



ESTUDO DA DOPAGEM DE ÍONS DE Mn^{2+} E DO TRATAMENTO TÉRMICO SOBRE AS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ESTRUTURAIS DE PONTOS QUÂNTICOS DE PEROVSKITAS INORGÂNICOS DE $CsPbI_3$ EMBEBIDOS EM MATRIZ VÍTREA

Study of Mn^{2+} ion doping and thermal treatment on the optical and structural properties of $CsPbI_3$ inorganic perovskite quantum dots embedded in a glass matrix

Rogério Francisco de Oliveira¹, UTFPR, rogeriofrancisco@alunos.utfpr.edu.br

Sidney Alves Lourenço, UTFPR², sidneylourenco@utfpr.edu.br

Marco Aurélio Toledo da Silva, UTFPR³, marcosilva@utfpr.edu.br

Ricardo Souza da Silva, UFTM⁴, ricardo.silva@uftm.edu.br

Ricardo Vignoto Fernandes, IFPR⁵, ricardo.vignoto@ifpr.edu.br

RESUMO: Esta pesquisa investigou o impacto da dopagem de íons de Mn^{2+} e do tratamento térmico sobre as propriedades ópticas e estruturais de pontos quânticos (PQs) de perovskitas inorgânicas $CsPbI_3$ embebidas em matriz vítrea. Os nanocristais sintetizados em matriz vítrea de borossilicato aumentam a estabilidade da fase cúbica, que é a mais opticamente ativa. O objetivo foi otimizar a eficiência da transferência de energia das fases ortorrômbica e tetragonal para a fase cúbica, variando a concentração de Mn^{2+} (0%, 5%, 10%) e o tempo de tratamento (1h, 3h, 6h). Os resultados mostram a eficácia da dopagem de Mn^{2+} na estabilização da fase cúbica (α - $CsPbI_3$). A amostra com 10% de Mn^{2+} tratada por 3h foi a mais promissora, apresentando a maior intensidade de PL e o maior tempo de vida médio (54,4 μs), sem fases prejudiciais. O tratamento prolongado (6h) reforçou as fases indesejadas (ortorrômbicas), comprometendo a estabilidade.

Palavras-chave: $CsPbI_3$; perovskita; nanocristais.

ABSTRACT: This study investigated the impact of Mn^{2+} ion doping and thermal treatment on the optical and structural properties of $CsPbI_3$ inorganic perovskite quantum dots (QDs) embedded in a glass matrix. The nanocrystals, synthesized within a borosilicate glass matrix, exhibit enhanced stability of the cubic phase, which is the most optically active phase. The main objective was to optimize the efficiency of energy transfer from the less desirable orthorhombic and tetragonal phases to the cubic phase by varying the Mn^{2+} concentration (0%, 5%, 10%) and treatment time (1h, 3h, 6h). The results demonstrate the efficacy of Mn^{2+} doping in stabilizing the cubic phase (α - $CsPbI_3$). The sample treated with 10% Mn^{2+} for 3 h proved to be the most promising, exhibiting the highest PL intensity and the longest average lifetime (54.4 μs), with no

¹ Graduado em Tecnologia em Mecânica pela UTFPR, Licenciado em Matemática pela UniCV, Licenciado em Controle e Processos Industriais pela FAEP. Mestrando do PPGCEM da UTFPR, Doutorando do PECCEM da UEL e professor no CEEP Professora Maria do Rosário Castaldi.

² Bacharelado, Mestrado e Doutorado em Física pela UEL. Pesquisador do CNPq na área de Física de materiais nanoestruturados, atuando principalmente na síntese, propriedades óticas e espectroscópicas da matéria condensada e construção de dispositivos eletro-ópticos. Professor no departamento de Física da UTFPR campus Londrina.

³ Bacharelado, Mestrado e Doutorado em Física pela UEL. Pós-Doutorado em Física pela UFU. Pesquisador na área da Física da matéria condensada e professor do departamento de Física da UTFPR do campus Londrina.

⁴ Bacharelado e Mestrado em Física pela UFU, Doutorado em Física pela UFB. Pesquisador na área de matéria condensada e professor do departamento de Física da UFTM.

⁵ Bacharelado, Licenciatura, Mestrado e Doutorado em Física pela UEL. Pesquisador na área Óptica e Espectroscopia da Propriedades da Matéria Condensada e professor de Física no IFPR.



detrimental phases. Prolonged treatment (6h), however, reinforced the undesirable orthorhombic phases, thereby compromising stability.

Keywords: CsPbI₃; perovskite; nanocrystals.

