



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ONEIDA MEDEIROS LOPES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS COLOIDAIIS DE
PEROVSKITA CsPbBr₃: EFEITOS DA DOPAGEM COM Cu²⁺ NAS PROPRIEDADES
ÓPTICAS

FORTALEZA

2026

ONEIDA MEDEIROS LOPES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS COLOIDAIIS DE PEROVSKITA
CsPbBr₃: EFEITOS DA DOPAGEM COM Cu²⁺ NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala
Coorientador: Dr. Juan Simón Rodríguez Hernández

FORTALEZA

2026

ONEIDA MEDEIROS LOPES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS COLOIDAIIS DE PEROVSKITA
CsPbBr₃: EFEITOS DA DOPAGEM COM Cu²⁺ NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 20/02/2026.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Juan Simón Rodríguez Hernández (Orientador)
Universidade de São Paulo (USP)

Prof. Dr. Bruno Sousa Araújo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Ariete Righi
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala, pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa e pela orientação ao longo deste trabalho. Agradeço pelas contribuições oferecidas à minha formação acadêmica e ao desenvolvimento desta pesquisa, e expresso minha admiração por seu compromisso com a ciência.

Agradeço ao meu coorientador, Dr. Juan Simón Rodríguez Hernández, cuja contribuição foi essencial desde o início desse trabalho. Agradeço pelo apoio, pelos ensinamentos compartilhados ao longo de todo o processo e pela paciência demonstrada.

Agradeço à Mayra, por quem tenho grande admiração, pelo apoio constante e pela presença ao longo do desenvolvimento deste trabalho, contribuindo de forma significativa para sua concretização.

Ao Cláudio, agradeço pela colaboração e pelo auxílio nas etapas de caracterização, sempre demonstrando disponibilidade para contribuir com o andamento da pesquisa.

Agradeço aos professores do programa pelas disciplinas ministradas e pelas discussões em sala de aula, que contribuíram para o amadurecimento científico necessário à realização deste trabalho.

Ao grupo LabCrEs, agradeço pelo convívio diário, pelas trocas de conhecimento e pelo apoio mútuo ao longo desta trajetória.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro, por meio da bolsa de mestrado.

À Universidade Federal do Ceará (UFC), agradeço por proporcionar a estrutura necessária ao desenvolvimento deste trabalho e por fomentar um ambiente propício ao crescimento científico e intelectual.

Por fim, agradeço à minha família e aos amigos pelo apoio constante, pela compreensão nos momentos de ausência e pelo incentivo ao longo de toda a trajetória acadêmica, essenciais para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Nos últimos anos, nanocristais (NCs) coloidais de perovskita têm se destacado devido às suas propriedades ópticas sintonizáveis e ao seu potencial em aplicações optoeletrônicas. Nesse contexto, este trabalho investiga a síntese de NCs de CsPbBr₃ e a modificação de suas propriedades ópticas por meio do controle do meio sintético e da dopagem com íons (Cu²⁺). Inicialmente, NCs - CsPbBr₃ foram sintetizados pelo método de reprecipitação assistida por ligantes (LARP), utilizando diferentes antissolventes, tais como acetato de etila, clorobenzeno, tolueno e clorofórmio, com o objetivo de avaliar a influência do ambiente coloidal nos processos de crescimento e passivação superficial. As amostras obtidas foram caracterizadas por espectroscopia de absorção óptica, fotoluminescência estacionária (PL) e fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL). Os resultados evidenciaram diferenças significativas nas propriedades ópticas dos NCs em função do antissolvente empregado. Antissolventes menos polares, como o tolueno, favoreceram a obtenção de NCs com emissão mais estreita, e maior contribuição de recombinação radiativa, indicando melhor qualidade óptica e estabilidade coloidal. Com base nesses resultados, o tolueno foi selecionado para a etapa seguinte do estudo, na qual NCs - CsPbBr₃ dopados com Cu²⁺ foram sintetizados em diferentes concentrações nominais. Essas amostras foram caracterizadas por espectroscopia de absorção, PL, TRPL, difração de raios X e espectroscopia Raman. A dopagem com cobre promoveu alterações na dinâmica de recombinação dos portadores de carga, indicando a influência do dopante nos canais radiativos e não radiativos do material. De forma geral, os resultados demonstram que o controle do antissolvente e da dopagem metálica constitui uma estratégia eficiente para a engenharia das propriedades ópticas de NCs de perovskita CsPbBr₃, contribuindo para o entendimento desses sistemas e para seu potencial uso em aplicações optoeletrônicas.

Palavras-chave: Perovskita; nanocristais; síntese; dopagem; fotoluminescência.

ABSTRACT

In recent years, colloidal perovskite nanocrystals (NCs) have attracted considerable attention due to their tunable optical properties and their strong potential for optoelectronic applications. In this context, this work investigates the synthesis of CsPbBr₃ NCs and the modulation of their optical properties through control of the synthetic environment and doping with Cu²⁺ ions. Initially, CsPbBr₃ NCs were synthesized using the ligand-assisted reprecipitation (LARP) method, employing different antisolvents, such as ethyl acetate, chlorobenzene, toluene, and chloroform, to evaluate the influence of the colloidal environment on nucleation, growth, and surface passivation processes. The obtained samples were characterized by optical absorption spectroscopy, steady-state photoluminescence (PL), and time-resolved photoluminescence (TRPL). The results revealed significant differences in the optical properties of the NCs as a function of the antisolvent employed. Less polar antisolvents, particularly toluene, favored the formation of NCs with narrower emission bands and a higher contribution of radiative recombination, indicating improved optical quality and colloidal stability. Based on these results, toluene was selected for the subsequent stage of the study, in which Cu²⁺-doped CsPbBr₃ NCs were synthesized at different nominal concentrations. These samples were characterized by optical absorption spectroscopy, PL, TRPL, X-ray diffraction, and Raman spectroscopy. Copper doping induced changes in the charge carrier recombination dynamics, indicating the influence of the dopant on both radiative and nonradiative channels of the material. Overall, the results demonstrate that control of the antisolvent and metallic doping constitutes an efficient strategy for engineering the optical properties of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals, contributing to the understanding of these systems and to their potential use in optoelectronic applications.

Keywords: Perovskite; nanocrystals; synthesis; doping; photoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do confinamento quântico em pontos quânticos: a redução do tamanho das nanopartículas resulta no aumento do bandgap e no deslocamento da emissão do vermelho para o azul.	16
Figura 2 - Representação esquemática da emissão de NCs - CsPbX ₃ (X= Cl, Br, I), cobrindo todo o espectro visível.	17
Figura 3 - Excitação sob UV ($\lambda \approx 405$ nm) de NCs - CsPbX ₃ com diferentes composições halogenadas: CsPbCl ₂ Br, CsPbClBr ₂ , CsPbBr ₃ , CsPbBr ₂ I, CsPbBrI ₂ e CsPbI ₃ respectivamente.	18
Figura 4 - Representação esquemática da dopagem substitucional no sítio B da estrutura perovskita CsPbBr ₃ , ilustrando a substituição parcial de íons Pb ²⁺ por íons Cu ²⁺	19
Figura 5 - Fotografia das amostras de NCs coloidais de CsPbBr ₃ iluminados por luz UV ($\lambda \approx 395$ nm), apresentando emissão fotoluminescente variando de acordo com o antissolvente utilizado durante a síntese. (a) Acetato de etila, (b) clorobenzeno, (c) tolueno e (d) clorofórmio.	28
Figura 6 - Espectros de absorção e PL dos NCs - CsPbBr ₃ em: (a) acetato de etila, (b) clorobenzeno, (c) tolueno e (d) clorofórmio. As imagens inseridas mostram a emissão sob luz UV 395 nm.	29
Figura 7 - Curvas TRPL dos NCs coloidais de CsPbBr ₃ sintetizados em: (a) acetato de etila, (b) clorobenzeno, (c) tolueno e (d) clorofórmio. Os dados experimentais (preto) foram ajustados por funções bi exponenciais (vermelho).	34
Figura 8 - Fotografia das amostras de NCs - CsPbBr ₃ dopados com Cu ²⁺ , sob excitação por luz UV ($\lambda \approx 365$ nm). A tunabilidade da emissão ocorre com a variação na concentração da dopagem.	37
Figura 9 - Espectros de absorção óptica e PL de NCs coloidais de CsPbBr ₃ dopados com Cu ²⁺ em concentrações nominais. Em (a) 0 %, (b) 2,5 %, (c) 5 % e (d) 10%.	39
Figura 10 - Curvas de decaimento TRPL de NCs coloidais de CsPbBr ₃ dopados com diferentes concentrações nominais de Cu ₂ ⁺	41
Figura 11 - Fotografias de NCs - CsPbBr ₃ na forma de pó. Na primeira imagem temos os NCs sob iluminação ambiente e na segunda imagem sob iluminação UV com comprimento de onda de 395 nm.	43
Figura 12 - Estrutura cristalina do composto CsPbBr ₃	43
Figura 13 - DRX dos NCs - CsPbBr ₃ dopados com íons Cu ²⁺ em diferentes concentrações nominais (0%, 2,5%, 5% e 10%). Os padrões ICSD das fases CsPbBr ₃ e Cs ₄ PbBr ₆ são apresentados para comparação.	44
Figura 14 - Parâmetros de rede em função da concentração da dopagem.	45
Figura 15 - Espectros Raman dos NCs de CsPbBr ₃ dopados com diferentes concentrações nominais de cobre (a) e comportamento dos modos Raman em função da concentração de dopante (b).	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros obtidos dos ajustes bi exponenciais dos decaimentos de TRPL dos NCs coloidais de CsPbBr ₃ sintetizados com diferentes antissolventes: Acetato de etila, clorobenzeno, tolueno e clorofórmio.	35
Tabela 2 - Parâmetros obtidos dos ajustes bi exponenciais dos decaimentos de TRPL dos NCs coloidais de CsPbBr ₃ dopados com Cu ²⁺	41

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	NANOCRISTAIS DE PEROVSKITA.....	13
2.1	Estrutura e composição das perovskitas halogenadas	13
2.2	Características e propriedades dos nanocristais coloidais de perovskita. 14	
2.2.1	<i>Confinamento quântico</i>	15
2.2.2	<i>Mudanças de haleto</i>	16
2.2.3	<i>Dopagem com metais de transição</i>	18
2.3	Principais métodos de síntese de nanocristais de perovskita	20
2.4	Purificação dos nanocristais de perovskita	21
3	METODOLOGIA	23
3.1	Procedimento de síntese	23
3.1.1	<i>Síntese de nanocristais coloidais de CsPbBr₃ em diferentes antissolventes</i> . 24	
3.1.2	<i>Síntese de nanocristais coloidais de CsPbBr₃ dopados com Cu²⁺</i>	25
3.2	Caracterizações	25
3.2.1	<i>Espectroscopia de absorção óptica</i>	25
3.2.2	<i>Espectroscopia de fotoluminescência</i>	26
3.2.3	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	26
3.2.4	<i>Espectroscopia Raman</i>	26
4	RESULTADOS.....	28
4.1	Nanocristais de CsPbBr ₃ sintetizadas em diferentes antissolventes	28
4.1.1	<i>Absorção e emissão fotoluminescente</i>	29
4.1.2	<i>Espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL)</i>	33
4.2	Nanocristais de CsPbBr ₃ dopados com Cu ²⁺	37
4.2.1	<i>Absorção óptica e Emissão Fotoluminescente</i>	39
4.2.2	<i>Espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo</i>	41
4.2.3	<i>Difração de Raios X</i>	43
4.2.4	<i>Espectroscopia Raman</i>	46
5	CONCLUSÃO.....	48

1 INTRODUÇÃO

O século XXI vem testemunhando uma demanda crescente por tecnologias sustentáveis que combinem eficiência energética, viabilidade econômica e menor impacto ambiental (Deshmukh et al., 2023). O desenvolvimento de novos materiais funcionais assume um papel central, em especial materiais aplicáveis a tecnologias de conversão, emissão e aproveitamento de luz (Dada; Popoola, 2023). Entre as inovações que respondem a esses desafios, destaca-se a descoberta e síntese dos pontos quânticos coloidais, cujo impacto foi reconhecido com o Prêmio Nobel de Química em 2023 (Zhang et al., 2025). Os pontos quânticos apresentam alto rendimento quântico e emissão estreita, mas a modulação do comprimento de onda de emissão é em geral, limitada ao controle de tamanho do nanocristal, o que impõe desafios experimentais (Ye et al., 2025).

Como uma alternativa a essa limitação, surgem os (NCs) de perovskita, que se destacam devido às suas propriedades ópticas, como alta eficiência quântica, emissão estreita e largura de banda proibida sintonizável com o controle da proporção de átomos de halogênio (Su et al., 2019). Diferentemente dos pontos quânticos convencionais, os NCs de perovskita permitem a modificação das propriedades ópticas não apenas por meio do controle de tamanho, mas também pela variação composicional, como a substituição halogenada e a dopagem com íons metálicos (Shamsi et al., 2019). Essas características permitem ajustar a emissão óptica em praticamente toda a região do espectro visível, o que é particularmente relevante para o desenvolvimento de Diodos Emissores de Luz (Light-Emitting Diode, LEDs) multicoloridos e fontes emissoras com alta pureza de cor (Ye et al., 2025). Além disso, a capacidade de sintetizar NCs de perovskita por métodos de baixo custo, em solução, sob condições brandas de temperatura é mais um ponto que os coloca como bons candidatos para o desenvolvimento de novas tecnologias energéticas sustentáveis (Liu; Lee, 2023; Wang et al., 2023).

Células Solares e LEDs têm apresentado avanços significativos impulsionados por melhorias na sua morfologia e por inovações nos materiais ativos (Rehman *et al.*, 2023). Segundo Wang et al. (2023), a implementação de estratégias baseadas na aplicação de NCs de perovskita pode aprimorar as propriedades fotovoltaicas das células solares e contribuir para maior eficiência e estabilidade operacional. Alguns estudos também investigam a deposição dos NCs de perovskita em superfícies curvas e em materiais flexíveis, o que amplia suas possibilidades de aplicação (Li *et al.*, 2025; Sun *et al.*, 2025). Eles oferecem uma base para flexibilidade mecânica em dispositivos por serem fabricados usando processos de solução

simples em condições ambientais ou baixas temperaturas, e isso permite a compatibilidade com substratos flexíveis, como plásticos e filmes de polímero (Li *et al.*, 2025). Também já foi relatado o uso de NCs - CsPbBr₃ dopados com cobalto em processos de divisão da água via fotoeletrocatalise, demonstrando a viabilidade de sua aplicação para produção de hidrogênio em meio aquoso (Yang *et al.*, 2023). Todos esses avanços destacam a versatilidade funcional dos NCs de perovskita e o seu potencial promissor para aplicações sustentáveis e emergentes (Yang *et al.*, 2023).

Apesar dessas vantagens, ainda existem desafios para a utilização dos NCs de perovskita, principalmente desafios relacionados à estabilidade química e ambiental. Essa instabilidade está associada, em grande parte, à natureza iônica das ligações metal-haleto, à elevada razão superfície/volume característica da nanoescala e à passivação superficial baseada em ligantes orgânicos dinamicamente ligados (Fiuza-Maneiro *et al.*, 2023). Em ambientes contendo umidade, oxigênio ou solventes polares, esses fatores favorecem a dessorção de ligantes, a formação de defeitos superficiais e a migração iônica, resultando em degradação estrutural e supressão da emissão fotoluminescente (Fiuza-Maneiro *et al.*, 2023). Pesquisas recentes indicam que otimizar as etapas de síntese e purificação, principalmente na escolha dos solventes, antissolventes e das condições de processamento, é determinante para a obtenção de NCs de alta qualidade (Frank *et al.*, 2024). A literatura também destaca que abordagens como modificação de ligantes (Fiuza-Maneiro *et al.*, 2023) arquitetura núcleo-casca (Zeng *et al.*, 2026) e dopagem com íons metálicos (Shamsi *et al.*, 2019), são estratégias promissoras para modular o comprimento de onda de emissão, e aumentar a estabilidade térmica e estrutural dos NCs de perovskita.

