,12% a 6,27%) e obteve-se um brilho maior que 15.000 cd/m².¹¹⁶

Com o decorrer, a EQE dos LEDs de perovskitas aumentou para mais de 10%. Yan *et al.*¹¹⁷ apresentaram dispositivos que atingiram eficiência quântica externa máxima de 12,9%. Son *et al.*¹¹⁸ relataram novos LEDs de nanocristais de CsPbX₃ com comprimento de onda

de emissão ajustado pela composição dos haletos, com rendimento quântico na faixa de 60 a 90% que levou a LEDs de perovskita a EQE de 16,48%.¹¹⁸ Chiba *et al.*¹¹⁹ exibiram LEDs de perovskita emissiva vermelha mais eficientes com EQE de 21,3%. Essa contribuição demonstra um avanço significativo nos estudos acerca de LEDs baseados em PQDs. Vale ressaltar que apesar dos rápidos avanços nos LEDs de perovskitas dos últimos anos, suas aplicações comerciais continuam sendo um desafio, pois a eficiência do dispositivo ainda não supera os dispositivos tradicionais e a estabilidade a longo prazo dos LEDs de perovskitas ainda requer melhorias, além do apelo pelo desenvolvimento de LEDs ambientalmente amigáveis.

Células solares

Atualmente, o campo ainda é recente, mas os resultados iniciais são extremamente promissores. Os relatos de células solares de PQDs ainda são limitados, principalmente quando se compara a perovskita *bulk* e filmes de perovskitas (2D). Possivelmente, isso está relacionado ainda à baixa estabilidade desses materiais.

Ainda assim, os resultados recentes apontam que os PQDs podem vir a desempenhar um excelente papel no futuro dos dispositivos fotovoltaicos. O primeiro resultado com uso de pontos quânticos de perovskitas híbridas (MaPbI₃) em células solares foi relatado em 2011.¹²⁰ Esse estudo antecedeu a síntese de PQDs coloidais e os nanocristais foram formados por meio de interações superficiais da mistura de iodeto de metilamônio e iodeto de chumbo aplicados sobre uma superfície de TiO₂. Os autores apresentaram os nanocristais de MaPbI₃ utilizados como sensibilizadores de luz em uma célula semelhante a célula solar sensibilizada por corantes, com eficiência quântica externa de 6,5%.¹²⁰

Os estudos progrediram e após a síntese de CsPbX₃, pesquisadores avançam no sentido de utilizar os PQDs inorgânicos nas células solares. Um dos maiores problemas relatados na literatura é a instabilidade desses materiais. Sabe-se que a temperatura ambiente, CsPbI₃ forma uma estrutura ortorrômbica, com um largo intervalo de banda (~ 2,8 eV). A fase cúbica é muito mais adequada para aplicações em dispositivos fotovoltaicos devido seu intervalo de banda mais estreito (~ 1,7 eV), porém essa fase só é formada em temperatura acima de 300 °C. Tal fato torna os nanocristais de CsPbI₃ instáveis pois serão convertidos novamente em uma configuração ortorrômbica enquanto os CsPbCl₃ e CsPbBr₃ são estáveis na fase cúbica por um período maior.

Swarnkar *et al.*¹²¹ mostraram em seu trabalho que o tratamento de filmes finos de pontos quânticos de CsPbI₃ com acetato de metila estabiliza a estrutura cúbica. Isso é possível alterando a energia de superfície dos nanocristais devido à remoção dos precursores que não reagiram, evitando agregação das partículas. O filme produzido ficou estável por um tempo maior em condições ambientais, sem modificação de suas propriedades optoeletrônicas. As células solares com esses filmes atingiram uma eficiência de conversão de energia de 10%.¹²¹

Mais tarde, foi demonstrado que o revestimento dos nanocristais em APbX₃ (onde A é formamidínio, metilamônio ou Cs e X é I ou Br) melhorou ainda mais a mobilidade do portador de carga nos filmes dos nanocristais, o que permitiu a fabricação de células solares com eficiência de conversão de 13,4%.¹²² Qian Zhao *et al.*¹²³ utilizaram a capacidade de controlar a composição e criou uma heterojunção interna que facilita a separação de carga na interface interna, provocando uma melhor colheita de fototransportadores.¹²³ Na estrutura montada em seus estudos, os autores compararam camadas de Cs_{0,25}FA_{0,75}PbI₃ com o absorvedor CsPbI₃, no qual observaram que a eficiência de conversão de energia para camada de CsPbI₃ foi de 13,67% e só a camada de Cs_{0,25}FA_{0,75}PbI₃ foi de 11,43%, enquanto a junção dos dois materiais chegam a 17,39%.¹²³

