

Determinação do limiar para emissão espontânea estimulada pela absorção de dois fótons em nanocristais heteroestruturados do tipo caroço/casca CsX/CsPbX₃ (X=Br, I)

Palavras-Chave: ÓPTICA NÃO LINEAR, NANOMATERIAIS , LASER

Autores(as):

ARTUR ENRICO FERNANDES CONSULIN ZANOTTO, IFGW

Prof. Dr. LÁZARO AURÉLIO PADILHA JUNIOR (orientador), DEQ-IFGW

INTRODUÇÃO:

Este projeto de pesquisa tem como objetivos a determinação da seção de choque de absorção de dois fótons e do limiar para a amplificação da emissão espontânea de nanocristais heteroestruturados de composição CsX/CsPbX₃ (X = Br, I) caroço/casca.

Materiais de composição CsPbX₃ (X = Cl, Br, I), chamados de perovskitas, vem chamando muita atenção na última década devido às suas características únicas, como linhas de emissão muito estreitas, alto rendimento quântico de fotoluminescência (até 90%), possibilidade de emissões em todo

o espectro visível e facilidade de sintetizar [1], porém, o que impede sua implementação em larga escala são sua estabilidade e tempo de vida reduzidos. Apesar disso, seu baixo custo, facilidade de produção, características únicas,

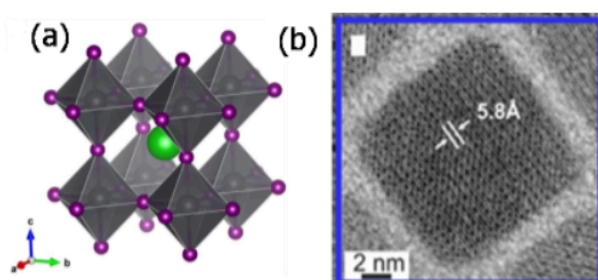


Imagem 1: (a) Disposição da estrutura cristalina do CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) (b) Imagem do CsPbBr₃ Através de microscopia eletrônica de alta resolução.

incentivam os pesquisadores a superarem esses obstáculos.

METODOLOGIA:

Síntese de CsBr NCs.: 45 mg de ZnBr₂ (0,2 mmol), 1 mL de ácido oleico (OA), 1 mL de oleilamina (OLA) e 2 mL de 1-octadeceno (ODE) foram adicionados a um frasco redondo de 25 mL, equipado com um septo de borracha. O frasco foi mantido sob vácuo por 30 min a 100 °C e depois resfriado até 90 °C sob fluxo de N₂. Em seguida, 0,5 mL de solução de oleato de Cs 0,4 M (0,2 mmol de Cs⁺) foram rapidamente injetados na solução de ZnBr₂. A mistura foi mantida sob agitação vigorosa a 90 °C por 5 minutos e depois resfriada até a temperatura ambiente em banho-maria. A dispersão coloidal foi centrifugada a 3.800 rpm por 10 minutos, sendo o sobrenadante descartado e os CsBr NCs precipitados re-dispersos em 4 mL de solvente apolar anidro (n-octano).

Síntese de CsPbBr₃/CsBr NCs.: 0,5 mL de dispersão coloidal de CsBr NCs (crescida a 90 °C, dispersa em n-octano) foi adicionada a um frasco de 10 mL e aquecida até 90 °C sob agitação e fluxo de N₂. Em seguida, 0,1 mL de solução precursora de TOPO-PbBr₂ 0,025 M foi rapidamente injetada no frasco e mantida sob aquecimento e agitação a 90 °C por 15 segundos. Posteriormente, o frasco foi resfriado até a temperatura ambiente em banho de água.