Nesse contexto, esse trabalho parte de um desafio prático e científico: sintetizar NCs de perovskita CsPbBr₃ e realizar dopagens com metal de transição cobre. O trabalho foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa investigamos o efeito dos antissolventes, usados durante a síntese, nas propriedades ópticas dos NCs. Nessa etapa, sintetizamos NCs de perovskita CsPbBr₃ em quatro antissolventes diferentes (acetato de etila, clorofórmio, tolueno e clorobenzeno) e realizamos a caracterização óptica de cada um desses sistemas. Na primeira etapa, os NCs obtidos em tolueno apresentaram emissão intensa e estreita e estabilidade ambiental superior à dos outros sistemas, sendo definido como o principal antissolvente a ser usado. Na segunda etapa sintetizamos NCs de perovskita CsPbBr₃ dopados com íons cobre (Cu²⁺) em diferentes concentrações nominais (0%, 2,5 %, 5% e 10%) e realizamos caracterizações estruturais e ópticas para investigar os efeitos dessa dopagem sobre as propriedades do material.

Os resultados obtidos nessas investigações contribuem para o entendimento acerca do processo de síntese de NCs de perovskita e para o entendimento do comportamento de NCs de CsPbBr₃ dopados com cobre, e preparam o caminho para trabalhos subsequentes envolvendo dopagem com outros metais de transição e síntese de outras perovskitas.

2 NANOCRISTAIS DE PEROVSKITA

Esta seção tem como objetivo apresentar os fundamentos essenciais relacionados aos NCs coloidais de perovskita, com ênfase em sua estrutura e composição cristalina, nos mecanismos de dopagem e trocas de haletos, bem como nos principais métodos de síntese e purificação empregados para a obtenção desses sistemas.

2.1 Estrutura e composição das perovskitas halogenadas

As perovskitas formam uma classe de materiais cristalinos definida por uma estrutura do tipo ABX_3 , onde A é um cátion monovalente, B um cátion divalente e X geralmente é um haleto (Jin, 2021). O nome “perovskita” deriva do mineral $CaTiO_3$, e embora o termo tenha origem em compostos óxidos, nas últimas décadas as pesquisas se voltaram para as perovskitas halogenadas de metais pesados, especialmente as híbridas orgânico-inorgânicas e as totalmente inorgânicas. O foco dessas pesquisas tem sido suas propriedades optoeletrônicas (Kojima et al., 2009).

A estrutura ideal das perovskitas é cúbica, composta por um arranjo tridimensional de octaedros $[BX_6]^{4-}$ conectados entre si por vértices. Os cátions A ocupam os espaços intersticiais entre esses octaedros (Yi et al., 2019).

A estabilidade da estrutura perovskita pode ser estimada, de forma aproximada, pelo fator de tolerância de Goldschmidt (t), dado por:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

em que r_A , r_B e r_X representam os raios iônicos dos cátions A, B e do ânion X, respectivamente. Valores de t entre aproximadamente 0,8 e 1,0 indicam que a estrutura perovskita é geometricamente viável (Goldschmidt, 1926; Travis et al., 2016). De forma complementar ao fator de tolerância de Goldschmidt, o fator de distorção octaédrica μ , dado pela razão entre os raios iônicos de B e X, também tem influência sobre a estabilidade da estrutura perovskita (Travis et al., 2016).

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (2)$$

Para estruturas estáveis, esse parâmetro costuma se situar no intervalo de 0,41 e 0,90, a depender da natureza química dos íons. Esses parâmetros são utilizados como critérios estruturais para prever a viabilidade e a simetria das fases perovskitas (Travis et al., 2016).

Esses critérios geométricos, expressos pelos fatores de tolerância de Goldschmidt e de distorção octaédrica, evidenciam que a estabilidade da estrutura perovskita está diretamente relacionada com as dimensões relativas dos íons que compõem a rede cristalina (Goldschmidt, 1926; Li et al., 2018). Como consequência, a estrutura perovskita apresenta flexibilidade estrutural, e pequenas variações nos raios iônicos dos constituintes podem ser acomodadas por rotações, inclinações e distorções dos octaedros $[BX_6]^{4-}$. Mas, quando essas variações se tornam mais pronunciadas, a simetria cúbica ideal tende a ser desestabilizada, dando origem a transições de fase para estruturas de menor simetria, como tetragonal, ortorrômbica ou monoclinica (Stoumpos; Kanatzidis, 2015; Travis et al., 2016).

Além da flexibilidade estrutural associada às dimensões iônicas, a possibilidade de incorporar diferentes elementos químicos nos sítios A, B e X amplia a engenharia composicional das perovskitas (Snaith, 2013). No contexto das perovskitas halogenadas, por exemplo, substituir Pb^{2+} por Sn^{2+} ou Ge^{2+} pode reduzir a toxicidade associada ao chumbo (Jung et al., 2019); a troca entre os haletos (Cl^- , Br^- , I^-) permite modificar o bandgap e ajustar absorção e emissão óptica (Protesescu et al., 2015); e a introdução de cátions orgânicos nos sítios A (como MA^+ ou FA^+) também possibilita modificações estruturais (Jeon et al., 2015).

A combinação entre flexibilidade estrutural e engenharia composicional estabelece a base para a grande variedade de propriedades que são observadas nas perovskitas halogenadas. Quando esses materiais são reduzidos à escala nanométrica e estabilizados em meio coloidal, surgem ainda, efeitos adicionais associados à redução dimensional, como será apresentado a seguir.

2.2 Características e propriedades dos nanocristais coloidais de perovskita

Nos últimos 10 anos, o avanço das técnicas de síntese em nanoescala permitiu a redução das dimensões das perovskitas para a escala nanométrica. Schmidt et al. (2014) foram os primeiros a demonstrar a síntese em solução de NCs de perovskita híbrida $CH_3NH_3PbBr_3$, mostrando que esses materiais podiam ser obtidos de forma coloidal (Schmidt et al., 2014). No ano seguinte, Protesescu et al. (2015) ampliaram esse conceito para a família de perovskitas totalmente inorgânicas $CsPbX_3$. Eles desenvolveram uma rota que resultou em NCs

monodispersos e com alta eficiência quântica de fotoluminescência (Protesescu et al., 2015). Como consequência, houve o rápido crescimento das pesquisas em NCs coloidais de perovskita, e as propriedades estruturais e eletrônicas das perovskitas passaram a ser estudadas em conjunto com os efeitos característicos da nanoescala (Dey et al., 2021; Gao et al., 2023).

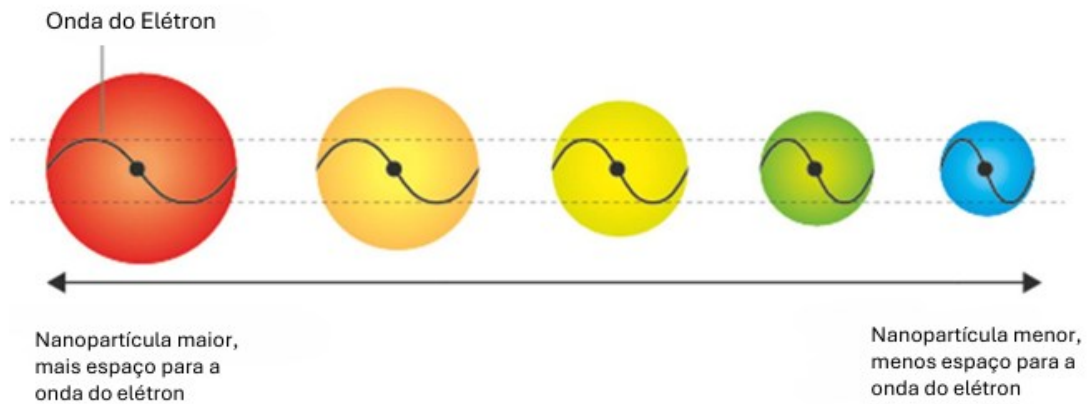
2.2.1 Confinamento quântico

A redução das dimensões das perovskitas para a forma de NCs faz com que suas propriedades ópticas e eletrônicas passem a ser influenciadas pela restrição espacial dos portadores de carga. Esse efeito, conhecido como confinamento quântico, torna-se relevante quando o tamanho do nanocristal se aproxima da extensão espacial média do éxciton do material (Strandell et al., 2023).

O confinamento geométrico do éxciton, imposto pelas dimensões do nanocristal, modifica os estados eletrônicos e ocorre a quantização dos níveis de energia. Quanto maior a restrição espacial do movimento dos portadores de carga, maior o espaçamento entre os níveis de energia (Ahumada-Lazo *et al.*, 2021). O espaçamento crescente entre esses níveis provoca uma expansão do bandgap e, conseqüentemente, um deslocamento espectral para o azul nos espectros de absorção e emissão. Esse efeito possibilita a modificação das propriedades ópticas do nanocristal apenas pela variação de tamanho, sem mudança composicional (Shamsi et al., 2020; Amara et al., 2023).

Quando o regime de confinamento quântico passa a predominar, ocorre uma dependência maior das propriedades ópticas em relação ao tamanho do nanocristal. Mas, mesmo NCs com dimensões maiores que esses valores já podem apresentar efeitos associados ao confinamento quântico fraco ou intermediário, com deslocamentos mais sutis do bandgap óptico e aumento da energia de ligação excitônica (Ahumada-Lazo *et al.*, 2021). Isso explica a emissão fotoluminescente intensa de NCs de perovskita, mesmo quando não estão em regime de confinamento forte (Strandell et al., 2023).

Figura 1 - Representação esquemática do confinamento quântico em pontos quânticos: a redução do tamanho das nanopartículas resulta no aumento do bandgap e no deslocamento da emissão do vermelho para o azul.



Fonte: The Royal Swedish Academy of Sciences (2023, com adaptações).

No caso das perovskitas halogenadas do tipo CsPbX_3 , os valores do diâmetro de Bohr do éxciton situam-se tipicamente na faixa de poucos nanômetros, variando de acordo com o haleto presente na estrutura cristalina. Para CsPbCl_3 , CsPbBr_3 e CsPbI_3 , são reportados valores da ordem de aproximadamente 5 nm, 7 nm e 12 nm respectivamente (Protesescu et al., 2015).

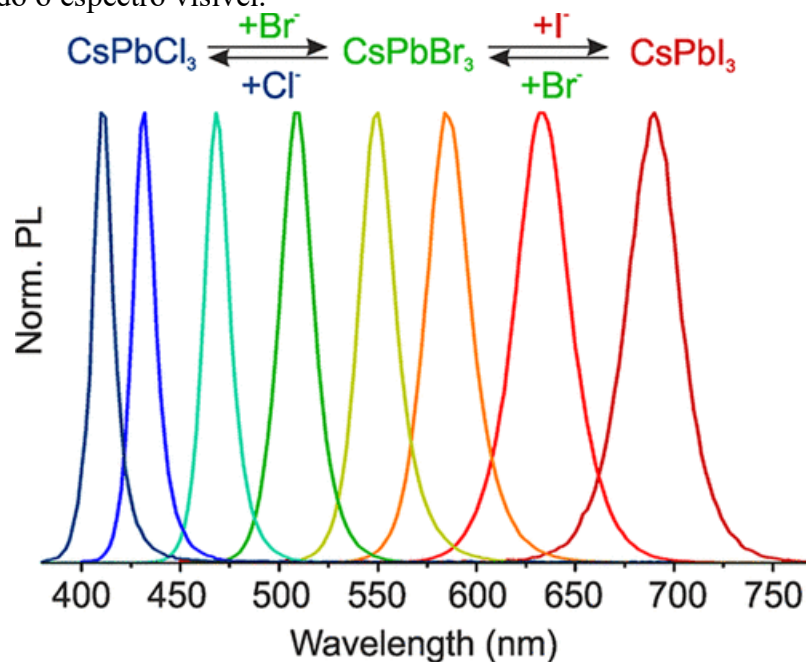
2.2.2 Mudanças de haleto

Além dos efeitos relacionados ao confinamento quântico, outras estratégias também são empregadas para modificar as propriedades ópticas e eletrônicas dos NCs de perovskita. Dentre essas estratégias, destaca-se a substituição do ânion haleto na estrutura ABX_3 ($X = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) (Ibáñez et al., 2025). Essa estratégia é particularmente interessante porque é mais fácil controlar modificações químicas na composição dos NCs do que tamanho. Esta é uma vantagem dos NCs de perovskita frente aos pontos quânticos convencionais, que permitem variações, em geral, apenas por mudanças no tamanho da partícula (Ibáñez et al., 2025).

As trocas de haleto afetam diretamente a posição da banda de valência (VBM), já que haletos menores e mais eletronegativos, como o Cl^- , tendem a rebaixar a VBM, ampliando o valor da energia de gap (E_g) e resultando em emissão na região do azul, em torno de 400 nm para CsPbCl_3 (Song et al., 2015; Jin et al., 2016). Por outro lado, haletos maiores e menos eletronegativos, como o I^- , elevam a VBM, estreitando o E_g e deslocando a emissão para o vermelho, aproximadamente 720 nm para CsPbI_3 . Entre esses extremos, o Br^- ocupa uma posição intermediária e resulta em emissão verde característica do CsPbBr_3 (Jin et al., 2016).

Além das composições puras, a utilização de misturas halogenadas, por exemplo, Cl/Br ou Br/I, permite cobrir praticamente todo o espectro visível. Nesses sistemas, o comprimento de onda de emissão pode ser ajustado com a fração molar dos haletos (Nedelcu et al., 2015; Hu et al., 2020). Essa característica é muito importante para aplicações que exigem controle preciso da cor, como LEDs multicoloridos, lasers sintonizáveis e displays (Ye et al., 2025). Na Figura 2 temos uma representação esquemática do espectro de emissão de NCs - CsPbX_3 cobrindo o espectro visível a partir das trocas de haletos e na Figura 3 são apresentadas fotografias dos nanocristais (NCs) com fórmula CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ e I), sob iluminação UV, sintetizados com diferentes frações de haletos, a fim de corroborar o princípio da tunabilidade óptica

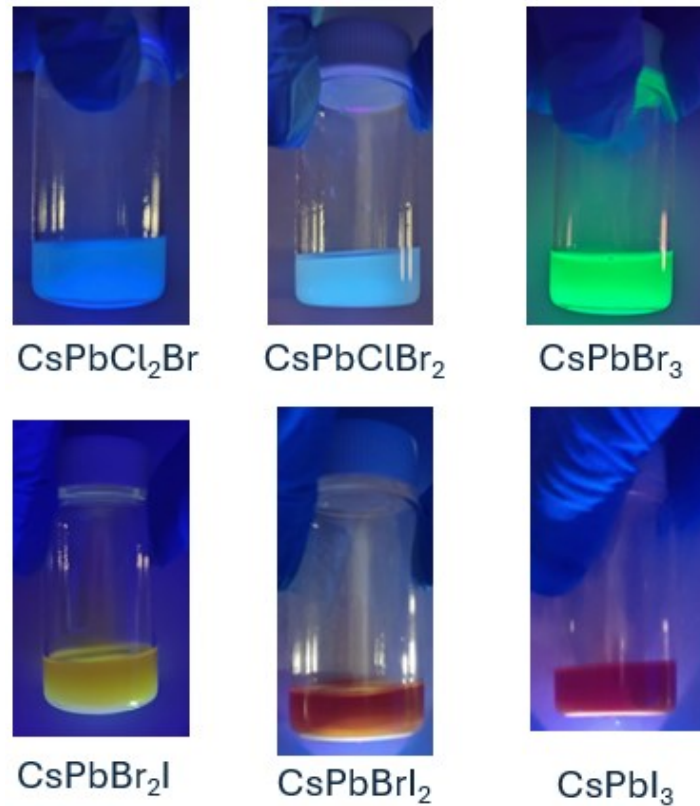
Figura 2 - Representação esquemática da emissão de NCs - CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), cobrindo todo o espectro visível.