Akin *et al.*¹²⁴ demonstraram a incorporação de uma camada interfacial ultrafina de PQDs CsPbBr_{1,85}I_{1,15} que passavam efetivamente defeitos na interface perovskita/transportador de buracos, suprimindo a recombinação interfacial. Os autores citaram que a camada de passivação aumentou a tensão de curto circuito das células, no qual o dispositivo livre de histerese tem sua eficiência ultrapassada em 21%, uma das energias fotovoltaicas de maior eficiência baseada em pontos quânticos de qualquer tipo. Tão importantes quanto, os dispositivos foram capazes de resistir à umidade e à incidência de luz, demonstrando uma excelente estabilidade em condições ambientais, que é um fator limitante desses materiais. Assim, os autores afirmaram que devido à transferência de energia favorável na interface, indicando um mecanismo de transferência de energia por ressonância de Förster (FRET), esses materiais são importantes como camadas intercalares nos dispositivos para melhorar supremamente a estabilidade e a eficiência do dispositivo.¹²⁴

Lasers

Diante da recente onda de relatos, muito pouco ainda se sabe sobre a fotofísica dos PQDs na fabricação de lasers. Yakunin *et al.*¹²⁵ mostraram que a alta qualidade optoeletrônica é acessível em CsPbX₃ na fabricação de dispositivos de lasers. Sua emissão brilhante com alto rendimento quântico e largura de linha de emissão estreita são favoráveis para o bom desempenho desses materiais. Emissões espontâneas amplificadas foram observadas em filmes de CsPbBr₃, CsPb(Br/I)₃ e CsPb(Cl/Br)₃. A potência de bombeamento do laser pode ser tão baixa quanto 5 μJ.cm⁻², um valor favorável que se compara com outros tipos de pontos quânticos coloidais, como por exemplo, o CdSe. A intensidade de emissão desses materiais é extremamente estável ao ar, sendo diminuída em apenas 10% após várias horas de irradiação e aproximadamente 107 disparos nas condições ambiente. A emissão estimulada foi identificada como resultante da recombinação de biéxcitons (que são mais estáveis à temperatura ambiente do que éxcitons), com emissão deslocada para região do vermelho, levando à uma menor taxa de auto absorção, e, portanto, baixos limiares de lasers.¹²⁵

Wang *et al.*¹²⁶ investigaram em seu trabalho as propriedades ópticas não lineares, em particular, absorção de multifótons por nanocristais de CsPbBr₃. Uma elevada seção transversal de absorção de dois fótons foi determinada para nanocristais de CsPbBr₃, além de observarem emissão estimulada convertida em frequência de baixa potência de bombeio por absorção de dois fótons a partir de seu filme fino. A emissão estimulada é considerada foto estável e sintonizável no comprimento de onda de emissão. Os autores relataram também resultados da emissão estimulada de três fótons na região do verde, a primeira para qualquer tipo de ponto quântico. Assim, eles afirmam que seus resultados revelam a forte absorção não-linear pelos nos nanocristais de perovskita CsPbX₃ e sugerem esses nanocristais como meios atraentes de ganho óptico bombeado por multifótons, que ofereceriam novas oportunidades na fotônica não-linear e reviveriam os dispositivos ópticos não-lineares.¹²⁶ Por esse motivo, os nanocristais de perovskita apresentam uma perspectiva interessante para o desenvolvimento de lasers da próxima geração.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Entre a ampla gama de nanomateriais, os semicondutores nanocristalinos, também denominados de pontos quânticos coloidais (QDs) ou semicondutores cristalinos coloidais, vêm ganhando destaque devido às suas fascinantes propriedades optoeletrônicas, tais como, emissão dependente do tamanho, bandas estreitas de emissão e absorção, ampla faixa de absorção de luz, elevados rendimentos

quânticos de fotoluminescência, boa estabilidade química e boa resistência à fotodegradação.

