

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE QUANTUM DOTS DE PEROVSKITAS

Palavras-Chave: Perovskitas, *Quantum Dots*, Semicondutores, Luminescência, Espectroscopia.

Autores/as:

LAÍS FERNANDA MEDEIROS RUELA, Ilum, CNPEM

OLAVO FIAMENCINI VERRUMA (Co-orientador), IQ-UNICAMP, LNNano, CNPEM

Prof. Dr. JOÃO BATISTA SOUZA JUNIOR (Orientador), IQ-UNICAMP, LNNano, CNPEM

INTRODUÇÃO

Materiais que apresentam ao menos uma de suas dimensões na escala nanométrica possuem propriedades ópticas, magnéticas e elétricas diferenciadas quando comparadas aos materiais de tamanho macroscópico (“bulk”)¹. Dentre esses, as Perovskitas são consideradas uma classe de grande interesse tecnológico, acadêmico e comercial, atualmente aplicadas em diferentes dispositivos como concentradores solares, células fotovoltaicas, sensores, displays de LED (do inglês “*light-emitting diode*”), sendo essenciais ao estilo de vida moderno e ao desenvolvimento das indústrias de tecnologia atuais e das próximas gerações². As Perovskitas apresentam propriedades ópticas e eletrônicas ajustáveis, como sua estrutura eletrônica e o efeito da fotoluminescência, o qual se relaciona com a composição química e/ ou ordenamento estrutural dos átomos que compõem a célula unitária do tipo Perovskita³. Em decorrência dessas propriedades, as Perovskitas têm sido veementemente exploradas no campo dos dispositivos optoeletrônicos.

Perovskita é a denominação dada, de maneira inicial, ao mineral titanato de cálcio (CaTiO_3). Por esse motivo, materiais com fórmula mínima estrutural AMX_3 também recebem a denominação Perovskita⁴. A estrutura desses materiais é formada, de maneira essencial, pela coordenação de 6 ânions “X” a um cátion “M”, formando uma unidade MX_6 , dando origem a octaedros. Os octaedros se ligam entre si através dos seus vértices e, através da conexão de 8 unidades forma-se uma vacância, na qual o cátion secundário “A” é dodecoordenado pelos ânions, como ilustrado na Figura 1.

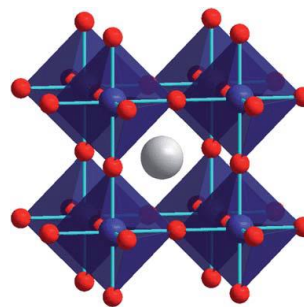


Figura 1 - Estrutura cúbica de uma Perovskita AMX_3 . O cátion “A” está representado em branco, o cátion “M” em azul e o ânion “X” em vermelho.

O confinamento quântico em nanomateriais semicondutores ocorre à medida que uma de suas dimensões espaciais são

menores ou se aproximam do raio de Bohr (a_0), modificando a separação dos níveis de energia (*band gap*) e atuando no aparecimento de níveis de energia discretos próximos às bandas de condução e valência^{5,6}.

Uma das composições mais relevantes dos sistemas nanoestruturados do tipo Perovskita é a CsPbX_3 ($X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ e I^-), sendo amplamente estudada para sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos⁷, haja vista que o sistema CsPbBr_3 foi a primeira Perovskita nanoestruturada a ser amplamente estudada e suas propriedades ópticas são atualmente conhecidas, sendo uma das composições de Perovskitas mais eficientes, não criando *trap states* (ou estados de armadilha) severos⁷. Esses estados se referem a imperfeições na estrutura cristalina do material, que criam estados eletrônicos localizados, os quais aprisionam energeticamente os portadores de carga gerados pela excitação, diminuindo a eficiência de emissão através de processos não-radiativos⁸. Perovskitas à base de chumbo como CsPbX_3 apresentam *trap states* próximos às bandas de condução e de valência, apresentando baixo impacto na eficiência de luminescência (decaimentos radiativos). Já os estados de armadilha profundos localizados no meio da banda proibida prejudicam significativamente a intensidade de emissão de luz, pois promovem a recombinação não radiativa de elétrons e buracos.

Apesar das vantagens da utilização do chumbo na composição de Perovskitas, devido a sua toxicidade, o uso generalizado deste elemento é restrito. A exposição a esse metal pode resultar em diversos impactos negativos à saúde humana, como pressão alta, redução da

produção de glóbulos vermelhos, problemas na condução nervosa, danos cerebrais e até mesmo óbito⁹.