Fonte: Nedelcu et al. (2015, com adaptações).

Embora as misturas de haletos ofereçam vantagens em termos de tunabilidade óptica, NCs de perovskita de haletos mistos tendem a ser mais instáveis estruturalmente. Processos como segregação de fases induzida por luz em NCs de haleto misto, podem comprometer a estabilidade espectral a longo prazo, e isso reforça a importância de estratégias complementares de engenharia de superfície, controle de ligantes e otimização das condições de síntese (Hu et al., 2020; Ibáñez et al., 2025).

Figura 3 - Excitação sob UV ($\lambda \approx 405$ nm) de NCs - CsPbX_3 com diferentes composições halogenadas: CsPbCl_2Br , CsPbClBr_2 , CsPbBr_3 , CsPbBr_2I , CsPbBrI_2 e CsPbI_3 respectivamente.



Fonte: elaborado pelo autor.

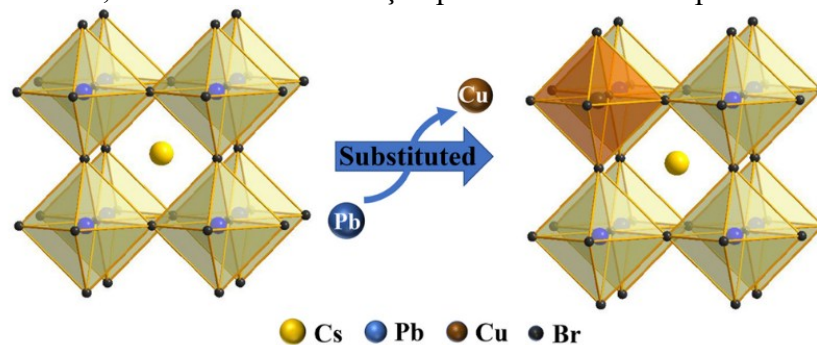
2.2.3 Dopagem com metais de transição

Além das estratégias baseadas no controle de tamanho e na variação da composição halogenada, a dopagem com íons metálicos de transição também é uma alternativa para a modificação das propriedades ópticas e eletrônicas dos NCs de perovskita. Desde que a incorporação do dopante ocorra de forma controlada e em baixas concentrações, ela permite ajustes finos nas propriedades optoeletrônicas sem comprometer a integridade estrutural da fase perovskita (Vanorman *et al.*, 2025).

A dopagem em perovskitas do tipo CsPbX_3 ($X = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) ocorre predominantemente por substituição parcial do cátion Pb^{2+} no sítio B da estrutura ABX_3 . Íons metálicos como Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} apresentam valências compatíveis e possuem raios iônicos inferiores aos do Pb^{2+} , o que favorece sua incorporação substitucional (Vanorman *et al.*, 2025). Apesar da diferença de tamanho dos raios iônicos dos íons dopantes em relação ao Pb^{2+} , as perovskitas halogenadas apresentam uma rede cristalina relativamente tolerante a distorções locais, permitindo acomodar os íons substituintes menores sem a ruptura do octaedro $[\text{PbX}_6]^{4-}$.

Entretanto, essa tolerância não é ilimitada. Quando a distorção local provocada pelo dopante não ultrapassa um determinado limiar, a fase perovskita é preservada e a substituição é favorecida. Quando a distorção estrutural passa desse limite, começam a aparecer segregação de fases ou distorções octaédricas acentuadas ou até mesmo segregação do dopante (Li et al., 2021). A Figura 4 mostra uma representação esquemática da dopagem substitucional no sítio B da estrutura perovskita CsPbBr_3 . A incorporação do dopante ocorre no interior dos octaedros $[\text{PbBr}_6]^{4-}$.

Figura 4 - Representação esquemática da dopagem substitucional no sítio B da estrutura perovskita CsPbBr_3 , ilustrando a substituição parcial de íons Pb^{2+} por íons Cu^{2+} .



Fonte: Li et al. (2021).

A introdução de íons dopantes na rede cristalina pode resultar na introdução de níveis eletrônicos discretos no interior do bandgap do material. E esses níveis podem atuar como estados intermediários que redirecionam os canais de recombinação excitônica e alteram a dinâmica de relaxação dos portadores de carga (Vanorman *et al.*, 2025). Um dos exemplos de dopagem mais bem estabelecidos em NCs de perovskita CsPbBr_3 , é a dopagem com íons Mn^{2+} . Nesse sistema ocorre uma transferência da energia excitônica da matriz CsPbBr_3 para os estados d^5 do íon Mn^{2+} , culminando em uma emissão laranja na faixa de 590 a 600 nm (Lapointe; Majewski, 2025). Além disso, a dopagem também tem sido associada a uma melhora na estabilidade coloidal dos NCs, devido ao reforço das interações locais na rede metal-haleto e à redução de estados de defeitos superficiais que atuam como centros de recombinação não radiativa (Lapointe; Majewski, 2025).

No entanto, eficiência da dopagem também está condicionada ao ambiente sintético. Parâmetros como polaridade dos solventes, natureza dos ligantes, dinâmica de nucleação e temperatura de síntese, desempenham um papel importante na incorporação homogênea do dopante. Dessa forma, o equilíbrio das condições sintéticas é um dos fatores determinantes do sucesso da dopagem (Zhang et al., 2024).

De modo geral, vemos que a dopagem com metais de transição e os parâmetros estruturais e composicionais, como o tamanho e a composição halogenada, são variáveis que podem, de forma conjunta, direcionar as propriedades ópticas dos NCs de perovskita. O domínio desses fatores é essencial para o desenvolvimento de materiais com desempenho optoeletrônico elevado e reproduzível.

2.3 Principais métodos de síntese de nanocristais de perovskita

A síntese de NCs de perovskita tem sido realizada por diferentes rotas sintéticas, destacando-se os métodos de injeção a quente e de reprecipitação assistida por ligantes (LARP).

A primeira demonstração da síntese coloidal de NCs de perovskita na forma de pontos quânticos foi feita por Schmidt et al. (2014), que sintetizaram NCs de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, abrindo caminho para abordagens coloidais. Posteriormente, Protesescu et al. (2015) estabeleceram o método de injeção a quente para a obtenção de CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) com alta eficiência quântica e excelente controle de tamanho. Já o método LARP foi consolidado por Akkerman et al. (2015) como uma alternativa mais simples e adaptável para a síntese, em temperatura ambiente, de NCs coloidais com boa monodispersidade e estabilidade em suspensão.

O método de injeção a quente envolve a injeção rápida de precursores em um solvente de alto ponto de ebulição aquecido (tipicamente acima de 170°C), para promover a nucleação e crescimento em fase homogênea. É um método eficiente, porém exige atmosfera inerte, controle rigoroso da temperatura e, geralmente, equipamentos mais sofisticados (Protesescu et al., 2015).

O método LARP é uma abordagem mais simples, podendo ser conduzido à temperatura ambiente ou em baixas temperaturas. Esse método baseia-se na diferença de solubilidade dos precursores em solventes polares e apolares, bem como na ação estabilizadora de ligantes orgânicos (Akkerman et al., 2015). Inicialmente, os sais precursores da perovskita são dissolvidos em solvente polar, como dimetilformamida (DMF) ou dimetilsulfóxido (DMSO), juntamente com ligantes, como ácido oleico (OA) e oleilamina (OAm). Esta solução precursora é então injetada rapidamente em um solvente de menor polaridade (como tolueno, clorofórmio, clorobenzeno, acetato de etila etc.) sob agitação vigorosa. A súbita redução da solubilidade promove supersaturação local, resultando na nucleação rápida dos NCs, que

crescem de forma controlada graças à presença dos ligantes. O resultado é a formação de NCs coloidais estáveis, com tamanhos nanométricos e boa uniformidade morfológica.

A eficiência da síntese por LARP depende de uma série de parâmetros experimentais como, polaridade dos solventes e antissolvente utilizados, razão entre os ligantes e os sais precursores, concentração total da solução precursora, velocidade de injeção e temperatura do meio reacional. Esses fatores influenciam diretamente o tamanho final dos NCs, sua dispersão e suas propriedades ópticas, como discutido por Seth e Samanta (2016) em um estudo sistemático sobre controle morfológico de NCs de perovskita em condições ambiente. Dentre as abordagens reportadas, o método LARP destaca-se pela simplicidade e reprodutibilidade, sendo muito adotado em estudos experimentais recentes.

2.4 Purificação dos nanocristais de perovskita

A purificação dos NCs de perovskita é uma etapa fundamental para garantir a qualidade estrutural, a estabilidade coloidal e o desempenho optoeletrônico das amostras. Durante a síntese, especialmente por métodos em solução como o LARP, o meio reacional contém não apenas os NCs formados, mas também excesso de ligantes orgânicos, sais não reagidos e subprodutos solvatados, que podem desestabilizar o equilíbrio químico levando a degradação dos NCs, além de interferir nas análises espectroscópicas e comprometer a eficiência dos dispositivos finais (Chen et al., 2021). A presença excessiva de ácido oleico e oleilamina na suspensão de NCs, por exemplo, pode formar micelas e estabilizar agregados coloidais indesejados, dificultando uma distribuição uniforme de tamanhos (Yassitepe et al., 2016). Além disso, está presente no meio reacional solventes polares que podem degradar os NCs e por isso precisam ser substituídos por solventes que preservem as camadas de ligantes e a estrutura dos NCs. Dessa forma, a purificação é uma parte fundamental do processo pós síntese dos NCs de perovskita.

Processos de purificação com solventes polares ou de baixa polaridade, como por exemplo, acetonitrila e acetato de etila, associados a ciclos de centrifugação, têm sido muito utilizados purificar os NCs de perovskita. A introdução desses antissolventes reduz a solubilidade dos NCs, promovendo sua precipitação, enquanto as impurezas permanecem dissolvidas na fase líquida. A centrifugação permite a separação eficiente do precipitado, que é posteriormente redisperso em um solvente apolar apropriado. Pode ser necessário que esse procedimento seja repetido e associado a vários ciclos de centrifugação.

No entanto, adição de solventes durante o processo de purificação pode remover de forma excessiva os ligantes de passivação e levar à desestabilização da superfície dos NCs, provocando agregação ou supressão da emissão fotoluminescente (Cui et al., 2019). Centrifugações muito fortes também podem compactar demais os NCs dificultando dispersá-los novamente de forma adequada. Dessa forma, a purificação exige um equilíbrio cuidadoso entre a eliminação de impurezas e a preservação da passivação superficial.

3 METODOLOGIA

Esta seção descreve os procedimentos adotados para a síntese e caracterização dos NCs - CsPbBr₃ investigados neste trabalho. São apresentados os reagentes e materiais utilizados, o método sintético empregado para a obtenção dos NCs coloidais, bem como as técnicas de caracterização aplicadas à análise das propriedades ópticas e estruturais das amostras obtidas.

3.1 Procedimento de síntese

Todas as sínteses foram realizadas pelo método LARP. As fontes de cátions metálicos e haletos empregadas foram brometo de cério (CsBr) e brometo de chumbo (PbBr₂), que fornecem os íons Cs⁺, Pb²⁺ e Br⁻ necessários para a formação da estrutura perovskita. Os solventes polares usados para a dissolução dos precursores, foram N,N-dimetilformamida (DMF) ou dimetilsulfóxido (DMSO). Com o intuito de garantir a pureza das soluções e minimizar a presença de impurezas coloidais, DMF e DMSO foram previamente filtrados por membranas com poro de 0,22 µm. Como ligantes orgânicos, foram utilizados o ácido oleico (AO) e a oleilamina (OAm), que se ligam dinamicamente à superfície, estabilizando a dispersão coloidal, passivando defeitos e inibindo a agregação (Haydous; Gardner; Cappel, 2021; Liu *et al.*, 2023).

As sínteses foram conduzidas em duas etapas principais. Preparação da solução precursora contendo os sais metálicos e os ligantes em meio polar, e indução da nucleação e crescimento dos NCs por meio da injeção da solução precursora no antissolvente aquecido e sob agitação, promovendo a formação coloidal dos NCs.

Nos tópicos seguintes, o procedimento de síntese é apresentado de forma detalhada para as duas etapas do trabalho. O item 3.1.1 descreve a rota utilizada para a obtenção dos NCs de CsPbBr₃ em quatro diferentes condições de síntese, enquanto o item 3.1.2 reúne o protocolo adotado para a preparação dos NCs - CsPbBr₃ dopados com cobre.

3.1.1 *Síntese de nanocristais coloidais de CsPbBr₃ em diferentes antissolventes*

Nessa etapa foram realizadas quatro sínteses, todas sob as mesmas condições, variando apenas o antissolvente usado para promover a nucleação e a precipitação dos NCs. Os antissolventes usados para nucleação e precipitação foram acetato de etila, clorobenzeno, clorofórmio e Tolueno, com valores aproximados de constantes dielétricas (ϵ) correspondendo a 6,0; 5,6; 4,8 e 2,4 respectivamente (Reichardt; Welton, 2011; Haynes, 2016). O objetivo da realização da síntese utilizando os quatro antissolventes citados foi investigar, de forma comparativa, a influência de cada meio antissolvente sobre as propriedades ópticas e a estabilidade coloidal dos NCs obtidos. E partir dessa análise comparativa identificar aquele mais adequado para a etapa subsequente do trabalho.

Para formar a solução precursora os sais de CsBr (0,1 mmol) e PbBr₂ (0,1 mmol) foram solubilizados, sob agitação magnética, a 60 °C em 2,8 mL de DMF e 1,4 mL de DMSO. Após 1 minuto, foram adicionadas 200 μ L de HBr, mantendo a agitação por 10 minutos (~ 400 rpm). Em seguida, foram adicionados 400 μ L de AO e, após 1 minuto, 200 μ L de OAm, com a mesma agitação por mais 10 minutos ou até que a solução ficasse homogênea e translúcida indicando que todos os precursores foram solubilizados e misturados adequadamente. Esta solução é denominada solução precursora. A partir dela foram produzidas as 4 amostras, cada uma delas, usando um dos antissolventes já citados, e seguindo o protocolo a seguir.

Em uma segunda placa de aquecimento, 3 mL do antissolvente foram aquecidos a 60 °C por 5 minutos. Com o auxílio de uma micropipeta, foram injetados 100 μ L da solução precursora no antissolvente, sob forte agitação (~ 800 rpm), resultando na formação imediata dos NCs. A suspensão coloidal dos NCs possui coloração amarela e intensa luminescência sob radiação UV. A cor da luminescência variou entre verde e verde azulado de acordo com o antissolvente utilizado.

Os NCs obtidos nessa etapa inicial do trabalho não foram submetidos a procedimentos de purificação, uma vez que o objetivo principal dessa etapa foi avaliar, de forma comparativa, a influência dos diferentes antissolventes sobre a formação coloidal e o comportamento óptico inicial dos NCs - CsPbBr₃.

3.1.2 Síntese de nanocristais coloidais de CsPbBr₃ dopados com Cu²⁺

Com base nos resultados obtidos nas sínteses preliminares, definiu-se o tolueno como antissolvente a ser utilizado para a preparação dos NCs - CsPbBr₃ dopados com íons Cu²⁺. A solução precursora foi preparada dissolvendo-se CsBr (1 mmol) e PbBr₂ (1 mmol) em 2,5 mL de DMF, mantendo a mistura a 60 °C sob agitação contínua até a completa solubilização dos sais precursores. Após esse processo, foram adicionados 0,25 mL de OA e 0,125 mL de OAm.