A partir dos QDs coloidais, outras classes recentes de QDs emergiram como materiais ainda mais promissores e que, atualmente, estão em crescente avanço científico, dentre elas os pontos quânticos de perovskitas. Os PQDs apresentam suas propriedades ajustáveis com a composição dos nanocristais, podendo abranger toda a região visível do espectro eletromagnético com a redução do *bandgap* na ordem Cl > Br > I. Como relatamos, essa composição pode ser ajustada na síntese pela concentração de precursores, bem como pós síntese, por reações de substituição aniônica permitidas pela elevada condutividade iônica (migração de ânions) apresentada por esse material.

Os PQDs são nanomateriais muito promissores em optoeletrônica devido às suas propriedades tais como: alto coeficiente de absorção, tempo de vida radiativo curto e elevado rendimento quântico de fluorescência (atingindo 90%) sem necessidade de passivação de superfície por serem “tolerante a defeitos” por auto-passivação.

Com base nesse conjunto de excelentes propriedades, os PQDs têm sido amplamente aplicados em dispositivos optoeletrônicos (LEDs, Lasers, etc.) e fotovoltaicos (células solares). E, apesar de o chumbo apresentar papel fundamental no controle dessas propriedades, vários esforços têm sido dedicados para a substituição com outros elementos compatíveis, destacando-se o estanho (Sn²⁺) e Germânio (Ge²⁺) que apresentaram bons resultados de aplicação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro recebido.

REFERÊNCIAS

1. Capek, I.; *Nanocomposite Structures and Dispersions*, 2ª ed., Elsevier: Amsterdam, 2019, cap. 1.
2. Feynman, R. P.; *Eng. Sci.* **1960**, *23*, 22.
3. Park, J.; Joo, J.; Soon, G. K.; Jang, Y.; Hyeon, T.; *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2007**, *46*, 4630.
4. Rogach, A. L.; *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*, Springer-Verlag: Wien, 2008.
5. Silva, F. O.; De Souza Viol, L. C.; Ferreira, D. L.; Alves, J. L. A.; Schiavon, M. A.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1933.
6. Micic, O. I.; Nozik, A. J.; *Handb. Nanostruct. Mater. Nanotechnol.* **2000**, *3*, 183.
7. Reiss, P.; Protière, M.; Li, L.; *Small* **2009**, *5*, 154.
8. Wagner, A. M.; Knipe, J. M.; Orive, G.; Peppas, N. A.; *Acta Biomater.* **2019**, *94*, 44.
9. Ekimov, A. I.; Efros, A. L.; Onushchenko, A. A.; *Solid State Commun.* **1985**, *56*, 921.
10. Efros, A. L.; Efros, A. L.; *Soviet Physics Semiconductors U.S.S.R.* **1982**, *16*, 772.
11. Brus, L. E.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403.
12. Martins, M. A.; Trindade, T.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1434.
13. Vale, B. R. C.; Vieira, K. O.; Sousa, J. C. L.; Ferrari, J. L.; Schiavon, M. A.; *Quim. Nova* **2014**, *38*, 22.
14. Beatriz, A.; Vitoret, F.; Bernardes, L.; Raphael, E.; Otavio, A.; Patrocínio, T.; Flávia, A.; *Quim. Nova* **2017**, *40*, 436.
15. Girma, W. M.; Fahmi, M. Z.; Permadi, A.; Abate, M. A.; Chang, J. Y.; *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 6193.
16. Schmidt, L. C.; Pertegás, A.; González-Carrero, S.; Malinkiewicz, O.; Agouram, S.; Mínguez Espallargas, G.; Bolink, H. J.; Galian, R. E.; Pérez-Prieto, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 850.
17. Gonzalez-Carrero, S.; Galian, R. E.; Pérez-Prieto, J.; *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9187.