Uma abordagem para mitigar a toxicidade do chumbo é o desenvolvimento de alternativas livres desse elemento. Entre esses, estão o antimônio (Sb^{3+}) e o bismuto (Bi^{3+}), que têm apresentado estabilidade e eficiência ainda inferiores àquelas que contém chumbo, principalmente devido às diferenças na estrutura cristalina e nas propriedades eletrônicas desses materiais. Ainda assim, esses cátions têm se mostrado alternativas promissoras para a substituição do chumbo devido às suas propriedades químicas e menor toxicidade⁹.

Neste projeto selecionaram-se algumas composições iniciais de Perovskitas, sendo elas CsPbBr_3 , $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ e $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ ($X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ e I^-)¹⁰⁻¹³. A primeira delas será utilizada como padrão de referência para os estudos das propriedades ópticas, já que é uma estrutura bem reportada e conhecida. Tem sido estudado, então, como a substituição do chumbo pelos metais mencionados afeta as propriedades optoeletrônicas do material, visualizando minuciosamente como as possíveis perdas de eficiência quântica poderão ser supridas através de melhorias na síntese, caracterização dos defeitos estruturais e metodologias de passivação.

METODOLOGIA

Para as sínteses das Perovskitas descritas, são utilizados dois métodos principais de síntese: por m-LARP (*Ligand-Assisted Reprecipitation*) ou por *hot-injection* (HI)¹⁴. O método de síntese por m-LARP é uma técnica utilizada para fabricação de nanocristais

coloidais (NCs), que aproveita a reprecipitação assistida por ligantes para controlar a nucleação e o crescimento dos NCs. O primeiro passo é a preparação de uma solução com os precursores dissolvidos em um solvente de alta constante dielétrica. Prepara-se também a solução dos ligantes, dissolvendo-os em um solvente apolar. Ocorre então a mistura das soluções, que leva à reprecipitação dos NCs. Essa reprecipitação rápida provoca a nucleação e crescimento dos nanocristais.

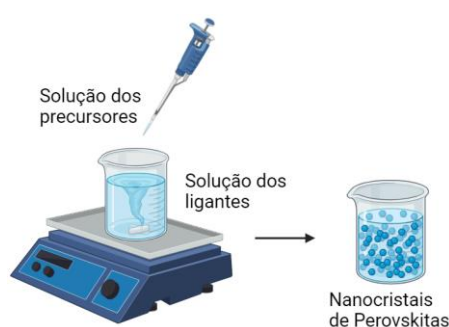


Figura 2 – Esquema da síntese por *m-LARP*. Imagem feita utilizando BioRender.

Já na síntese por *hot-injection* (ou injeção à quente), prepara-se o precursor oleato de cério antes da injeção. Posteriormente, uma solução de haleto de chumbo (II) e ligantes orgânicos é seca sob vácuo e aquecida a uma certa temperatura de reação sob nitrogênio antes da injeção. Após a rápida injeção do precursor de cério na mistura haleto de chumbo e ligantes, os NCs de Perovskitas se formam imediatamente devido à sua rápida nucleação e cinética de crescimento.

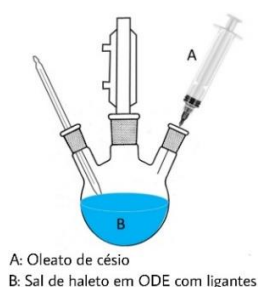


Figura 3 – Esquema de síntese utilizando *hot-injection*.

Os reagentes de cada uma das sínteses variam de acordo com a composição da Perovskita desejada. Como ligantes, foram utilizados ácido oleico e oleilamina em todas as sínteses.

Foram realizadas diversas caracterizações após a síntese das Perovskitas, sendo elas a espectroscopia UV-Vis, medindo a absorção de radiação ultravioleta e visível pelas amostras, a espectroscopia de fotoluminescência, responsável por medir os processos de excitação e emissão da amostra, e a difratometria de Raios X (DRX), usada para analisar propriedades físicas, como composição de fase cristalina, estrutura do cristal (tipo de célula unitária obtida) e orientação das amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados neste resumo consistem nas medidas das amostras feitas até o presente momento. Eles contam com as amostras 01, 03, 04, 06 e 07 de Perovskitas do tipo $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ e as amostras 08 e 09 de Perovskitas do tipo $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$.

Os resultados de UV-vis (Figura 4) mostram bandas características dos materiais, especialmente para Perovskitas que possuem bismuto em sua composição, indicando a formação dos nanocristais.