A solução dopante foi preparada separadamente, dissolvendo-se 2,5 mmol de CuCl₂ em 2,5 mL de DMF. A partir dessas duas soluções foram sintetizadas quatro amostras, contemplando concentrações relativas de 0%, 2,5%, 5% e 10% da solução dopante em relação ao volume da solução precursora. Para tal, volumes fixos de 400 µL da solução precursora foram combinados, respectivamente, com 0 µL, 10 µL, 20 µL e 40 µL da solução dopante.

Cada uma dessas misturas reacionais, formadas pela solução precursora inicial adicionada da solução dopante, foram injetadas, a 60° C e sob agitação de aproximadamente 1000 rpm, em 4 mL de tolueno. Após a injeção, observou-se quase instantaneamente a emissão fotoluminescente característica dos NCs quando as amostras foram submetidas à iluminação com lanterna UV.

3.2 Caracterizações

As caracterizações realizadas tiveram como objetivo avaliar a qualidade dos NCs obtidos, com ênfase em parâmetros como a absorção óptica das soluções coloidais, a emissão fotoluminescente, o tempo de vida da fotoluminescência e a formação da fase perovskita. As análises foram conduzidas com o auxílio de equipamentos específicos para cada técnica, conforme descrito a seguir.

3.2.1 Espectroscopia de absorção óptica

As análises de absorção óptica foram realizadas em um espectrofotômetro Specord 250 (Analytik Jena). Inicialmente, foi realizada uma calibração do equipamento utilizando cubetas de quartzo contendo apenas com o antissolvente correspondente, com o objetivo de eliminar a contribuição do fundo óptico associada ao meio.

As amostras foram preparadas por diluição em uma proporção 100 μ L da amostra em 3 mL antissolvente, sendo previamente sonicadas por 15 minutos para garantir uma dispersão homogênea antes da medida.

3.2.2 *Espectroscopia de fotoluminescência*

Os espectros de fotoluminescência (PL) e fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL) foram obtidos em temperatura ambiente utilizando um sistema de contagem de fóton único correlacionado no tempo (TCSPC), modelo DeltaFlex (Horiba). A excitação das amostras foi realizada por meio de um laser DeltaDiode-L com comprimento de onda de 405 nm, controlado por uma fonte de pulsos DeltaDiode-C1.

As amostras foram preparadas por diluição de 100 μ L da amostra em 3 mL antissolvente, sendo previamente sonicadas por 15 minutos para garantir uma dispersão homogênea antes da medida. Devido à alta intensidade de emissão fotoluminescente apresentada pelas amostras, foi utilizado um filtro de banda passante ajustado entre 4 e 12 nm, a fim de evitar a saturação do detector e assegurar a aquisição confiável dos sinais PL e TRPL.

3.2.3 *Difração de raios X (DRX)*

A caracterização estrutural dos NCs foi realizada por meio da difração de raios X de pó, com o objetivo de identificar a fase cristalina predominante, verificar a formação da fase perovskita eventuais distorções no arranjo cristalino e avaliar possíveis alterações estruturais induzidas pela dopagem. As medidas foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Venture, utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) e intervalo angular de 2θ entre 20° e 70°

Para essas análises, as amostras foram previamente precipitadas na forma de pó, por meio da adição acetato de etila, solvente que favorecem a precipitação dos NCs, seguida de centrifugação, permitindo a obtenção de material sólido adequado para as medidas de DRX.

3.2.4 *Espectroscopia Raman*

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro LabRAM (Horiba), operando à temperatura ambiente, utilizando um laser de excitação com

comprimento de onda de 633 nm. As medidas foram conduzidas com o auxílio de uma objetiva de 50×, sendo utilizados tempos de aquisição de 150 s com sete acumulações em cada espectro.

Para essas medidas, as suspensões coloidais foram depositadas por gotejamento sobre lâminas contendo um poço central, permitindo a evaporação do solvente entre aplicações sucessivas, até a obtenção de material sólido suficiente para a aquisição dos espectros Raman.

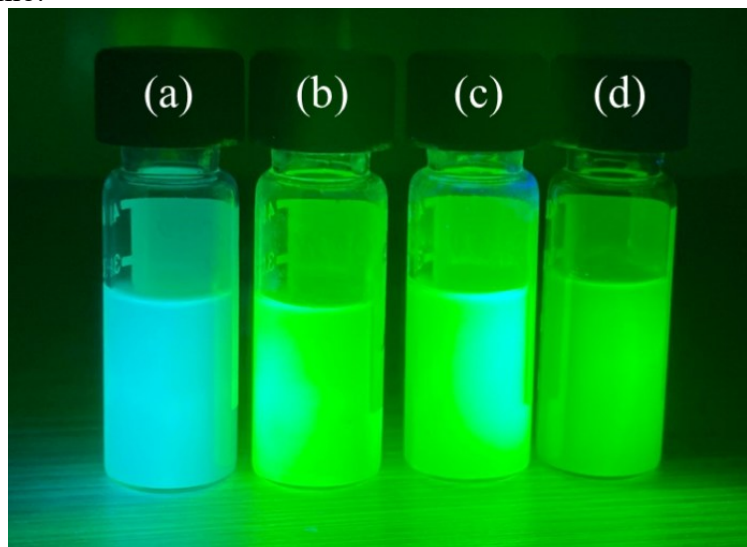
4 RESULTADOS

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos ao longo deste trabalho. No tópico 4.1, são abordados os resultados de absorção óptica, PL e TRPL das amostras sintetizadas utilizando diferentes antissolventes. Já no tópico 4.2, são apresentados os resultados de absorção óptica, PL, TRPL, DRX e espectroscopia Raman dos NCs - CsPbBr₃ dopados com íons Cu²⁺.

4.1 Nanocristais de CsPbBr₃ sintetizadas em diferentes antissolventes

A Figura 5 apresenta uma comparação visual entre as amostras sintetizadas com os diferentes antissolventes nessa etapa do trabalho (acetato de etila, clorobenzeno, tolueno e clorofórmio), sob excitação por luz UV ($\lambda \approx 395$ nm), evidenciando diferenças na emissão fotoluminescente dos NCs - CsPbBr₃ em função do antissolvente utilizado.

Figura 5 - Fotografia das amostras de NCs coloidais de CsPbBr₃ iluminados por luz UV ($\lambda \approx 395$ nm), apresentando emissão fotoluminescente variando de acordo com o antissolvente utilizado durante a síntese. (a) Acetato de etila, (b) clorobenzeno, (c) tolueno e (d) clorofórmio.

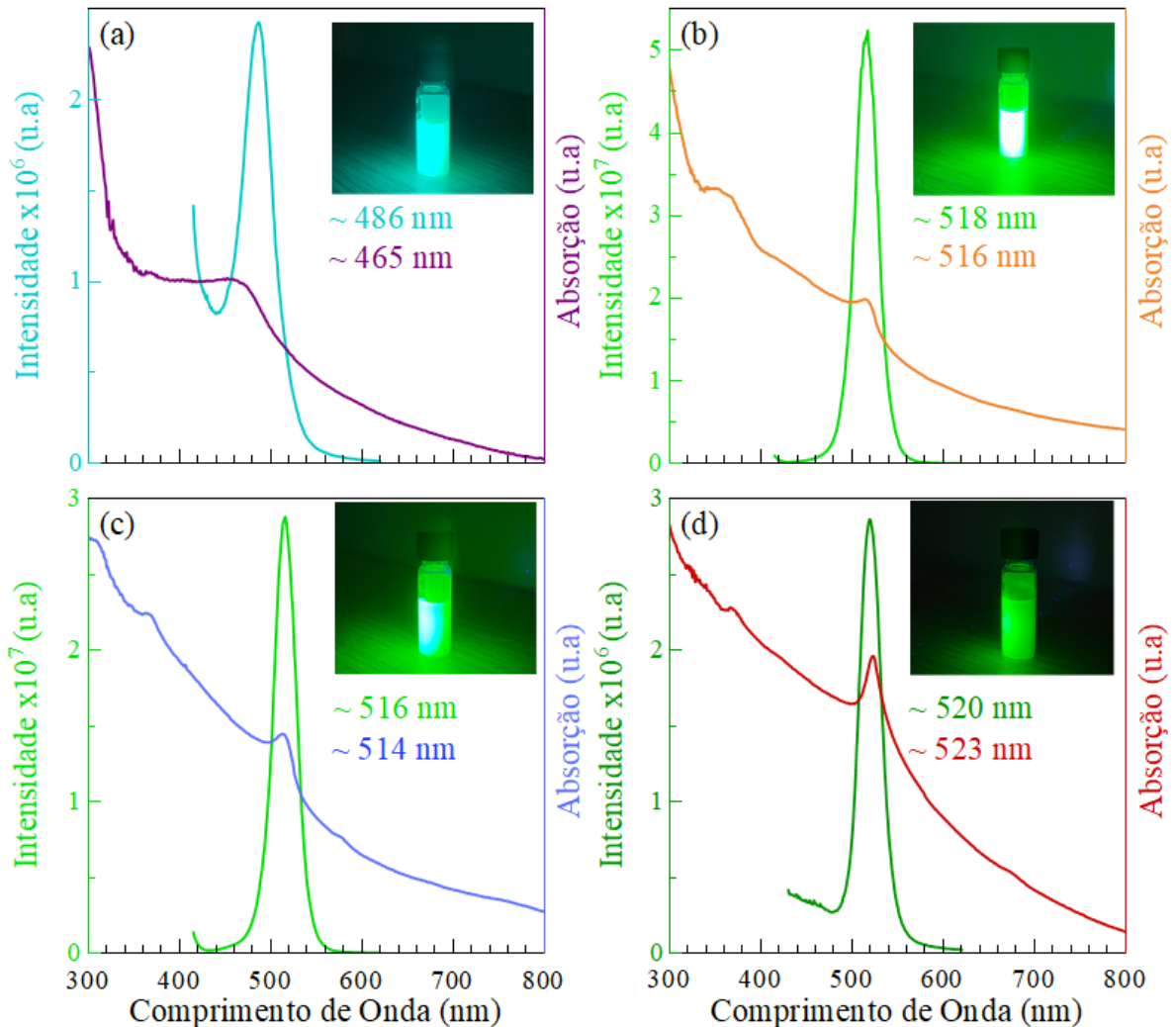


Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.1 Absorção e emissão fotoluminescente

As propriedades ópticas dos NCs - CsPbBr₃ sintetizados em diferentes antissolventes foram investigadas por meio de espectros de absorção óptica e PL. A análise desses espectros permite avaliar a influência do antissolvente sobre o comportamento óptico dos NCs, incluindo aspectos relacionados ao gap de energia e aos processos de emissão radiativa. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 6.

Figura 6 - Espectros de absorção e PL dos NCs - CsPbBr₃ em: (a) acetato de etila, (b) clorobenzeno, (c) tolueno e (d) clorofórmio. As imagens inseridas mostram a emissão sob luz UV 395 nm.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os tópicos a seguir, detalham os resultados para cada um dos sistemas separadamente.

4.1.1.1 NCs de CsPbBr₃ em acetato de etila (AcOEt)

Os NCs obtidos em AcOEt apresentam emissão centrada em aproximadamente 486 nm, com borda de absorção localizada em torno de 465 nm, caracterizando um deslocamento para energias mais altas quando comparado aos valores típicos do CsPbBr₃ em dimensões macro (emissão em torno de 520 nm) (Figura 6a). Esse comportamento pode indicar forte confinamento quântico, associado à formação de NCs de dimensões reduzidas (Raturi; Mittal; Choudhary, 2025).

A diferença entre os comprimentos de onda máximos de absorção e de emissão resulta em um deslocamento de Stokes de aproximadamente 21 nm. Esse valor é muito superior ao observado para as demais amostras. Segundo Jayakrishnan et al. (2021), a presença de deslocamento Stokes pode indicar perda de energia durante o processo de fluorescência devido ao relaxamento vibracional e conversões internas. Quanto maior o deslocamento de Stokes, maior a perda de energia de fluorescência (Jayakrishnan et al., 2021). Brennan et al. (2017) mostraram que em NCs - CsPbBr₃ existe uma relação entre o deslocamento de Stokes e o tamanho do NCs. Nos resultados apresentados por eles o deslocamento de Stokes diminui com o aumento da aresta dos NCs (Brennan et al., 2017). A partir desses resultados sugerimos que esse grande deslocamento Stokes pode estar relacionado a uma parcela de NCs muito pequenos e com perdas de energias significativas entre os processos de absorção e emissão fotoluminescente.

O AcOEt é um antissolvente relativamente polar e apresenta elevada miscibilidade com solventes polares, como DMF ou DMSO, utilizados na dissolução dos precursores. Essa característica favorece uma supersaturação abrupta do sistema durante a injeção, promovendo nucleação rápida e limitando o crescimento posterior das partículas (Shamsi et al., 2019). Como resultado, formam-se NCs menores, nos quais a quantização dos níveis de energia eletrônica eleva o gap efetivo do material (Protesescu et al., 2015). Além disso, a maior polaridade do meio pode reduzir a eficiência de coordenação dos ligantes orgânicos à superfície dos NCs, o que se reflete em diminuição da intensidade de PL e aumento do deslocamento de Stokes (Shi et al., 2021).

O pico de PL apresenta largura à meia altura (FWHM) de aproximadamente 44 nm. Valores elevados de FWHM estão associados a uma maior dispersão de tamanhos dos NCs,

enquanto valores baixos estão associados a uma menor dispersão de tamanhos e a uma emissão mais estreita e pura (Ye et al., 2025). O valor elevado de FWHM obtido para essa amostra pode ter sido agravado pela falta da etapa de purificação, que eliminaria precursores não reagidos que podem estar influenciando nesse resultado.

4.1.1.2 NCs de CsPbBr₃ em Clorobenzeno (CB)

No caso do CB, observa-se emissão intensa e estreita centrada em torno de 518 nm, com borda de absorção praticamente coincidente em torno de 516 nm (Figura 6b). A diferença entre os comprimentos de onda máximos de absorção e de emissão resulta em um deslocamento de Stokes de aproximadamente 2 nm. De acordo Lin et al. (2023), um pequeno deslocamento de Stokes indica que a emissão fotoluminescente dos NCs se origina da recombinação direta de éxcitons (Lin *et al.*, 2023). Esse comportamento é característico de NCs de alta qualidade cristalina, com recombinação excitônica dominante e baixa densidade de defeitos não radiativos (Lin *et al.*, 2023).

O CB é um antissolvente aromático, de baixa polaridade e reduzida miscibilidade com os solventes precursores, o que resulta em uma nucleação mais controlada e em um crescimento cristalino mais uniforme (Shi et al., 2021). A elevada intensidade de PL e o reduzido deslocamento de Stokes indicam uma passivação superficial eficiente, com mínima contribuição de armadilhas eletrônicas (Lin *et al.*, 2023).

O pico de PL apresenta FWHM de aproximadamente 31 nm. A emissão relativamente estreita, caracterizada por esse valor de FWHM pode indicar uma distribuição de tamanhos mais homogênea em relação a amostra anterior e melhor controle do processo de nucleação e crescimento dos NCs (Ye et al., 2025).

4.1.1.3 NCs de CsPbBr₃ em tolueno (Tol)

Os NCs sintetizados em Tol exibem emissão centrada em torno 516 nm, com absorção em torno de 514 nm (Figura 6c). A diferença entre os comprimentos de onda máximos de absorção e de emissão resulta em um deslocamento de Stokes de aproximadamente 2 nm. O pequeno deslocamento de Stokes sugere um sistema com boa qualidade cristalina e baixa densidade de estados eletrônicos de armadilha (Swarnkar et al., 2016; Wu et al., 2018).

Esse comportamento é compatível com um ambiente coloidal mais estável, associado à menor polaridade do Tol (Du et al., 2017). que tende a preservar a camada de ligantes AO e OAm reduzindo a formação de espécies residuais em solução, favorecendo a estabilidade superficial (Liu et al., 2022). O Tol é um solvente aromático apolar, amplamente utilizado na síntese de NCs de perovskita devido à sua boa compatibilidade com ligantes orgânicos de cadeia longa (Shi *et al.*, 2021).