18. Zhang, F.; Zhong, H.; Chen, C.; Wu, X. G.; Hu, X.; Huang, H.; Han, J.; Zou, B.; Dong, Y.; *ACS Nano* **2015**, *9*, 4533.
19. Mitzi, D. B.; *Functional Hybrid Materials* Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
20. Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J.; *Science* **2012**, *338*, 643.
21. Kim, H. S.; Lee, C. R.; Im, J. H.; Lee, K. B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J. H.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Park, N. G.; *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 1.
22. Ubani, C. A.; Ibrahim, M. A.; Teridi, M. A. M.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2017**, *72*, 907.
23. Khan, U.; Zhinong, Y.; Khan, A. A.; Zulfiqar, A.; Khan, Q. U.; *Sol. Energy* **2019**, *189*, 421.
24. Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A.; Kovalenko, M. V.; *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3692.
25. L Wells, V. H.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1893**, *3*, 195.
26. Moller, C. K.; *Nature* **1958**, *182*, 1436.
27. Mizusaki, J.; Arai, K.; Fueki, K.; *Solid State Ionics* **1983**, *11*, 203.
28. Fontes, A.; de Lira, R. B.; Lopes Seabra, M. A. B.; da Silva, T. G.; de Castro Neto, A. G.; Saegesser, B. In *Biomedical Engineering - Technical Applications in Medicine*; Hudak, R., org.; InTech: Rijeka, 2012, v. 1, pp. 269-290.
29. Akkerman, Q. A.; D'Innocenzo, V.; Accornero, S.; Scarpellini, A.; Petrozza, A.; Prato, M.; Manna, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10276.
30. Nedelcu, G.; Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Grotevent, M. J.; Kovalenko, M. V.; *Nano Lett.* **2015**, *15*, 5635.
31. Seth, S.; Mondal, N.; Patra, S.; Samanta, A.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 266.
32. Li, X.; Cao, F.; Yu, D.; Chen, J.; Sun, Z.; Shen, Y.; Zhu, Y.; Wang, L.; Wei, Y.; Wu, Y.; Zeng, H.; *Small* **2017**, *13*, 1.
33. Wang, N.; Liu, W.; Zhang, Q.; *Small Methods* **2018**, *2*, 1700380.
34. de Weerd, C.; Gregorkiewicz, T.; Gomez, L.; *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1.
35. Shamsi, J.; Urban, A. S.; Imran, M.; De Trizio, L.; Manna, L.; *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3296.
36. Anderson, N. C.; Hendricks, M. P.; Choi, J. J.; Owen, J. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18536.
37. De Roo, J.; Ibáñez, M.; Geiregat, P.; Nedelcu, G.; Walravens, W.; Maes, J.; Martins, J. C.; Van Driessche, I.; Kovalenko, M. V.; Hens, Z.; *ACS Nano* **2016**, *10*, 2071.
38. Wheeler, L. M.; Sanehira, E. M.; Marshall, A. R.; Schulz, P.; Suri, M.; Anderson, N. C.; Christians, J. A.; Nordlund, D.; Sokaras, D.; Kroll, T.; Harvey, S. P.; Berry, J. J.; Lin, L. Y.; Luther, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10504.
39. Li, X.; Wu, Y.; Zhang, S.; Cai, B.; Gu, Y.; Song, J.; Zeng, H.; *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 2435.
40. Lignos, I.; Stavrakis, S.; Nedelcu, G.; Protesescu, L.; Demello, A. J.; Kovalenko, M. V.; *Nano Lett.* **2016**, *16*, 1869.
41. MacEiczyk, R. M.; Dümbgen, K.; Lignos, I.; Protesescu, L.; Kovalenko, M. V.; Demello, A. J.; *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 8433.
42. Su, Y.; Chen, X.; Ji, W.; Zeng, Q.; Ren, Z.; Su, Z.; Liu, L.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 33020.
43. Cao, W.; Liu, P.; Chen, W.; Wang, W.; Xu, B.; Wu, D.; Hao, J.; Cao, W.; Fang, F.; Li, Y.; Zeng, Y.; Pan, R.; Chen, S.; Sun, X. W.; Wang, K.; *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 5168.
44. Yassitepe, E.; Yang, Z.; Voznyy, O.; Kim, Y.; Walters, G.; Castaneda, J. A.; Kanjanaboos, P.; Yuan, M.; Gong, X.; Fan, F.; Pan, J.; Hoogland, S.; Comin, R.; Bakr, O. M.; Padilha, L. A.; Nogueira, A. F.; Sargent, E. H.; *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 8757.
45. Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Bertolotti, F.; Masciocchi, N.; Guagliardi, A.; Kovalenko, M. V.; *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14202.