Síntese de CsI NCs.: 63 mg de SnI₄ (0,1 mmol), 1 mL de ácido oleico (OA), 1 mL de oleilamina (OLA) e 2 mL de 1-octadeceno (ODE) foram adicionados a um frasco redondo de 25 mL, equipado com um septo de borracha. O frasco foi mantido sob vácuo por 30 min a 100 °C e depois resfriado até 50 °C sob fluxo de N₂. Em seguida, 0,5 mL de solução de oleato de Cs 0,4 M (0,2 mmol de Cs⁺) foram rapidamente injetados na solução de SnI₄. A mistura foi mantida sob agitação vigorosa a 50 °C por 5 minutos e depois resfriada até a temperatura ambiente em banho-maria. A dispersão coloidal foi centrifugada a 3.800 rpm por 10 minutos, sendo o sobrenadante descartado e os CsI NCs precipitados re-dispersos em 4 mL de solvente apolar anidro (tolueno ou n-octano). As sínteses realizadas a 70 e 90 °C seguiram o mesmo procedimento descrito acima. Todas as amostras foram armazenadas sob refrigeração para posterior utilização.

Síntese de CsPbI₃/CsI NCs.: 0,5 mL de dispersão coloidal de CsI NCs (crescida a 50 °C, dispersa em n-octano) foi adicionada a um frasco de 10 mL e aquecida até 90 °C sob agitação e fluxo de N₂. Em seguida, 0,1 mL de solução precursora de PbI₂-OPA/OLA 0,025 M foi rapidamente injetada no frasco e mantida sob aquecimento e agitação a 90 °C por 15 segundos. Posteriormente, o frasco foi resfriado até a temperatura ambiente em banho de água.

Inicialmente, foram medidas as seções de choque das duas amostras, através do método MPAPS

(multiphoton absorption by photoluminescence saturation), o qual incidimos um laser, variando sua potência, e capturamos o espectro de emissão da amostra.

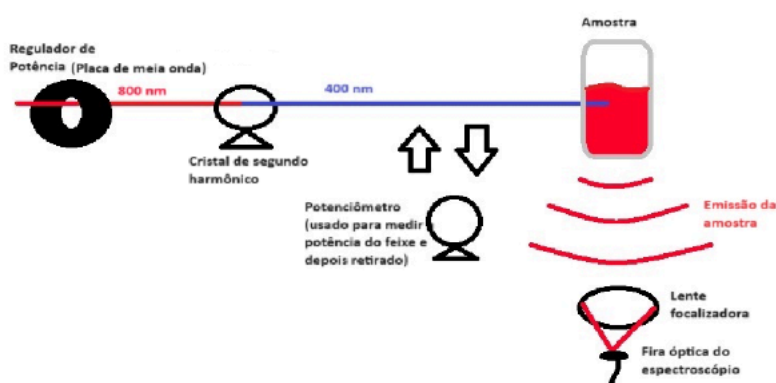


Imagem 2: esquematização do método MPAPS.

O método MPAPS considera que os éxcitons não são emissivos, portanto, a intensidade do PI é proporcional a I^n , onde I é a intensidade do pump e n é a ordem de absorção multifóton. Usando uma distribuição de Poisson para modelar os nanocristais, obtemos:

$$PI(I) = A(1 - e^{-s \cdot f})$$

Desta equação, é possível obter a seção de choque dos NCs (s) a partir do seu fluxo de fótons (f) e PI .

Em relação ao laser incidente, obtemos uma frequência de 1 kHz e largura de feixe de 77 μm em pulsos de 90 fs, passando por um segundo harmônico BBO que diminui seu comprimento de onda de 800 nm para 400 nm.

Em seguida, utilizando um método semelhante de medição do espectro das amostras em função da potência do laser, é possível encontrar seu limiar de ASE na região do gráfico em que há um afinamento das linhas de emissão e ganho de contagens acima do esperado para uma regressão linear dos pontos anteriores, ou seja, a partir do ponto onde há uma “quebra da linearidade”. (Explicar o experimento de ASE: por que é utilizada uma lente cilíndrica?)

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Primeiramente, foram determinadas as seções de choque para as amostras de composição CsBr/CsPbBr₃ e CsI/CsPbI₃ utilizando-se seus espectros de emissão em função da potência do laser incidente.

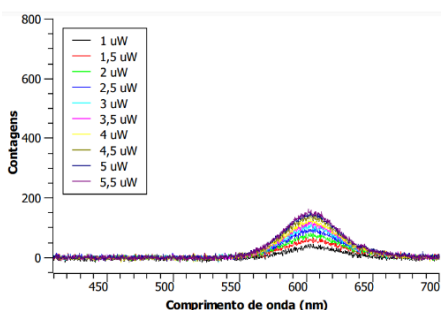


Imagem 4: Contagens por comprimento de onda para a amostra feita de Iodo.