O pico de PL apresenta FWHM de aproximadamente 29 nm, sugerindo maior homogeneidade de tamanho em comparação com as outras amostras.

4.1.1.4 NCs - CsPbBr₃ em clorofórmio (CF)

Para o sistema obtido em CF, observa-se um deslocamento da emissão em torno de 523 nm, acompanhado por uma borda de absorção em torno de 520 nm (Figura 6d). A diferença entre os comprimentos de onda máximos de absorção e de emissão resulta em um deslocamento de Stokes de aproximadamente 3 nm.

O CF, apesar de muito utilizado como solvente em sistemas coloidais, apresenta características que podem comprometer a estabilidade dos ligantes durante a síntese. Sua maior volatilidade e capacidade de solubilizar parcialmente moléculas orgânicas podem favorecer processos de dessorção de ligantes, resultando em superfícies menos passivadas (Shi et al., 2021). O aumento do deslocamento Stokes dessa amostra, em relação às amostras sintetizadas em CB e Tol, pode estar então relacionado à dessorção dos ligantes causada pelo CF. O pico de PL apresenta FWHM de aproximadamente 30 nm, sendo um valor intermediário entre os obtidos pelas amostras sintetizadas em CB e Tol.

De forma geral os resultados aqui apresentados, para absorção e emissão fotoluminescente de NCs em diferentes antissolventes, indicam que antissolventes menos polares, como CB e Tol, favorecem a obtenção de NCs - CsPbBr₃ com melhor qualidade óptica, evidenciada pelo menor deslocamento de Stokes, maior intensidade da PL e menor FWHM. Essa tendência reforça a importância do controle do meio coloidal na engenharia das propriedades optoeletrônicas de NCs de perovskita.

4.1.2 Espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL)

A TRPL é uma técnica utilizada para investigar a dinâmica de recombinação dos portadores de carga foto-excitados em materiais semicondutores (Chen et al., 2023). Por meio dessa técnica, é possível analisar como os estados excitados decaem ao longo do tempo após a excitação óptica, fornecendo informações sobre os processos radiativos e não radiativos envolvidos na emissão de luz (Li et al., 2022).

Após a excitação do material por um pulso de luz de curta duração, os portadores de carga relaxam para estados de menor energia e passam a se recombinar ao longo do tempo. Esse processo dá origem a um sinal de emissão cuja intensidade decai de acordo com os processos físicos envolvidos (Chen et al., 2023). A forma de decaimento nos dá informações sobre a contribuição de diferentes canais de recombinação presentes no material, como recombinação associada a éxcitons ou a estados de defeitos (Peña et al., 2020). No presente trabalho, todas as curvas de TRPL foram ajustadas utilizando uma função biexponencial, descrita pela Equação (3):

$$I(t) = A + B_1 e^{-t/\tau_1} + B_2 e^{-t/\tau_2} \quad (3)$$

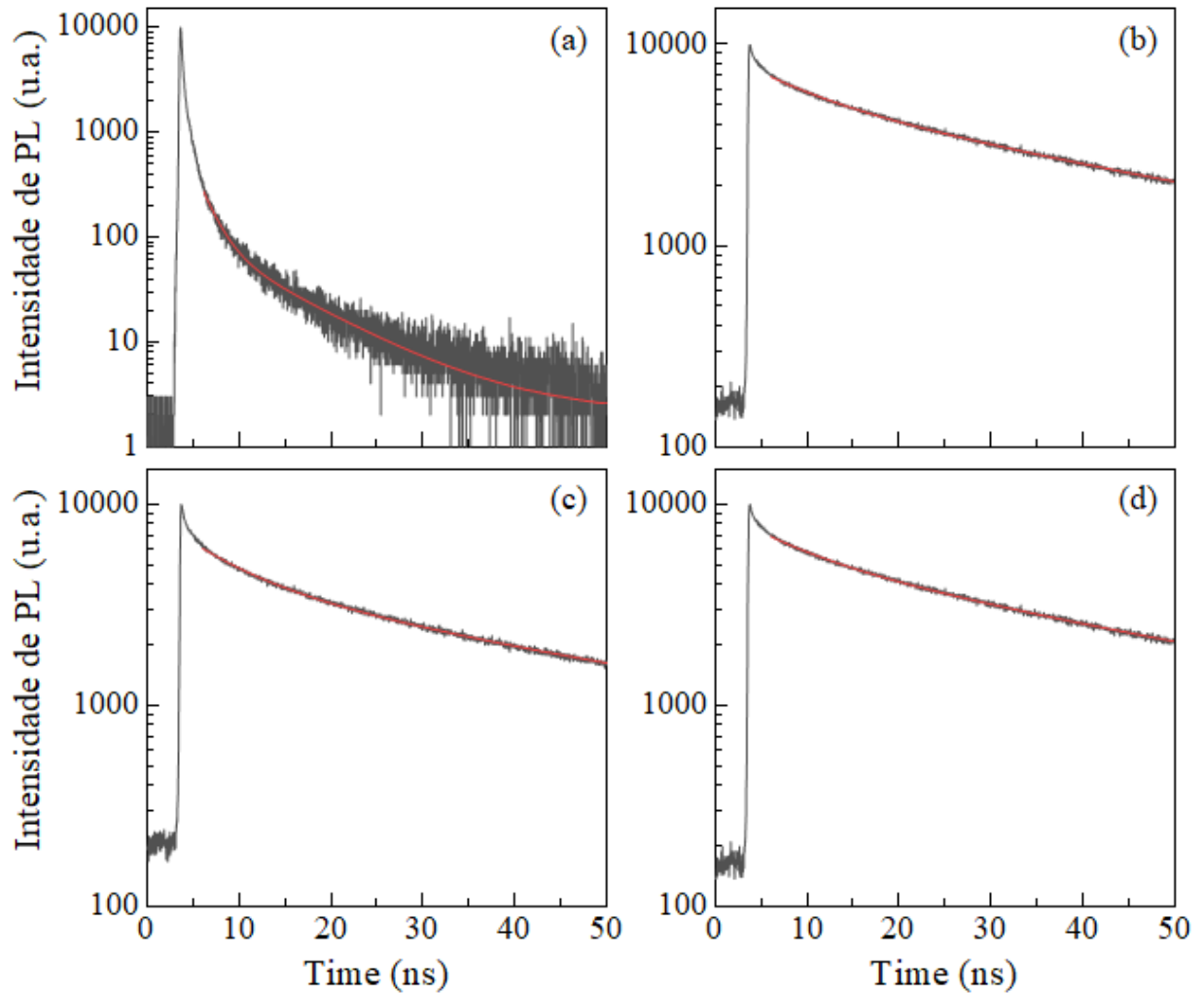
permitindo a extração de dois tempos característicos associados às componentes rápida e lenta do decaimento. Nessa relação, A representa um termo constante associado ao fundo do sinal experimental, B_1 e B_2 as pre-exponenciais das componentes rápida e lenta do decaimento, e τ_1 e τ_2 correspondem aos tempos de vida característicos dessas componentes. A componente rápida, τ_1 , é geralmente atribuída a processos de recombinação não radiativa, associados a estados de armadilha e superfícies menos passivadas dos NCs. Já a componente lenta, τ_2 é atribuída a recombinação radiativa excitônica (Li et al., 2022).

Além da análise individual de cada componente, é comum definir um tempo de vida médio ponderado, $\langle\tau\rangle$, que fornece uma medida global da dinâmica de recombinação do sistema. (Chen et al., 2023). Ter essa média global facilita a comparação entre amostras preparadas sob diferentes condições experimentais. NCs que apresentam melhor qualidade estrutural e passivação superficial mais eficiente, geralmente apresentam tempos de vida médio mais longos (Peña et al., 2020). Esse parâmetro é calculado com base nas contribuições relativas de cada componente do decaimento (Chen et al., 2023). conforme expresso pela Equação (4):

$$\langle\tau\rangle = \frac{B_1\tau_1^2 + B_2\tau_2^2}{B_1\tau_1 + B_2\tau_2} \quad (4)$$

A Figura 7 apresenta as curvas de TRPL dos NCs - CsPbBr₃ sintetizados em acetato de etila, clorobenzeno, tolueno e clorofórmio.

Figura 7 - Curvas TRPL dos NCs coloidais de CsPbBr₃ sintetizados em: (a) acetato de etila, (b) clorobenzeno, (c) tolueno e (d) clorofórmio. Os dados experimentais (preto) foram ajustados por funções bi exponenciais (vermelho).



Fonte: elaborado pelo autor.

As curvas de TRPL apresentadas na Figura 7 mostram diferenças claras na dinâmica de decaimento entre as amostras, as quais são quantificadas a partir dos parâmetros obtidos por um ajuste biexponencial e resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros obtidos dos ajustes bi exponenciais dos decaimentos de TRPL dos NCs coloidais de CsPbBr₃ sintetizados com diferentes antissolventes: Acetato de etila, clorobenzeno, tolueno e clorofórmio.

Solvente	τ_1 (ns)	f_1 (%)	τ_2 (ns)	f_2 (%)	$\langle\tau\rangle$ (ns)
AcOEt	1,6	60,0%	8,8	40,0%	2,4
CB	7,5	7,50%	41,3	92,5%	30,8
Tol	6,8	11,7%	39,2	88,3%	25,2
CF	3,3	56,1%	16,8	43,8%	5,1

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores τ_1 e τ_2 correspondem aos tempos de vida característicos das recombinações radiativa e não radiativa, respectivamente, f_1 e f_2 são as contribuições relativas de cada componente e $\langle\tau\rangle$ representa ao tempo de vida médio ponderado de cada um desses sistemas.

4.1.2.1 NCs - CsPbBr₃ em AcOEt

Os NCs - CsPbBr₃ sintetizados em AcOEt (Figura 7a) apresentam um decaimento dominado pela componente rápida, com $\tau_1 = 1,6$ ns contribuindo com aproximadamente 60% da intensidade total. Esse comportamento indica a presença significativa de processos de recombinação não radiativa, possivelmente associados a estados de armadilha e a uma passivação superficial menos eficiente (He et al., 2025).

A componente lenta, com $\tau_2 = 8,8$ ns, apresenta contribuição menor, 40%, sugerindo que uma quantidade menor dos portadores recombina por canais radiativos mais eficientes. Como consequência, o tempo de vida médio ponderado é relativamente baixo, $\langle\tau\rangle = 2,4$ ns. Essa dinâmica de recombinação rápida é compatível com um sistema mais defeituoso (He et al., 2025). De acordo com a literatura, solventes mais polares podem remover os ligantes de passivação da superfície do cristal, aumentando a concentração de defeitos e por consequência

umentar a componente τ_1 (Shi et al., 2021). Esse efeito é compatível com a maior polaridade do acetato de etila e sua interação mais intensa com os ligantes.

4.1.2.2 NCs - CsPbBr₃ em CB

Para os NCs obtidos em CB (Figura 7b), observa-se um comportamento diferente. A componente lenta do decaimento domina a dinâmica de recombinação, com $\tau_2 = 41,3$ ns, com contribuição de 92,5%, enquanto a componente rápida $\tau_1 = 7,5$ ns apresenta uma contribuição bem menor 7,5 %. Esse resultado indica que a recombinação radiativa excitônica é o principal mecanismo atuante nesse sistema (Peña *et al.*, 2020). Dentre as quatro amostras, essa foi a que obteve o maior tempo de vida médio $\langle\tau\rangle = 30,8$ ns, sugerindo passivação superficial mais eficiente e menor densidade de estados de armadilha (He *et al.*, 2025).

4.1.2.3 NCs - CsPbBr₃ em Tol

Já os NCs sintetizados em Tol (Figura 7c) apresentam comportamento semelhante ao observado para os sintetizados em clorobenzeno, embora com tempos de vida ligeiramente menores. A componente lenta, com $\tau_2 = 39,2$ ns, responde por cerca de 88,3% da contribuição total. A componente rápida, $\tau_1 = 6,8$ ns, contribui com 11,7 %, sugerindo a presença de estados não radiativos, porém em menor quantidade quando comparado ao sistema em acetato de etila. O valor de $\langle\tau\rangle = 25,2$ ns confirma um bom desempenho óptico, embora inferior ao observado para o CB.

4.1.2.4 NCs - CsPbBr₃ em CF

E no caso dos NCs em CF (Figura 7d), observa-se uma contribuição mais equilibrada entre as componentes rápida e lenta. A componente rápida apresenta $\tau_1 = 3,3$ ns com participação de 56,1%, enquanto a componente lenta, $\tau_2 = 16,8$ ns, contribui com 43,8%. O tempo de vida médio ponderado relativamente baixo, $\langle\tau\rangle = 5,1$ ns, indicando uma dinâmica de recombinação menos favorável quando comparada aos sistemas obtidos em CB e Tol.

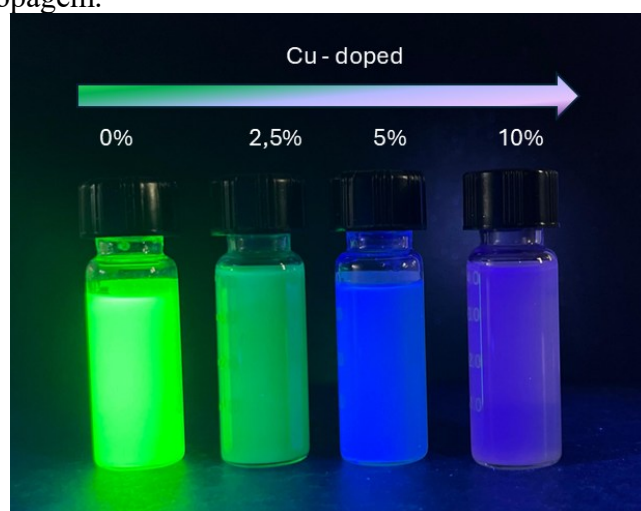
De forma geral, os resultados de TRPL mostram uma dependência da dinâmica de recombinação com o antissolvente empregado na síntese. Os NCs obtidos em clorobenzeno e tolueno apresentaram tempos de vida mais longos e predominância de recombinação radiativa,

enquanto os NCs sintetizados em AcOEt e CF exibiram maior contribuição de processos não radiativos, associados a tempos de vida médios significativamente menores. Esse comportamento está de acordo com os resultados de PL, nos quais as amostras sintetizadas em CB e Tol apresentaram perfis espectrais mais estreitos com menores deslocamentos Stokes e menores valores de FWHM. Nos tópicos a seguir, são apresentados os resultados para os NCs de CsPbBr_3 dopados com cobre.

4.2 Nanocristais de CsPbBr_3 dopados com Cu^{2+}

Essa etapa do estudo concentrou-se caracterização de NCs - CsPbBr_3 preparados com diferentes teores nominais de Cu^{2+} (0%, 2,5%, 5% e 10%), com o objetivo de avaliar a influência do cobre sobre a estrutura cristalina e as propriedades ópticas do material. Todas as amostras foram sintetizadas em tolueno mantendo as condições experimentais padronizadas. Como fonte de Cu^{2+} foi utilizado CuCl_2 , é possível que haja contribuições de Cl^- nos resultados obtidos. A Figura 8 apresenta uma fotografia das amostras obtidas e evidencia, visualmente, como a inserção gradual do dopante altera a resposta óptica do material sob excitação UV. À medida que o teor nominal de dopante aumenta, observa-se uma mudança na emissão fotoluminescente.

Figura 8 - Fotografia das amostras de NCs - CsPbBr_3 dopados com Cu^{2+} , sob excitação por luz UV ($\lambda \approx 365 \text{ nm}$). A tunabilidade da emissão ocorre com a variação na concentração da dopagem.