1. INTRODUÇÃO

A urgente busca por fontes de energia renovável e de fácil processamento tem atraído atenção para os materiais semicondutores nanocristalinos conhecidos como Pontos Quânticos (PQs). Estes, apresentando características únicas como absorção óptica e propriedades elétricas ajustáveis por meio do controle do tamanho, vêm demonstrando resultados importantes na geração de energia fotovoltaica, fotocatalise, fotodetectores e sistemas de armazenamento de energia. (IEA, apud PORTALSOLAR, 2025; ROY et al, 2022; COTTA, 2020). Dentre eles, as perovskitas inorgânicas, como o CsPbI₃, oferecem alta eficiência quântica, mas sofrem com a instabilidade de sua fase cúbica (α -CsPbI₃). (SILVA et al, 2025).

Para superar este desafio, este trabalho explora duas estratégias: o encapsulamento dos PQs em uma matriz de vidro borossilicato e a dopagem com íons Mn²⁺. A dopagem pode estabilizar a fase desejável e induzir a transferência de energia, aprimorando a absorção e emissão de luz e reduzindo perdas ópticas em aplicações como Concentradores Solares Luminescentes (LSCs). (SILVA et al, 2025; CAO, ZHAO e GONG, 2023).

O estudo investiga a influência da dopagem com Mn²⁺ e do tratamento térmico nas propriedades estruturais e ópticas, focando na dinâmica de transferência de energia em PQs de CsPbI₃ embebidos em uma matriz vítrea.

2. METODOLOGIA

O estudo seguiu uma metodologia rigorosa, abrangendo a síntese dos materiais e a caracterização detalhada de suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas.

2.1 Preparação da Matriz Vítrea Contendo Nanocristais de CsPbI₃:Mn²⁺

A matriz vítrea (40SiO₂-39B₂O₃-1Al₂O₃-5Cs₂O-5PbI₂-10NaI) com nanocristais de CsPbI₃ foi sintetizada por fusão, segundo Silva *et al.* (2025). A matriz foi dopada com 0%, 5% e 10% de Mn²⁺ e, após a fusão, foi submetida a tratamento térmico



a 500°C por 1h, 3h e 6h para o crescimento e a estabilização dos nanocristais de perovskita.

2.2 Técnicas de Caracterização

Para a análise dos sistemas $\text{CsPbI}_3:\text{Mn}^{2+}$ /Matriz Vítreas, foram utilizadas as seguintes técnicas: Difração de Raios-X (DRX); Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM); Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS) Fotoluminescência (PL); Fotoluminescência Resolvida no Tempo (TRPL) e Eficiência Quântica de Fotoluminescência (PLQY).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O foco foi correlacionar a concentração de Mn^{2+} e o tempo de tratamento térmico com a estrutura cristalina, morfologia e eficiência óptica dos PQs de CsPbI_3 .

3.1 Caracterização Estrutural e Morfológica

As análises de HRTEM (Figura 1) confirmaram a formação de nanocristais de CsPbI_3 esféricos e altamente cristalinos, com tamanhos médios entre 5 e 10 nm para as amostras puras e 0% e 5% de Mn^{2+} .

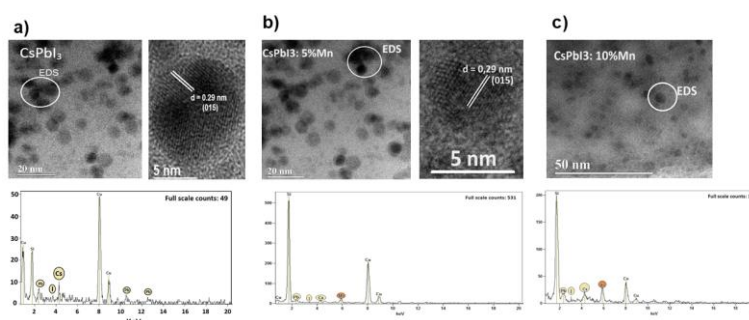


Figura 1 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e espectros de raios-X por energia dispersiva para as amostras (a) CsPbI_3 , (b) $\text{CsPbI}_3: 5\%\text{Mn}$ e (c) $\text{CsPbI}_3: 10\%\text{Mn}$. Em (a) e (b), a imagem individual de nanocristais indica o plano cristalino (015). Fonte: UFTM (2025).

As distâncias interplanares foram consistentes com a perovskita. Os espectros de EDS confirmaram a incorporação do Mn^{2+} nas amostras dopadas. A alta concentração de

10% de Mn^{2+} apresentou uma mudança no tamanho e uma maior aglomeração dos nanocristais, sugerindo que o excesso de dopante afeta a morfologia e a cristalinidade.

3.2 Caracterização Óptica: Fotoluminescência (PL)

A análise de fotoluminescência (PL) foi essencial para avaliar a estabilidade da fase cúbica (α - $CsPbI_3$), a mais fotoativa (emissão em ~ 690 nm), conforme a Figura 2.