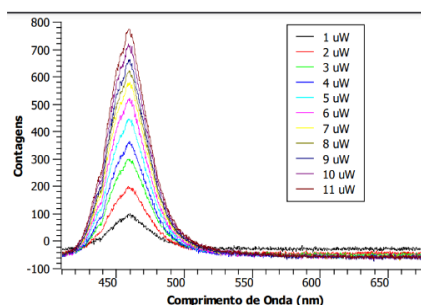


Imagem 3: Contagens por comprimento de onda para a amostra feita de Bromo.

A partir dos espectros, foram obtidos os valores de contagem médios próximos ao pico de emissão (450 – 465 nm para a amostra CsBr/CsPbBr₃ e 590 – 615 nm para a amostra CsI/CsPbI₃) e, em seguida, as potências do laser foram convertidas para fluxo de fótons a partir da seguinte equação:

$$f = \frac{2E}{(\pi w)^2 (\hbar \omega)}$$

Onde E é a energia de pulso do laser e $w = HW1/e^2$ é a largura do feixe, calculada anteriormente.

Fluxo de fótons	Média (590-615)
1,08E+13	33,6
1,62E+13	54,63
2,16E+13	70,19
2,70599E+13	84,63
3,25E+13	96,85
3,78838E+13	105,08
4,33E+13	113,09
4,87078E+13	126,59
5,41E+13	135,99
5,95318E+13	142,49

Fluxo de fótons	Média (450-465)
1,08E+13	85,65
2,16E+13	178,86
3,25E+13	275,26
4,33E+13	330,26
5,41E+13	410,72
6,49E+13	481,19
7,58E+13	536,37
8,66E+13	575,64
9,74E+13	611,93
1,08E+14	665,087

Tabela 1: Relação entre fluxo de fótons e média de contagens para o Iodo.

Tabela 2: Relação entre fluxo de fótons e média de contagens para o Bromo.

Obtidos estes valores, foram calculadas as seções de choque das duas amostras a partir da equação citada anteriormente:

$$Pl(I) = A(1 - e^{-s \cdot f})$$

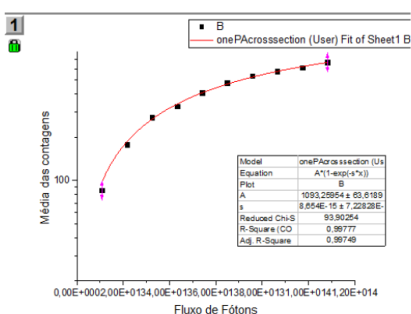


Imagem 5: Ajuste não linear sob a relação de média das contagens por fluxo de fótons da amostra com Bromo.

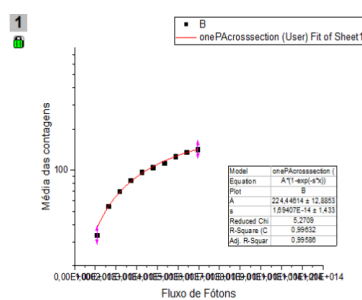


Imagem 6: Ajuste não linear sob a relação de média das contagens por fluxo de fótons da amostra com Iodo.

Como pode-se observar, as seções de choque das amostras são:

$$s_{Br} = (8,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \quad s_I = (1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$$

Em seguida, foi calculado o limiar ASE da amostra CsI/CsPbI3. Para isso, foram obtidos os espectros de fotoluminescência em função da potência do laser incidente após a focalização do feixe utilizando-se uma lente cilíndrica. Como pode ser observado qualitativamente, há um visível aumento no ganho de contagens a partir de 22 mW, uma evidência de que este é o limiar de ASE. Para que seja confirmado o ponto de limiar, foi necessário integrar as contagens sob os picos, a fim de visualizar um aumento maior nesta vizinhança. Por fim, foi realizado uma integração sob os picos de emissão para cada potência incidente e, como pode ser visualizado, há uma quebra da linearidade a partir de 22 mW, o qual é possível apontar como o limiar de ASE para a amostra de Perovskita com núcleo de CsI, que, de acordo com largura temporal do pulso e sua energia, corresponde à aproximadamente $(0,06 \pm 0,01) \frac{\mu J}{\text{cm}^2}$