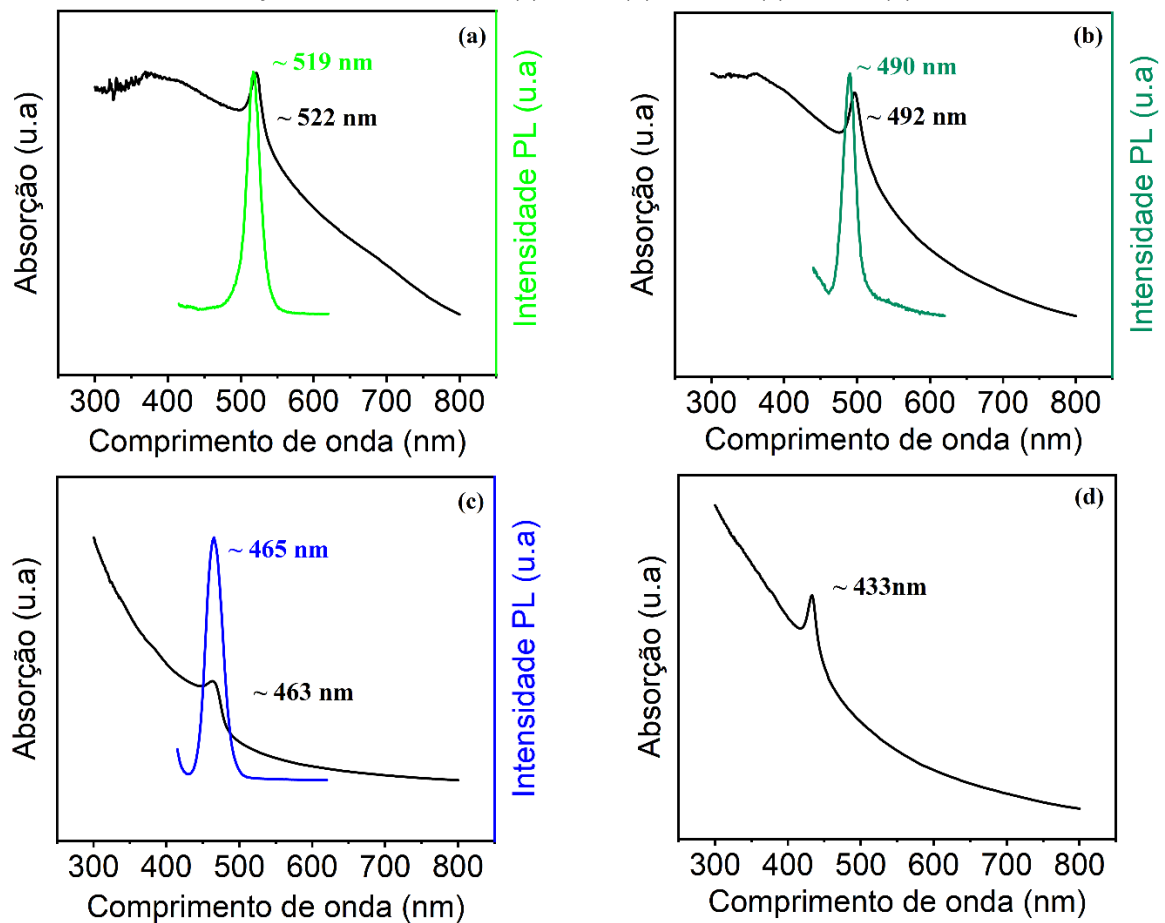
Fonte: elaborado pelo autor.

As subseções a seguir apresentam para essa nova série de amostras os resultados de absorção óptica, PL, TRPL DRX e espectroscopia Raman.

4.2.1 Absorção óptica e Emissão Fotoluminescente

Para a amostra de NCs - CsPbBr₃ não dopada, observa-se uma borda de absorção em torno de 522 nm, acompanhada por PL centrada em aproximadamente 519 nm (Figura 9a). Esses valores são típicos de NCs coloidais de CsPbBr₃ e estão associados à recombinação radiativa de natureza excitônica, em um regime de confinamento quântico fraco a moderado (Du et al., 2017). O deslocamento Stokes é da ordem de 3 nm, sendo que um pequeno deslocamento de Stokes indica que a emissão fotoluminescente dos NCs se origina da recombinação direta de éxcitons (Lin et al., 2023). Além disso, a banda de emissão apresenta FWHM de aproximadamente 21 nm, sugerindo uma distribuição relativamente homogênea (Ye et al., 2025).

Figura 9 - Espectros de absorção óptica e PL de NCs coloidais de CsPbBr₃ dopados com Cu²⁺ em concentrações nominais. Em (a) 0 %, (b) 2,5 %, (c) 5 % e (d) 10 %.



Fonte: elaborada pelo autor.

Com a introdução do precursor de cobre em concentração nominal de 2,5%, (Figura 9b) observa-se um deslocamento da borda de absorção para aproximadamente 492 nm, acompanhado por uma emissão centrada em torno de 490 nm. Esse comportamento reflete um aumento do gap óptico efetivo do sistema (He et al., 2025). Apesar dessa modificação espectral, o deslocamento de Stokes permanece reduzido, em torno de 2 nm. A FWHM da banda de emissão, cerca de 21 nm, continua com valor próximo ao observado para a amostra não dopada, o que sugere que, nesse teor nominal, a presença do precursor de Cu^{2+} não alterou significativamente a dispersão de tamanhos dos NCs (Ye et al., 2025).

Para a amostra com teor nominal de Cu^{2+} de 5% (Figura 9c), há um deslocamento espectral maior, com a absorção localizada em torno de 463 nm e a PL centrada em aproximadamente 465 nm. O deslocamento de Stokes permanece pequeno, novamente da ordem de 2 nm. No entanto, observa-se um aumento da FWHM da banda de emissão para aproximadamente 26 nm, o que indica uma maior dispersão de tamanhos (Ye et al., 2025). Esse comportamento pode estar relacionado à influência do maior teor nominal de dopante sobre a cinética de nucleação e crescimento dos NCs durante a síntese.

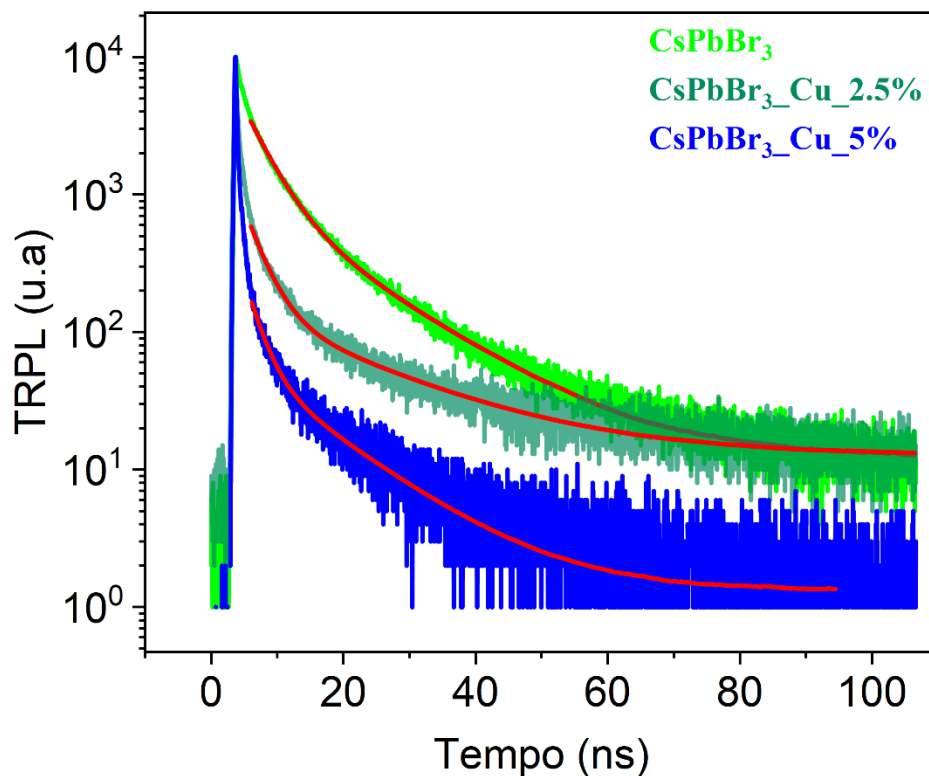
No caso da amostra com teor nominal de Cu^{2+} de 10% (Figura 9d), apenas o espectro de absorção óptica foi registrado, evidenciando uma borda de absorção deslocada para cerca de 433 nm. A PL não foi registrada o que inviabilizou a determinação quantitativa do deslocamento de Stokes e da FWHM para essa amostra. A PL não foi registrada, o que inviabilizou a determinação quantitativa do deslocamento de Stokes e da FWHM. Tal limitação decorre do fato de que a emissão ocorre em comprimentos de onda muito próximos à linha de emissão do laser utilizado para excitação, fazendo com que o sinal adquirido contenha contribuição significativa da excitação, comprometendo a análise. A adoção de fontes de excitação com menor comprimento de onda possibilitaria a obtenção adequada da PL.

De forma geral, a análise dos espectros de absorção e PL indica que a adição do dopante promoveu modificações nas propriedades ópticas dos NCs - CsPbBr_3 , resultando em deslocamentos progressivos para maiores energias.

4.2.2 Espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo

As curvas de TRPL apresentadas na Figura 10 mostram diferenças claras na dinâmica de decaimento entre as amostras, as quais são quantificadas a partir dos parâmetros obtidos por um ajuste biexponencial e resumidas na Tabela 2.

Figura 10 - Curvas de decaimento TRPL de NCs coloidais de CsPbBr₃ dopados com diferentes concentrações nominais de Cu₂₊.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 2 - Parâmetros obtidos dos ajustes bi exponenciais dos decaimentos de TRPL dos NCs coloidais de CsPbBr₃ dopados com Cu₂₊.

Amostra	τ_1 (ns)	f_1 (%)	τ_2 (ns)	f_2 (%)	$\langle \tau \rangle$ (ns)
CsPbBr ₃	5,33	40,35 %	37,19	59,65 %	16,25
CsPbBr ₃ :Cu (2,5%)	2,79	53,69 %	18,65	46,31 %	9,97
CsPbBr ₃ :Cu (5%)	2,18	53,05 %	12,01	46,95 %	6,89

Fonte: Elaborada pelo autor.

O resultado de TRPL para a amostra não dopada de NCs - CsPbBr₃, é descrito por duas componentes bem definidas, com tempos de vida $\tau_1 = 5,33$ ns ($f_1 = 40,35\%$) e $\tau_2 = 37,19$ ns ($f_2 = 59,65\%$), resultando em um tempo de vida médio $\langle\tau\rangle$ de aproximadamente 16,25 ns. A predominância da componente mais lenta sugere que a recombinação radiativa excitônica constitui o principal canal de emissão, indicando uma boa qualidade óptica do material e uma contribuição relativamente limitada de processos não radiativos associados a defeitos superficiais ou estruturais.

Com a introdução do precursor de Cu²⁺ em concentração nominal de 2,5%, observa-se uma redução dos tempos de vida característicos, com $\tau_1 = 2,79$ ns e uma contribuição de 53,69 % e $\tau_2 = 18,65$ ns com contribuição de 46,31%, levando a um tempo de vida médio $\langle\tau\rangle$ de aproximadamente 9,97 ns. Nesse sistema houve uma redução dos tempos absolutos, e um aumento da contribuição relativa da componente rápida, o que sugere um aumento dos canais de recombinação não radiativa (Peña et al., 2020). Esse comportamento pode estar associado à introdução de centros adicionais de recombinação. Esses centros adicionais podem estar relacionados a defeitos estruturais ou estados superficiais induzidos pela presença do precursor de cobre durante a síntese (He et al., 2025).

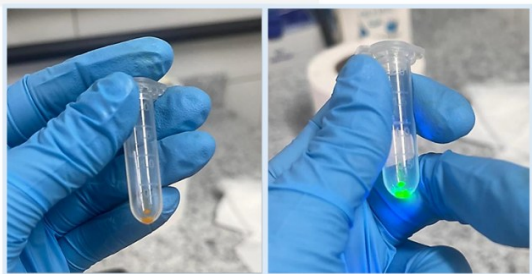
Para a amostra com teor nominal de Cu²⁺ de 5%, essa tendência se torna ainda mais clara. A componente rápida, $\tau_1 = 2,18$ ns contribui com 53,05 % enquanto a componente lenta, $\tau_2 = 12,01$ ns contribui com 46,95%, resultando em um tempo de vida médio $\langle\tau\rangle$ de aproximadamente 6,89 ns. A redução de $\langle\tau\rangle$, acompanhada pelo aumento da contribuição da componente rápida, indica a intensificação de processos de recombinação não radiativa com o acréscimo no teor nominal de Cu²⁺ (Li et al., 2022).

De forma geral, os resultados de TRPL indicam que a introdução de Cu²⁺ leva a uma modificação da dinâmica de recombinação nos NCs - CsPbBr₃. Observa-se um aumento progressivo da contribuição dos canais não radiativos à medida que aumenta a concentração de cobre.

4.2.3 Difração de Raios X

A análise estrutural por DRX foi conduzida com o objetivo de avaliar a formação da fase perovskita CsPbBr_3 e investigar possíveis alterações estruturais decorrentes da incorporação de íons Cu^{2+} em diferentes concentrações. As medidas foram realizadas com NCs - CsPbBr_3 na forma de pó, obtidos após o processo de purificação e secagem do material coloidal (Figura 11).

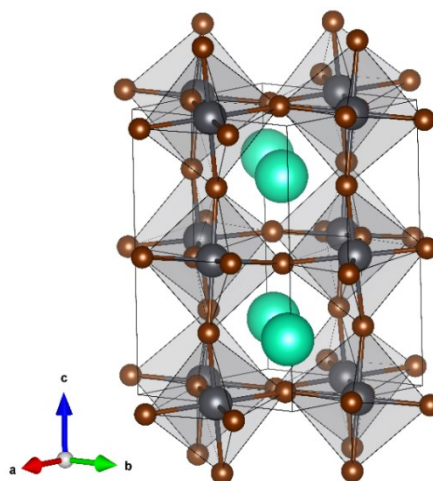
Figura 11 - Fotografias de NCs - CsPbBr_3 na forma de pó. Na primeira imagem temos os NCs sob iluminação ambiente e na segunda imagem sob iluminação UV com comprimento de onda de 395 nm.



Fonte: elaborada pelo autor.

O composto CsPbBr_3 não dopado cristaliza em uma estrutura ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial Pnma (No. 62). Os parâmetros de rede refinados são $a = 8.19154(2) \text{ \AA}$, $b = 8.24459(2) \text{ \AA}$ e $c = 11.73993(2) \text{ \AA}$, em excelente concordância com os valores previamente reportados por López et al. (2020).