46. Imran, M.; Caligiuri, V.; Wang, M.; Goldoni, L.; Prato, M.; Krahne, R.; De Trizio, L.; Manna, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2656.
47. Woo, J. Y.; Kim, Y.; Bae, J.; Kim, T. G.; Kim, J. W.; Lee, D. C.; Jeong, S.; *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 7088.
48. Almeida, G.; Goldoni, L.; Akkerman, Q.; Dang, Z.; Khan, A. H.; Marras, S.; Moreels, I.; Manna, L.; *ACS Nano* **2018**, *12*, 1704.
49. Nam-GyuPark; *Nat. Photonics* **2015**, *18*, 65.
50. Li, C.; Soh, K. C. K.; Wu, P.; *J. Alloys Compd.* **2004**, *372*, 40.
51. Kulbak, M.; Gupta, S.; Kedem, N.; Levine, I.; Bendikov, T.; Hodes, G.; Cahen, D.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 167.
52. Goldschmidt, V. M.; *Naturwissenschaften* **1926**, *14*, 477.
53. Wang, B.; Xiao, X.; Chen, T.; *Nanoscale* **2014**, *6*, 12287.
54. Raphael, E.; Silva, M. N.; Szostak, R.; Schiavon, M. A.; Nogueira, A. F.; *Quim. Nova* **2018**, *41*, 61.
55. Wasylshen, R. E.; Knop, O.; Macdonald, J. B.; *Solid State Commun.* **1985**, *56*, 581.
56. Frohna, K.; Stranks, S. D.; *Hybrid perovskites for device applications*, 2^a ed., Elsevier Ltd.: Amsterdam, 2019.
57. Abx, A. B. X.; Halogen, X.; Erich, R.; *Z. Phys. Chem.* **1992**, *175*, 63.
58. Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G.; *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9019.
59. De Weerd, C.; Gomez, L.; Zhang, H.; Buma, W. J.; Nedelcu, G.; Kovalenko, M. V.; Gregorkiewicz, T.; *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 13310.
60. Maqbool, M.; Rehman, G.; Ali, L.; Shafiq, M.; Iqbal, R.; Ahmad, R.; Khan, T.; Jalali-Asadabadi, S.; Maqbool, M.; Ahmad, I.; *J. Alloys Compd.* **2017**, *705*, 828.
61. Wang, L.; Wang, K.; Xiao, G.; Zeng, Q.; Zou, B.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 5273.
62. Moreels, I.; Lambert, K.; Smeets, D.; De Muynck, D.; *ACS Nano* **2009**, *3*, 3023.
63. Lucena, P. R. de; Pontes, F. M.; Pinheiro, C. D.; Longo, E.; Pizani, P. S.; Lázaro, S.; Souza, A. G.; dos Santos, I. M. G.; *Cerâmica* **2004**, *50*, 138.
64. Vaz, R.; Vieira, K. O.; Machado, C. E.; Ferrari, J. L.; Schiavon, M. A.; *Quim. Nova* **2015**, *38*, 1366.
65. Ye, H. Y.; Liao, W. Q.; Hu, C. L.; Zhang, Y.; You, Y. M.; Mao, J. G.; Li, P. F.; Xiong, R. G.; *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2579.
66. Li, D.; Cheng, H. C.; Wang, Y.; Zhao, Z.; Wang, G.; Wu, H.; He, Q.; Huang, Y.; Duan, X.; *Adv. Mater.* **2017**, *29*.
67. Akkerman, Q. A.; Abdelhady, A. L.; Manna, L.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 2326.
68. Li, J.; Zhang, S.; Dong, H.; Yuan, X.; Jiang, X.; Wang, J.; Zhang, L.; *CrystEngComm* **2016**, *18*, 7945.
69. Han, Q.; Wu, W.; Liu, W.; Yang, Q.; Yang, Y.; *Opt. Mater.* **2018**, *75*, 880.
70. Chiarella, F.; Zappettini, A.; Licci, F.; Borriello, I.; Cantele, G.; Ninno, D.; Cassinese, A.; Vaglio, R.; *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, *77*, 1.
71. Fan, J.; Du, W.; Mi, Y.; Liu, X.; *Perovskite-based lasers*, Elsevier Inc.: Amsterdam, 2019.
72. Nikl, M.; Mihokova, E.; Nitsch, K.; Somma, F.; Giampaolo, C.; Pazzi, G. P.; Fabeni, P.; Zazubovich, S.; *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *306*, 280.
73. Nikl, M.; Mihokova, E.; Nitsch, K.; *Solid State Commun.* **1992**, *84*, 1089.
74. Kondo, S.; Masaki, A.; Saito, T.; Asada, H.; *Solid State Commun.* **2002**, *124*, 211.
75. Wang, Y.; Yu, D.; Wang, Z.; Li, X.; Chen, X.; Nalla, V.; Zeng, H.; Sun, H.; *Small* **2017**, *13*, 1701587.
76. Quan, L. N.; Quintero-Bermudez, R.; Voznyy, O.; Walters, G.; Jain, A.; Fan, J. Z.; Zheng, X.; Yang, Z.; Sargent, E. H.; *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605945.
77. Kagan, C. R.; Murray, C. B.; Nirmal, M.; Bawendi, M. G.; *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 1517.
78. Aldakov, D.; Reiss, P.; *J. Phys. Chem. C* **2019**.