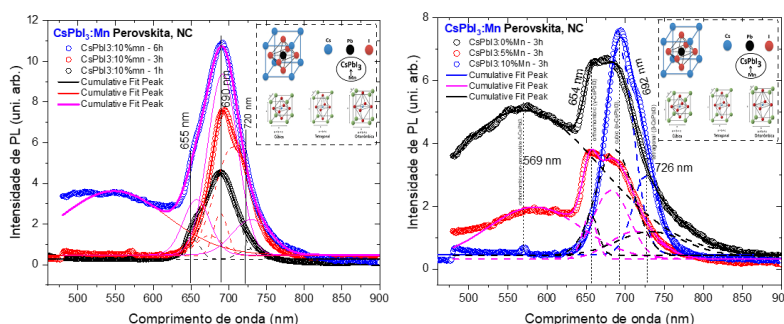


Figura 2 - Fotoluminescência (PL) de $CsPbI_3$ dopado com Mn^{2+} : Análise da Influência (a) do tempo de tratamento térmico (para amostra com 10% de Mn^{2+}) e (b) da concentração do dopante (para amostra tratada por 3 h) na estabilidade de fases. Os círculos abertos representam os dados experimentais e as linhas tracejadas representam as emissões individuais de cada uma das fases. Já a linha contínua é a soma das tracejadas. Fonte: Autor (2025).

A dopagem com Mn^{2+} e o tratamento térmico estabilizam a fase cúbica e aumentam a fotoluminescência (PL). A melhor condição é 10% de Mn^{2+} tratada por 3h, que gerou maior PL, indicando alta eficiência e cristalinidade. Tratamentos mais longos podem levar a fases indesejadas, destacando a importância do tempo de tratamento.

3.3 Caracterização Óptica: Fotoluminescência Resolvida no Tempo (TRPL)

A análise de TRPL (Figura 3) avaliou a qualidade do material e a densidade de defeitos, já que o tempo de vida (τ) é inversamente proporcional à recombinação não-radiativa. O τ depende da concentração de Mn^{2+} e do tratamento térmico. A condição ideal foi 10% Mn^{2+} e 3h de tratamento, resultando no pico de τ de 54,4 μs . Este valor significativo confirma a otimização da passivação de defeitos, elevando a qualidade optoeletrônica. Em contraste, 1h de tratamento com 10% Mn^{2+} levou a uma queda abrupta de τ para 25,9 μs , sugerindo decaimento não-radiativo.

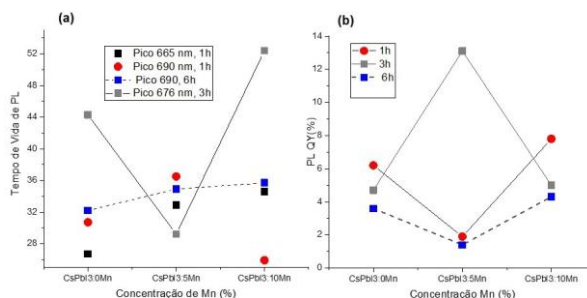


Figura 3 – (a) Tempo de vida médio dos NCs de CsPbI₃ tratados termicamente por 1h, 3h e 6h em função da concentração de Mn²⁺ comparado com a (b) PLQY. A amostra tratada por 1h foi monitorada a 665 e 690 nm, a amostra tratada por 3h foi monitorada a 676 nm e a amostra tratada por 6h foi monitorada a 690 nm. Fonte: Autor (2025).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A dopagem com Mn²⁺ em PQs de CsPbI₃ encapsulados em vidro estabiliza a fase cúbica, aumentando a fotoluminescência (PL) e o tempo de vida ($\tau=54,4 \mu\text{s}$). A condição ideal é de 10% Mn²⁺ e 3h de tratamento térmico, confirmando a importância da combinação precisa entre a concentração do dopante e o tempo de tratamento térmico.

REFERÊNCIAS

COTTA, Monica A. **Quantum Dots and Their Applications: What Lies Ahead?** ACS Appl. Nano Mater. 2020, 3, 4920-4924.

MENGYAN CAO, XIUJIAN ZHAO, and XIAO GONG. **Achieving High-Efficiency Large-Area Luminescent Solar Concentrator.** JACS Au 2023, 3, 25-35. [<https://doi.org/10.1021/jacsau.2c00504>]

PORTALSOLAR. **Matriz energética brasileira e matriz elétrica brasileira.** Disponível em: [<https://www.portalsolar.com.br/matriz-energetica-brasileira-matriz-eletrica-brasileira>]. Acesso em: 17/05/2025.

ROY, P.; GHOSH, A.; BARCLAY, F.; KHARE, A.; CEU, E. **Perovskite Solar Cells: A Review of the Recent Advances.** Coatings 2022, 12, 1089. [<https://doi.org/10.3390/coatings12081089>]

SILVA, R. S.; CAMILO, Nilmar S.; GUIMARÃES, E. V.; CONDELES, J. F.; LOURENÇO, Sidney A.; FERNANDES, Ricardo V.; ANDRADE, Acácio A. **Optical and structural Properties of Er³⁺ -doped CsPbI₃ nonocrystals embedded in borosilicate glass.** Physica B 696 (2025) 416646. [<https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416646>]