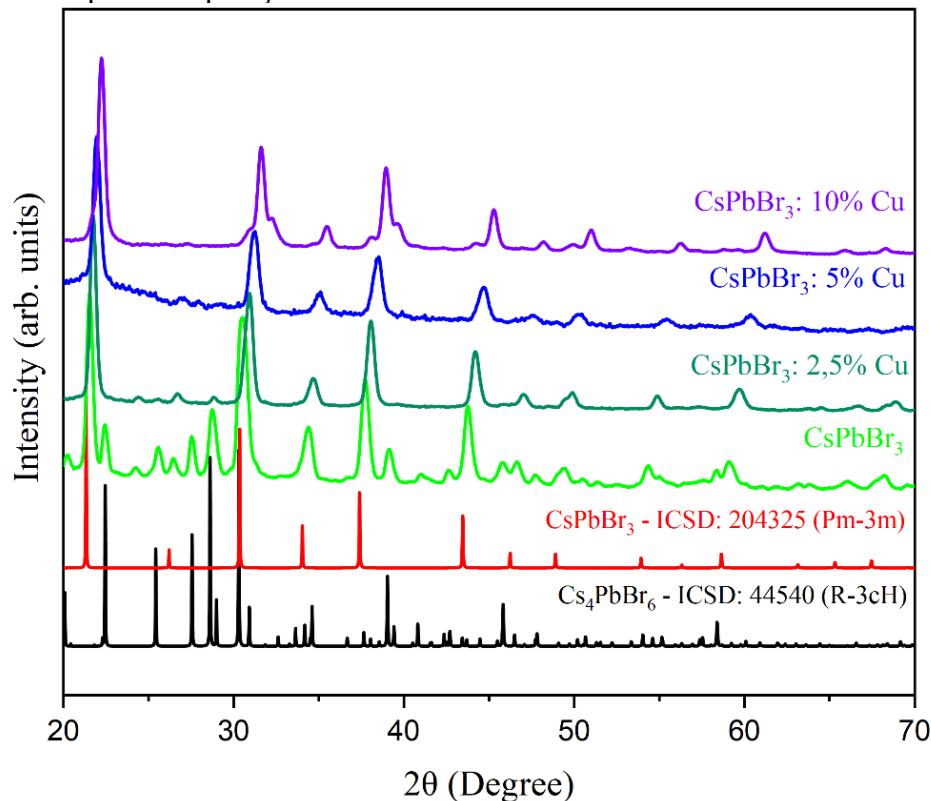
Figura 12 - Estrutura cristalina ortorrômbica do composto CsPbBr_3 . Grupo espacial Pnma (N°62)



Fonte: CIF 14608

Figura 13 são apresentados os difratogramas de raios X de pó das amostras sintetizadas, acompanhadas dos padrões de referência das fases CsPbBr_3 e Cs_4PbBr_6 , extraídos do banco ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), utilizados para comparação e identificação das fases.

Figura 13 - DRX dos NCs - CsPbBr_3 dopados com íons Cu^{2+} em diferentes concentrações nominais (0%, 2,5%, 5% e 10%). Os padrões ICSD das fases CsPbBr_3 e Cs_4PbBr_6 são apresentados para comparação

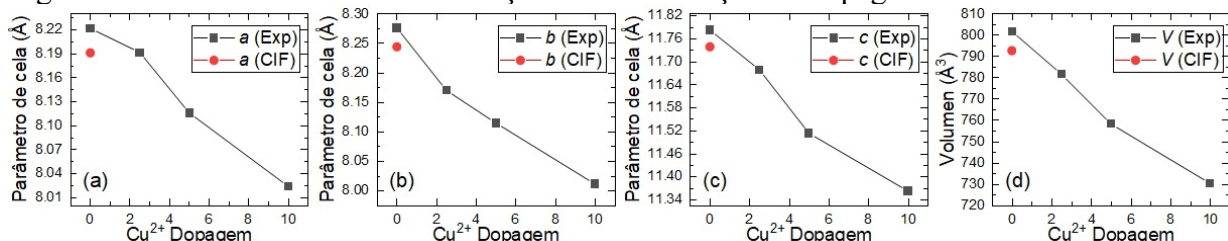


Fonte: elaborado pelo autor.

Para a amostra não dopada, observa-se, além das reflexões características de CsPbBr_3 a presença de picos adicionais que coincidem com reflexões atribuídas à fase Cs_4PbBr_6 (Figura 13). A formação dessa fase secundária, Cs_4PbBr_6 , é frequentemente relatada e associada a um meio sintético rico em césio (Saito et al., 2024). Adhikari et al. (2024) observaram que a baixa solubilidade do PbBr_2 em baixas temperaturas leva a um ambiente rico em Cs^+ favorecendo a formação de Cs_4PbBr_6 . O fato amostras dopadas terem apresentado a redução dessa fase com o aumento da concentração de dopagem, pode estar associado a uma mudança no balanço estequiométrico da reação, inibindo a formação da fase rica em césio.

A Figura 14, por sua vez, apresenta os parâmetros da rede cristalina que foram obtidos a partir do refinamento dos dados de DRX pelo método de Le Bail (Boultif; Louër, 2004) com o EXPO2014 (Altomare et al., 2013).

Figura 14 - Parâmetros de rede em função da concentração da dopagem.



Fonte: elaborado pelo autor.

Nos difratogramas das amostras dopadas, nota-se um leve deslocamento dos picos para ângulos maiores com o aumento da concentração do dopante. Esse comportamento estar associado à redução do parâmetro de cela, resultado esperado quando um cátion de raio iônico menor substitui parcialmente o Pb²⁺. (Swarnkar *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2024). No caso específico deste sistema, o Pb²⁺ apresenta raio iônico de aproximadamente 119 pm, enquanto o raio iônico do Cu²⁺ é cerca de 73 pm na mesma coordenação. Assim, a substituição parcial de chumbo por cobre provoca uma contração da rede cristalina e como consequência o deslocamento dos picos de DRX. Isso é evidenciado pela diminuição dos parâmetros de cela das estruturas cristalinas das amostras dopadas, apresentados na Figura 14. Observa-se que o aumento da concentração nominal do dopante, os parâmetros de rede diminuem.

De modo geral a análise por DRX das amostras dopadas revela que a introdução de íons Cu²⁺ promove uma diminuição sistemática dos parâmetros de rede, bem como do volume da cela unitária. Esse comportamento indica que o Cu²⁺ é efetivamente incorporado à matriz cristalina, provocando uma contração da rede à medida que sua concentração aumenta. A redução dos parâmetros de rede observada com o aumento da dopagem por Cu²⁺ pode ser atribuída principalmente à substituição parcial do cátion hospedeiro, chumbo, por um íon de menor raio iônico. A incorporação do Cu²⁺ provoca uma contração local da rede cristalina, refletindo-se em um encurtamento das distâncias interatômicas e, conseqüentemente, na diminuição do volume da cela unitária.

Em paralelo, os refinamentos de DRX indicam que o aumento da concentração de Cu²⁺ leva à supressão progressiva da fase secundária, Cs₄PbBr₆, favorecendo a formação de uma fase única de CsPbBr₃. Esse efeito estrutural associado à redução do tamanho médio dos

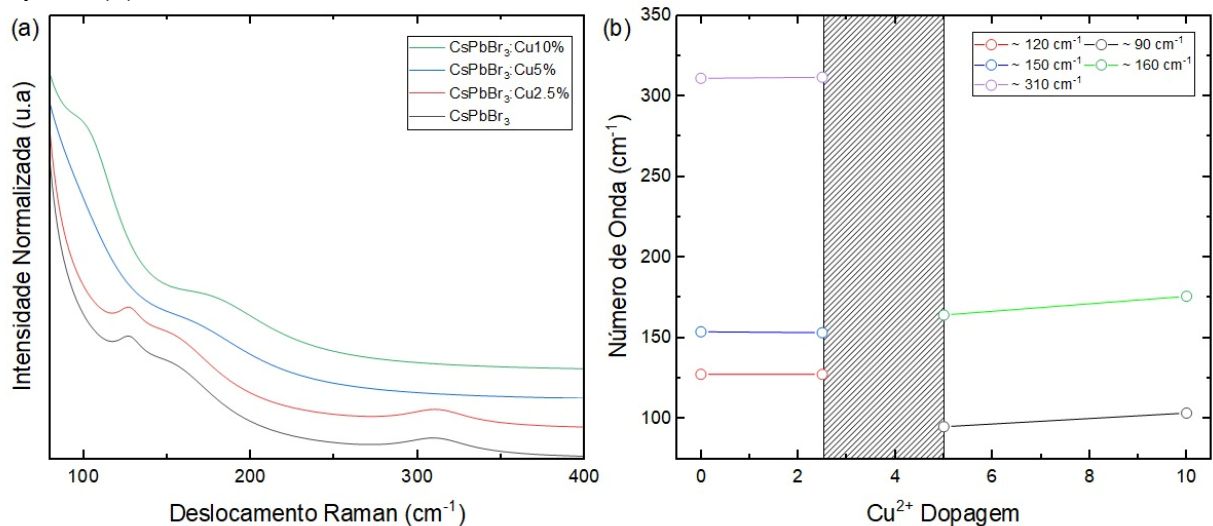
NCs, contribui para o deslocamento da emissão óptica para menores comprimentos de onda, em acordo com os resultados de fotoluminescência.

4.2.4 Espectroscopia Raman

Para as medidas de espectroscopia Raman, as soluções coloidais de NCs foram depositadas em uma lâmina, por gotejamento e evaporação do solvente. Cada espectro Raman foi deconvoluído na soma de funções lorentzianas usando o FITYK (Wojdyr, 2010). A Figura 15(a) apresenta os espectros obtidos e normalizados dos NCs de CsPbBr₃ dopados com diferentes concentrações nominais de Cu²⁺, enquanto a Figura 15(b) resume o comportamento dos principais modos Raman identificados em função do teor de dopante.

A espectroscopia Raman constitui uma ferramenta importante para investigar a dinâmica vibracional e o grau de ordem estrutural em perovskitas halogenadas, sendo adequada para acessar efeitos de anarmonicidade, desordem dinâmica e perturbações locais induzidas por dopagem (Haward *et al.*, 2025).

Figura 15 - Espectros Raman dos NCs de CsPbBr₃ dopados com diferentes concentrações nominais de cobre (a) e comportamento dos modos Raman em função da concentração de dopante (b).



Fonte: elaborado pelo autor.

No sistema CsPbBr₃, os espectros Raman diferem daqueles observados em cristais macroscópicos convencionais. A resposta vibracional é dominada por bandas largas e pouco definidas. Esses efeitos tornam-se mais pronunciado à medida que diminui o tamanho do nanocristal, aumentando a sua razão superfície/volume. A resposta vibracional dos materiais

nanocristalinos é, portanto, fortemente influenciado pela desordem nessas superfícies. Observa-se então que com a diminuição do tamanho dos NCs, o alargamento relativo dos modos Raman-ativos aumenta (Haward *et al.*, 2025). Esse comportamento pode ser visto nos espectros Raman para os NCs CsPbBr₃ dopados com cobre apresentados na Figura 15a. Com o aumento da proporção de dopagem, e conseqüentemente redução dos parâmetros de cela (Figura 14), dos picos Raman sofrem um alargamento.

A espectroscopia Raman fornece evidências adicionais das modificações estruturais induzidas pela dopagem com Cu²⁺. Conforme mostrado na Figura 15a, à medida que a concentração de Cu²⁺ aumenta, as bandas Raman características do CsPbBr₃ apresentam um deslocamento para maiores números de onda. Esse comportamento indica um enrijecimento da rede cristalina, consistente com a contração estrutural observada nos refinamentos de DRX.

A evolução das posições das principais bandas Raman, destacadas na Figura 15b, revela um deslocamento gradual até a concentração de aproximadamente 5% de Cu²⁺. Para concentrações superiores, observa-se um aumento significativo da desordem estrutural, evidenciado pelo alargamento das bandas e pela maior dispersão dos valores de número de onda. Esse regime coincide com a faixa de dopagem em que as amostras apresentam uma emissão fotoluminescente mais deslocada para o azul.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizada a síntese e caracterização de NCs coloidais de perovskita CsPbBr_3 . A abordagem adotada permitiu investigar, como parâmetros químicos, como a escolha do antissolvente e a introdução controlada de dopantes metálicos, influenciam a qualidade final dos NCs obtidos.

Na primeira etapa do estudo, foi avaliada a influência de diferentes antissolventes no processo de síntese dos NCs - CsPbBr_3 via método LARP. Os resultados de absorção óptica, PL e TRPL evidenciaram que o ambiente coloidal exerce um papel importante na dinâmica de nucleação, crescimento e passivação superficial dos NCs. Antissolventes mais polares, como o acetato de etila, resultaram em NCs com maior dispersão de tamanhos resultando em maior deslocamento de Stokes e tempos de vida reduzidos. Em contraste, antissolventes menos polares e aromáticos, como clorobenzeno e tolueno, promoveram crescimento mais homogêneo, resultando em NCs com emissão mais estreita, menor deslocamento de Stokes e tempo de vida excitônico mais longo. Com base nesses resultados, o tolueno foi escolhido como antissolvente para as sínteses da etapa seguinte.

Na segunda etapa do trabalho, foi investigada a dopagem dos NCs - CsPbBr_3 com íons Cu^{2+} em diferentes concentrações nominais. As análises ópticas revelaram uma modificação sistemática das propriedades de emissão, com o aumento da concentração do dopante. Em concentrações mais elevadas de dopagem os NCs apresentaram tempo de vida excitônico mais curto indicando a intensificação de processos não radiativos.

As análises estruturais por difração de raios X confirmaram a preservação da fase perovskita CsPbBr_3 para todas as amostras, embora tenham sido observados indícios da formação de fases secundárias na amostra não dopada. Os difratogramas revelaram um deslocamento contínuo dos picos e redução dos parâmetros de cela com o aumento da concentração nominal do dopante, sendo um indício de substituição parcial do Pb^{2+} por Cu^{2+} no sítio B da estrutura.

A espectroscopia Raman complementou essa análise, revelando modificações nos modos vibracionais associadas às alterações estruturais induzidas pela dopagem, bem como a presença de um fundo contínuo característico de sistemas nanocristalinos

De forma global, os resultados obtidos demonstram que a engenharia das propriedades ópticas de NCs - CsPbBr_3 depende de um equilíbrio entre meio sintético e composição. O trabalho evidencia que a dopagem com cobre é uma estratégia viável para modular a emissão, estrutura e dinâmica de recombinação desses materiais.

Como continuidade deste trabalho, estão previstas a realização de medidas de rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY), permitindo uma avaliação quantitativa da eficiência radiativa dos NCs-CsPbBr₃ e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para a determinação do tamanho e da morfologia dos NCs.

REFERÊNCIAS

- ALTOMARE, A.; CUOCCI, C.; GIACOVAZZO, C.; MOLITERNI, A. G. G.; RIZZI, R.; CORRIERO, N.; FALCICCHIO, A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. **Journal of Applied Crystallography**, Chester, v. 46, p. 1231–1235, 2013.
- AMARA, M.-R. et al. Spectral fingerprint of quantum confinement in single CsPbBr₃ nanocrystals. **Nano Letters**, Washington, DC, v. 23, n. 8, p. 3607–3613, 2023.
- AHUMADA-LAZO, Ruben; SARAN, Rinku; WOOLLAND, Oliver; JIA, Yunpeng; KYRIAZI, Maria-Eleni; KANARAS, Antonios G.; BINKS, David; CURRY, Richard J. Exciton effects in perovskite nanocrystals. **Journal of Physics: Photonics**, Bristol, v. 3, n. 2, p. 021002, 2021
- ADHIKARI, Gopi; ZHANG, Bo; GUO, Yinsheng. Evolution of structural dynamics in cesium lead halide perovskite colloidal nanocrystals from temperature-controlled synthesis. **The Journal of Chemical Physics**, College Park, v. 160, n. 20, p. 204702, 2024.
- AKKERMAN, Q. A. et al. Tuning the optical properties of cesium lead halide perovskite nanocrystals by anion exchange reactions. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, DC, v. 137, n. 32, p. 10276–10281, 2015.
- Brennan, M. C.; Herr, J. E.; Nguyen-Beck, T. S.; Zinna, J.; Draguta, S.; Rouvimov, S.; Parkhill, J.; Kuno, M. **Origin of the Size-Dependent Stokes Shift in CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 139, n. 35, p. 12201–12208, 2017.
- BOULTIF, A.; LOUËR, D. Powder pattern indexing with the dichotomy method. **Journal of Applied Crystallography**, Chester, v. 37, p. 724–731, 2004.
- CHEN, D. et al. A general ligand-exchange strategy enabling high-performance perovskite nanocrystal LEDs. **Nature Communications**, London, v. 12, n. 1, p. 1–9, 2021.
- CHEN, Y. et al. Surface engineering of perovskite quantum dots for optoelectronic applications. **Nature Reviews Materials**, [S.l.], v. 6, n. 6, p. 642–660, 2021.
- CHEN, Jing; LV, Jing; LIU, Xiaolin; LIN, Jia; CHEN, Xianfeng. A study on theoretical models for investigating time-resolved photoluminescence in halide perovskites. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 25, p. 7574–7588, 2023.
- CUI, J. et al. Polar solvent induced surface reconstruction for colloidal stability of CsPbBr₃ nanocrystals. **Nanoscale**, Cambridge, v. 11, p. 22962–22971, 2019.
- DADA, Modupeola; POPOOLA, Patricia. Recent advances in solar photovoltaic materials and systems for energy storage applications: a review. **Beni Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, [S.l.], v. 12, art. 66, 2023.
- DEY, A. et al. State of the art and prospects for halide perovskite nanocrystals. *ACS Nano*, Washington, DC, v. 15, n. 7, p. 10775–10981, 2021.