79. Droseros, N.; Longo, G.; Brauer, J. C.; Sessolo, M.; Bolink, H. J.; Banerji, N.; *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 1458.
80. Alivisatos, A. P.; *Science* **1996**, *271*, 933.
81. Sandri, C.; Krieger, M. V.; Costa, W. C.; Da Silva, A. R.; Bechtold, I. H.; Zimmermann, L. M.; *Quim. Nova* **2017**, *40*, 1215.
82. Han, Q.; Wu, W.; Liu, W.; Yang, Q.; Yang, Y.; *J. Lumin.* **2018**, *198*, 350.
83. Akkerman, Q. A.; Rainò, G.; Kovalenko, M. V.; Manna, L.; *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 394.
84. Buin, A.; Pietsch, P.; Xu, J.; Voznyy, O.; Ip, A. H.; Comin, R.; Sargent, E. H.; *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6281.
85. Egger, D. A.; Bera, A.; Cahen, D.; Hodes, G.; Kirchartz, T.; Kronik, L.; Lovrincic, R.; Rappe, A. M.; Reichman, D. R.; Yaffe, O.; *Adv. Mater.* **2018**, *1800691*, 1.
86. Huang, H.; Bodnarchuk, M. I.; Kershaw, S. V.; Kovalenko, M. V.; Rogach, A. L.; *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 2071.
87. Swarnkar, A.; Mir, W. J.; Nag, A.; *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 286.
88. Kroupa, D. M.; Vörös, M.; Brawand, N. P.; McNichols, B. W.; Miller, E. M.; Gu, J.; Nozik, A. J.; Sellinger, A.; Galli, G.; Beard, M. C.; *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 2.
89. Fu, P.; Shan, Q.; Shang, Y.; Song, J.; Zeng, H.; Ning, Z.; Gong, J.; *Sci. Bull.* **2017**, *62*, 369.
90. Fu, H.; *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 14357.
91. Zhang, Q.; Yin, Y.; *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4*, 668.
92. Ravi, V. K.; Markad, G. B.; Nag, A.; *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 665.
93. He, X.; Qiu, Y.; Yang, S.; *Adv. Mater.* **2017**, *29*.
94. Brandt, R. E.; Stevanović, V.; Ginley, D. S.; Buonassisi, T.; *MRS Commun.* **2015**, *5*, 265.
95. Zhao, X. G.; Yang, J. H.; Fu, Y.; Yang, D.; Xu, Q.; Yu, L.; Wei, S. H.; Zhang, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2630.
96. Saparov, B.; Mitzi, D. B.; *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4558.
97. Wang, A.; Guo, Y.; Muhammad, F.; Deng, Z.; *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 6493.
98. Stoumpos, C. C.; Frazer, L.; Clark, D. J.; Kim, Y. S.; Rhim, S. H.; Freeman, A. J.; Ketterson, J. B.; Jang, J. I.; Kanatzidis, M. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6804.
99. Swarnkar, A.; Ravi, V. K.; Nag, A.; *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1089.
100. Pal, J.; Manna, S.; Mondal, A.; Das, S.; Adarsh, K. V.; Nag, A.; *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2017**, *56*, 14187.
101. Wang, X.; Zhang, T.; Lou, Y.; Zhao, Y.; *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, 365.
102. Vitoreti, A. B. F.; Agouram, S.; Solis De La Fuente, M.; Munoz-Sanjose, V.; Schiavon, M. A.; Mora-Seró, I.; *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 14222.
103. Huang, J.; Lai, M.; Lin, J.; Yang, P.; *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1.
104. Wang, F.; Ma, J.; Xie, F.; Li, L.; Chen, J.; Fan, J.; Zhao, N.; *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 3417.