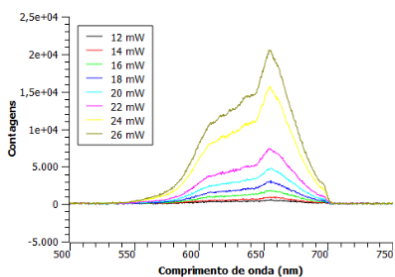


imagem 7: Espectro da amostra com núcleo de CsI.

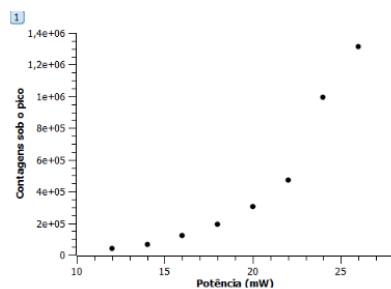


Imagem 8: Número de integrações sob o pico (CsI)

CONCLUSÕES:

Até o momento, as medições de seção de choque realizadas mostraram um resultado satisfatório e próximo dos valores encontrados na literatura, de $(7,0 \pm 1,4) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ [8] para a Perovskita do tipo CsPbBr_3 .

Apesar da diferença de uma ordem de grandeza com os valores da literatura, sabe-se que os NCs de Perovskita podem ter sua seção de choque espalhada por uma larga faixa de tamanhos [8].

Ao verificarmos na literatura, o limiar de ASE para amostras de Perovskita variam em torno da ordem de grandeza de $\frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$ [9], o que está de acordo com o valor obtido experimentalmente, ainda que um pouco menor. Tal divergência se deve provavelmente à grande variedade de seções de choque que essas moléculas podem apresentar. Visto que as nossas amostras têm uma seção de choque um pouco abaixo do esperado, espera-se que seu limiar de ASE também seja, pois ambos estão relacionados. Além disso, foi observado que realmente há uma mudança de inclinação na curva de PI x Potência para a amostra de CsI/CsPbI₃, porém não há surgimento de um pico estreito no PI observado, isso é um fato divergente do esperado e precisa ser analisado com mais profundidade.

Quanto à amostra de CsBr/CsPbBr₃, seu limiar de ASE ainda não foi determinado devido a problemas de instabilidade apresentada pela amostra. A medida de ASE requer a incidência de uma alta potência e, para alguns materiais, é comum que não apresentem a performance esperada.

BIBLIOGRAFIA:

1. Bonato, L. et al. Nanocristais de perovskitas de haletos de chumbo e cério: síntese, caracterização e estudos das propriedades fotofísicas, (2021).
2. Shamsi, J., Urban, A. S., Imran, M., De Trizio, L. & Manna, L. Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical Properties. *Chem. Rev.* 119, 3296–3348 (2019).
3. Dong, Y. et al. Recent advances toward practical use of halide perovskite nanocrystals. *J. Mater. Chem. A* 6, 21729–21746 (2018).
4. Abhishek Swarnkar, 1, 2 et al. Quantum dot–induced phase stabilization of a-CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics. *Science* (80-.). 354, 92–96 (2016).
5. Yassitepe, E. et al. Amine-Free Synthesis of Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots for Efficient Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* 26, 8757–8763 (2016).
6. Swarnkar, A. et al. Angewandte Colloidal CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals : Luminescence beyond Traditional Quantum Dots. 400076, 15424–15428 (2015).
7. Kovalenko, M. V., Protesescu, L. & Bodnarchuk, M. I. Properties and potential optoelectronic applications
8. Chen, J. et al. Size- and Wavelength-Dependent Two-Photon Absorption CrossSection of CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots
9. Nagamine, G. et al. Two-Photon Absorption and Two-Photon-Induced Gain in Perovskite Quantum Dots