DESHMUKH, Md Kashif Gohar et al. Energia renovável no século XXI: uma revisão. **Materials Today: Proceedings**, [S.l.], v. 80, p. 1701, 2023.

DU, Xiafang; WU, Guan; CHENG, Jian; DANG, Hui; MA, Kangzhe; ZHANG, Ya-Wen; TAN, Peng-Feng; CHEN, Song. High-quality CsPbBr₃ perovskite nanocrystals for quantum dot light-emitting diodes. **RSC Advances**, Cambridge, v. 7, n. 17, p. 10391–10396, 2017.

FIUZA-MANEIRO, N.; SUN, K.; LOPEZ-FERNANDEZ, I.; *et al.* Ligand chemistry of inorganic lead halide perovskite nanocrystals. **ACS Energy Letters**, 2023.

FRANK, K.; HENKE, N. A.; LAMPE, C. et al. Antissolvente controla a forma e o tamanho de nanocristais de perovskita de haleto de chumbo anisotrópicos. **Nature Communications**, [S.l.], v. 15, art. 8952, 2024.

GAO, F. et al. Recent advances in synthesis and applications of lead halide perovskite quantum dots. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 52, p. 1010–1040, 2023.

GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. **Nature Wissenschaften**, Berlin, v. 14, p. 477–485, 1926.

HAYDOUS, F.; GARDNER, J. M.; CAPPEL, U. B. The impact of ligands on the synthesis and application of metal halide perovskite nanocrystals. **Journal of Materials Chemistry A**, London, v. 9, p. 23419–23443, 2021.

HAWARD, T. B.; LIM, V. J.-Y.; CHERNIUKH, I.; BODNARCHUK, M. I.; KOVALENKO, M. V.; HERZ, L. M. Correlated vibrational and electronic signatures of surface disorder in CsPbBr₃ nanocrystals. **ACS Nano**, Washington, v. 19, p. 40159–40169, 2025.

HE, Yusheng; ZHAO, Xiaohu; ZHOU, Junwei; ZHOU, Qingyuan; JIANG, Yuanchen; SUN, Jianhui; LIU, Zhen; PAN, Kai. Copper-doped CsPbI₃ nanocrystals with enhanced stability and ultrafast growth: photophysical dynamics. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 129, n. 5, p. 2599–2605, 2025.

HU, Fangyuan et al. Recent advances in perovskite nanocrystals: composition tuning, surface chemistry and applications. **Advanced Optical Materials**, Weinheim, v. 8, n. 1, art. 1901350, 2020.

IBÁÑEZ, M. et al. Prospects of nanoscience with nanocrystals: 2025 edition. **ACS Nano**, [S.l.], v. 19, p. 31969–32051, 2025.

JAYAKRISHNAN, Ramakrishnan; CHANDRAN, Ramesh; RAJ, Aruna R.; VARMA, Sreekanth J. Nanoplaquetas coloidais de brometo de chumbo e céσιο dopadas com cobre. **Journal of Nanoparticle Research**, Dordrecht, v. 23, art. 210, 2021. Springer Nature.

JEON, N. J. et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. **Nature**, London, v. 517, p. 476–480, 2015.

- JIN, S. Can We Find the Perfect A-Cations for Halide Perovskites? *ACS Energy Letters*, v. 6, n. 9, p. 3386–3389, 10 set. 2021.
- JIN, Yaohua et al. Halide perovskite nanocrystals: synthesis, properties, and applications. *Chemical Reviews*, Washington, DC, v. 116, n. 18, p. 10612–10638, 2016.
- JUNG, E. H. et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene). *Nature*, London, v. 567, p. 511–515, 2019.
- KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, DC, v. 131, n. 17, p. 6050–6051, 2009.
- LAPOINTE, Victoria; MAJEWSKI, Marek B. Mn²⁺-doped CsPbBr₃ perovskite supercrystals: enhancing morphology and substrate variation. *Nanoscale*, Cambridge, v. 17, p. 26306, 2025.
- LI, Danyang; WANG, Junjie; LI, Miaozi; GUO, Biao; MU, Lan; LUO, Yu; XIAO, Yi; MAI, Chao Huang; WANG, Jian; PENG, Junbiao. Efficient red perovskite quantum dot light-emitting diode fabricated by inkjet printing. *Materials Futures*, v. 1, n. 1, p. 015301, 2022.
- LI, Jinkai; WANG, Bo; LIU, Zongming. Phase evolution from CsPbBr₃:Cu to Cs₄PbBr₆:Cu quantum dots with stable blue emission. *Journal of Luminescence*, Amsterdam, v. 240, p. 118413, 2021.
- LI, Meng; XU, Jingtao; CANGÇAO, Yang; CHEN, Feiyong Enhancing luminescence or altering morphology: effect of doping methods in Cu²⁺-doped CsPbBr₃ perovskite nanocrystals. *CrystEngComm*, Cambridge, v. 24, n. 45, p. 7962–7970, 2022.
- LI, Can; LU, Xin; DING, Wei; FENG, Lin; GAO, Yi; GUO, Zhiguo. Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites. *Chemistry of Materials*, Washington, v. 20, n. 9, p. 2950–2958, 2008.
- LIAO, M. L.; SHAN, B.; LI, M. *In situ* Raman spectroscopic studies of thermal stability of fully inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals (CsPbX₃, X = Cl, Br, I). *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Washington, v. 10, n. 6, p. 1217–1225, 2019.
- LIN, Chang-Qing; LIU, Mao-Lin; YANG, Zhen; WANG, Han; PAN, Chun-Yang. Mn²⁺-doped CsPbBr₃ perovskite quantum dots with high quantum yield and stability for flexible matrix displays. *Journal of Solid State Chemistry*, Amsterdam, v. 327, p. 124295, 2023.
- LIN, K. et al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 percent. *Nature*, London, v. 562, p. 245–248, 2018
- LIU, Y. *et al.* Ligands for CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots: The Stronger the Better? *Chemical Engineering Journal*, Lausanne, v. 453, 139904, 2023.
- LIU, X.; LEE, E.-C. Advancements in perovskite nanocrystal stability enhancement: a comprehensive review. *Nanomaterials*, [S.l.], v. 13, n. 11, p. 1707, 2023.

LIU, Y.; XU, J.; JIA, R.; SONG, L.; LU, J.; DAI, J. Steady and transient optical properties of CsPbBr₃/Pb₃(PO₄)₂ perovskite quantum dots for white light-emitting diodes. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 10, 2022.

LÓPEZ, C. A.; ABIA, C.; ÁLVAREZ-GALVÁN, M. C.; HONG, B. K.; MARTÍNEZ-HUERTA, M. V.; SERRANO-SÁNCHEZ, F.; CARRASCOSO, F.; CASTELLANOS-GÓMEZ, A.; FERNÁNDEZ-DÍAZ, M. T.; ALONSO, J. A. Crystal structure features of CsPbBr₃ perovskite prepared by mechanochemical synthesis. **ACS Omega**, 2020, 5 (11), 5931–5938.

NEDELCO, G. et al. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I). **Nano Letters**, [S.l.], v. 15, p. 5635–5640, 2015.

PEÑA, Emmanuel V.; DIMITROV, Stoichko; DE CASTRO, Catherine S.; DAVIES, Matthew Interpreting time-resolved photoluminescence of perovskite materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 22, n. 6, p. 28345–28358, 2020.

PROTESESCU, L. et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. **Nano Letters**, Washington, DC, v. 15, n. 6, p. 3692–3696, 2015.

RATURI, Ashish; MITTAL, Poornima; CHOUDHARY, Sudhanshu. Engenharia das propriedades eletrônicas e ópticas de nanomateriais de perovskita para aplicações optoeletrônicas: uma revisão. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Amsterdam, v. 203, art. 112050, 2025.

REHMAN, F.; SYED, I. H.; KHANAM, S.; IJAZ, S.; MEHMOOD, H. Fourth-generation solar cells: a review. *Energy Advances*, Cambridge, v. 2, n. 3, p. 1105–1137, 2023.
HAYNES, W. M. (Ed.). **CRC handbook of chemistry and physics**. 97. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.

REICHARDT, C.; WELTON, T. **Solvents and solvent effects in organic chemistry**. 4. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.

SAITO, Norio; URAYAMA, Akihiro; TAKEI, Takahiro; KUMADA, Nobuhiro. Phase transformation between CsPbBr₃ and Cs₄PbBr₆ nanocrystals induced by a cationic oligomeric ligand and water, and its water resistance. **Materials Advances**, Cambridge, v. 5, n. 3, p. 1487–1491, 2024.

SETH, S.; SAMANTA, A. A facile methodology for engineering the morphology of CsPbX₃ perovskite nanocrystals under ambient condition. **Scientific Reports**, [S.l.], v. 6, art. 37693, 2016.

SCHMIDT, L. C. et al. Nontemplate synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, DC, v. 136, n. 3, p. 850–853, 2014.

SHAMSI, J.; URBAN, A. S.; IMRAN, M.; DE TRIZIO, L.; MANNA, L. Metal halide perovskite nanocrystals: synthesis, post-synthesis modifications, and their optical properties. **Chemical Reviews**, Washington, DC, v. 119, n. 5, p. 3296–3348, 2019

SHAMSI, J. et al. Metal halide perovskite nanocrystals: synthesis, post-synthesis modifications and their optical properties. **ACS Nano**, Washington, DC, v. 14, n. 10, p. 12796–12824, 2020.

SHI, Zikuan; YANG, Yu; SUN, Xin-Yuan; LANGE, Feng; LIN, Liangwu. Improving the optical properties of Cs₄PbBr₆ nanocrystals using polar aprotic solvent purification. **RSC Advances**, Cambridge, v. 11, n. 26, p. 16453–16460, 2021.

SNAITH, H. J. Perovskites: the emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington, DC, v. 4, n. 21, p. 3623–3630, 2013.

SONG, Junjie et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX₃). **Advanced Materials**, Weinheim, v. 27, n. 44, p. 7162–7167, 2015.

STOUMPOS, C. C.; KANATZIDIS, M. G. Halide perovskites: poor man's high-performance semiconductors. **Accounts of Chemical Research**, Washington, DC, v. 48, n. 10, p. 2791–2802, 2015.

STRANDELL, Dallas; DIRIN, Dmitry; ZENATTI, Davide; NAGPAL, Priya; GHOSH, Arnab; RAINO, Gabriele; KOVALENKO, Maksym V.; KAMBHAMPATI, Patanjali. Enhancing multiexcitonic emission in metal-halide perovskites by quantum confinement. **ACS Nano**, v. 17, n. 24, p. 24910–24918, 2023.

SU, Y.; ZENG, Q.; CHEN, X.; YE, W.; SHE, L.; GAO, X.; REN, Z.; LI, X. Highly efficient CsPbBr₃ perovskite nanocrystals induced by structure transformation between CsPbBr₃ and Cs₄PbBr₆ phases. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 25, p. 7548–7553, 2019.

SUN, Y. et al. Flexible perovskite/silicon monolithic tandem solar cells approaching 30 % efficiency. **Nature Communications**, [S.l.], v. 16, art. 5733, 2025.

SWARNKAR, Abhishek; MARSHALL, Ashley R.; SANEHIRA, Erin M.; CHERNOMORDIK, Boris D.; MOORE, David T.; CHRISTIANS, Jeffrey A.; CHAKRABARTI, Tamoghna; LUTHER, Joseph M. Quantum dot-induced phase stabilization of α -CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics. **Science**, v. 354, n. 6308, p. 92–95, 2016.

TRAVIS, W. et al. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system. **Chemical Science**, Cambridge, v. 7, n. 7, p. 4548–4556, 2016.

WANG, C.; et al. Ultra-small α -CsPbI₃ perovskite quantum dots with stable, bright and pure red emission for Rec.2020 display backlights. **Nanoscale**, 2023.

WHITCHER, T. J.; GOMES, L. C.; ZHAO, D.; et al. Dual structural and electronic phases in nanocrystalline CsPbBr₃ perovskite. **NPG Asia Materials**, London, v. 11, p. 70, 2019.

WOJDYR, M. *FITYK*: a general-purpose peak fitting program. **Journal of Applied Crystallography**, Chester, v. 43, p. 1126–1128, 2010.

WU, Y. et al. In-situ passivation of PbBr_6^{4-} octahedra toward blue luminescent CsPbBr_3 nanoplatelets with high quantum yields. **ACS Energy Letters**, Washington, DC, v. 3, p. 2030–2037, 2018.

VANORMAN, Z. A. *et al.* Metal-doped halide perovskite nanocrystals with controlled doping under ambient conditions. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 147, n. 19, p. 16536–16544, 2025.

YASSITEPE, E. et al. Amine-free synthesis of cesium lead halide perovskite quantum dots for efficient light-emitting diodes. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 26, n. 47, p. 8757–8763, 2016.

YANG, Y. et al. Cobalt-doped CsPbBr_3 perovskite quantum dots for photoelectrocatalytic hydrogen production via efficient charge transport. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 663, art. 131083, 2023.

YE, Siyuan; HUANG, Yuhuang; CUI, Yanyu; LIN, Zhuohan; ZHANG, Xue; LI, Yan. CsPbI_3 Nanoplatelets for Stable and Efficient Bright-Red Light-Emitting Diodes. **ACS Applied Nano Materials**, v. 8, p. 22320Y22327, nov. 2025.

YI, Zijun; LADI, Najib Haji; SHAI, Xuxia; LI, Hao; SHEN, Yan; WANG, Mingkui. Will organic–inorganic hybrid halide lead perovskites be eliminated from optoelectronic applications? **Nanoscale Advances**, Cambridge, v. 1, p. 1276–1289, 2019.

XUE, Jie; YANG, Dandan; CAI, Bo; XU, Xiaobao; WANG, Jian; MA, Ele; YU, Xuechao; YUAN, Guoliang; ZOU, Yousheng; JIZHONG, Cangcao; ZENG, Haibo. Photon-induced reversible phase transition in CsPbBr_3 perovskite. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, 29(13), 1807922, 2019.

ZHANG, Y. et al. Solvent polarity governs ligand binding and colloidal stability of CsPbBr_3 nanocrystals. **Journal of Materials Chemistry C**, Cambridge, v. 12, p. 3112–3120, 2024.

ZHANG, Yunqin; TU, Datao; WANG, Luping; LI, Chenliang; LIU, Yuhan; CHEN, Xueyuan. Transition metal ion-doped cesium lead halide perovskite nanocrystals: doping strategies and luminescence design. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 8, p. 192–209, 2024.

ZHANG, Xuliang et al. Surface chemistry engineered perovskite quantum dot photovoltaics. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 54, n. 6, p. 3017–3060, 2025.

ZENG, Qingsen; ZHAO, Yue; PARK, Sunghee; ZHOU, Huanyu; SHIM, Hyun-Joon; LI, Tianshu; RYU, Jinseok; SUNG, Min-Jun; CHUA, Xian Wei; LEE, Tae-Woo *et al.* A hierarchical shell locks and stabilizes perovskite nanocrystals with near-unity quantum yield. **Science**, Washington, v. 391, n. 6782, 2026.