105. Song, T. Bin; Yokoyama, T.; Stoumpos, C. C.; Logsdon, J.; Cao, D. H.; Wasielewski, M. R.; Aramaki, S.; Kanatzidis, M. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 836.
106. Ming, W.; Shi, H.; Du, M. H.; *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 13852.
107. Chen, L. J.; *RSC Adv.* **2018**, *8*, 18396.
108. Park, B. W.; Philippe, B.; Zhang, X.; Rensmo, H.; Boschloo, G.; Johansson, E. M. J.; *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6806.
109. Yang, B.; Chen, J.; Hong, F.; Mao, X.; Zheng, K.; Yang, S.; Li, Y.; Pullerits, T.; Deng, W.; Han, K.; *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2017**, *56*, 12471.
110. Nelson, R. D.; Santra, K.; Wang, Y.; Hadi, A.; Petrich, J. W.; Panthani, M. G.; *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3640.
111. Leng, M.; Yang, Y.; Zeng, K.; Chen, Z.; Tan, Z.; Li, S.; Li, J.; Xu, B.; Li, D.; Hautzinger, M. P.; Fu, Y.; Zhai, T.; Xu, L.; Niu, G.; Jin, S.; Tang, J.; *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *28*, 1.
112. Chen, M.; Ju, M. G.; Carl, A. D.; Zong, Y.; Grimm, R. L.; Gu, J.; Zeng, X. C.; Zhou, Y.; Padture, N. P.; *Joule* **2018**, *2*, 558.
113. Yang, P.; Liu, G.; Liu, B.; Liu, X.; Lou, Y.; Chen, J.; Zhao, Y.; *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11638.
114. Li, G.; Rivarola, F. W. R.; Davis, N. J. L. K.; Bai, S.; Jellicoe, T. C.; De La Peña, F.; Hou, S.; Ducati, C.; Gao, F.; Friend, R. H.; Greenham, N. C.; Tan, Z. K.; *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3528.
115. Song, J.; Li, J.; Li, X.; Xu, L.; Dong, Y.; Zeng, H.; *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7162.
116. Li, J.; Xu, L.; Wang, T.; Song, J.; Chen, J.; Xue, J.; Dong, Y.; Cai, B.; Shan, Q.; Han, B.; Zeng, H.; *Adv. Mater.* **2016**, *29*.
117. Yan, F.; Xing, J.; Xing, G.; Quan, L.; Tan, S. T.; Zhao, J.; Su, R.; Zhang, L.; Chen, S.; Zhao, Y.; Huan, A.; Sargent, E. H.; Xiong, Q.; Demir, H. V.; *Nano Lett.* **2018**, *18*, 3157.
118. Song, J.; Fang, T.; Li, J.; Xu, L.; Zhang, F.; Han, B.; Shan, Q.; Zeng, H.; *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1.
119. Chiba, T.; Hayashi, Y.; Ebe, H.; Hoshi, K.; Sato, J.; Sato, S.; Pu, Y. J.; Ohisa, S.; Kido, J.; *Nat. Photonics* **2018**, *12*, 681.
120. Im, J. H.; Lee, C. R.; Lee, J. W.; Park, S. W.; Park, N. G.; *Nanoscale* **2011**, *3*, 4088.
121. Abhishek Swarnkar, Ashley R. Marshall, Erin M. Sanehira, Boris D. Chernomordik, David T. Moore, Jeffrey A. Christians, Tamoghna Chakrabarti, J. M. L.; *Science* **2016**, *354*, 92.
122. Sanehira, E. M.; Marshall, A. R.; Christians, J. A.; Harvey, S. P.; Ciesielski, P. N.; Wheeler, L. M.; Schulz, P.; Lin, L. Y.; Beard, M. C.; Luther, J. M.; *Sci. Adv.* **2017**, *3*.
123. Zhao, Q.; Hazarika, A.; Chen, X.; Harvey, S. P.; Larson, B. W.; Teeter, G. R.; Liu, J.; Song, T.; Xiao, C.; Shaw, L.; Zhang, M.; Li, G.; Beard, M. C.; Luther, J. M.; *Nat. Commun.* **2019**, *10*.
124. Akin, S.; Altintas, Y.; Mutlugun, E.; Sonmezoglu, S.; *Nano Energy* **2019**, *60*, 557.
125. Yakunin, S.; Protesescu, L.; Krieg, F.; Bodnarchuk, M. I.; Nedelcu, G.; Humer, M.; De Luca, G.; Fiebig, M.; Heiss, W.; Kovalenko, M. V.; *Nat. Commun.* **2015**, *6*.
126. Wang, Y.; Li, X.; Zhao, X.; Xiao, L.; Zeng, H.; Sun, H.; *Nano Lett.* **2016**, *16*, 448.