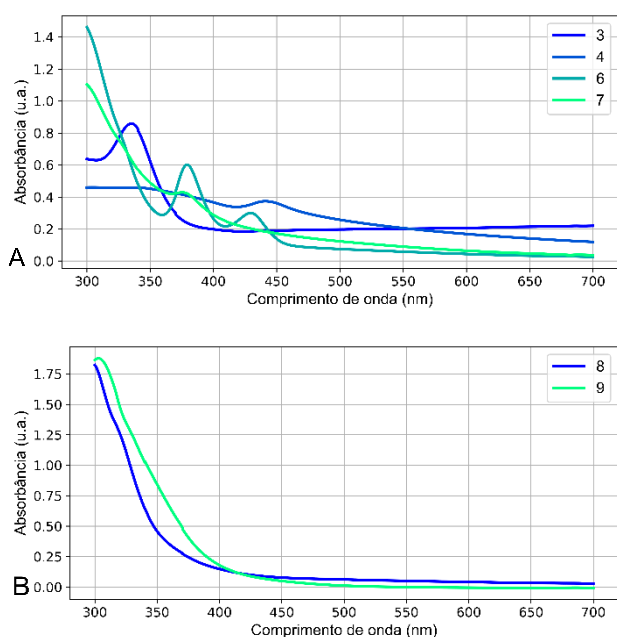


Figura 4 – Espectros referentes as medidas de absorção pelo UV-Vis. Nas imagens, (A) os resultados das amostras 03, 04, 06, 07 de Perovskitas do tipo $Cs_3Bi_2Br_9$ e (B) os resultados das amostras 08 e 09 de Perovskitas do tipo $Cs_3Sb_2Br_9$.

Ao analisar os resultados obtidos através de espectros de excitação e emissão (Tabela 1), foi possível observar que apesar da ausência de chumbo, os materiais apresentaram emissões significativas e em comprimentos de onda energéticos, entre o azul visível e o ultravioleta.

Amostras	Excitação (nm)	Emissão (nm)
3	373	433
4	402	453
6	354	351
7	357	436
8	338	371
9	314	374

Tabela 1 – Picos de emissão e excitação para as diferentes amostras de Perovskitas.

Comparando os padrões de DRX obtidos (Figura 5) com os da literatura, é possível perceber muita similaridade, especialmente para as Perovskitas sintetizadas utilizando m-LARP, o que mostra que as sínteses via m-LARP são eficientes e podem ser otimizadas para gerar resultados mais promissores.

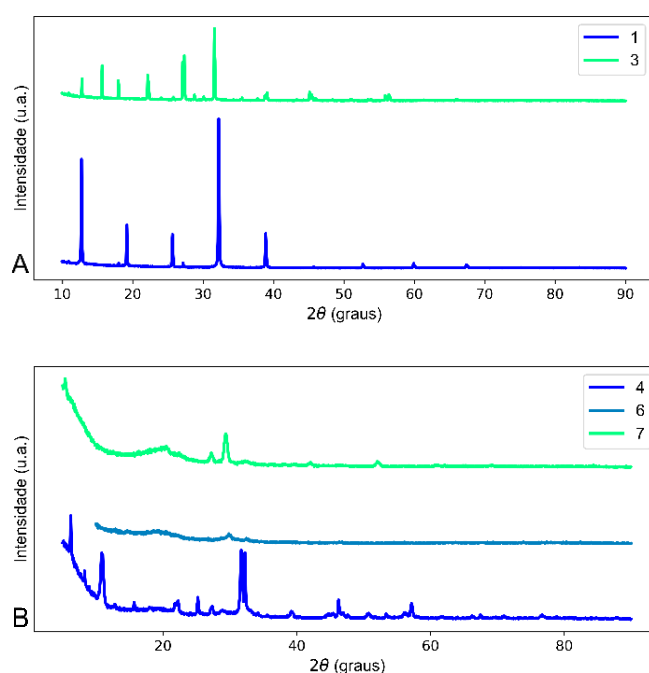


Figura 5 – Difractogramas de Raios X em intensidade (u.a.) por ângulo de espalhamento. Nas imagens, (A) os resultados das amostras 01 e 03 de Perovskitas feitas por m-LARP e (B) os resultados das amostras 04, 06 e 07 de Perovskitas feitas em temperaturas altas, sendo a 06 e a 07 com a utilização de hot-injection.

CONCLUSÕES

Até o momento, foi possível sintetizar sete amostras diferentes de sistemas nanoestruturados do tipo Perovskita sem a presença do chumbo. Dentre essas sínteses, foi possível variar alguns parâmetros como concentração, temperatura, velocidade de gotejamento e metodologias de lavagem, as quais serão discutidas durante a apresentação. Pode-se dizer que em grande parte das amostras sintetizadas observou-se, através das espectroscopias de absorção e emissão, efeitos de absorção e emissão de luz provenientes desses materiais, mesmo sem a presença do chumbo. Tal fato se faz de extrema motivação para a continuidade progressiva do projeto, o qual ainda está em fases iniciais, já que a vantagem ambiental de não se utilizar chumbo

nesse tipo de matriz é de grande interesse pela comunidade científica.

A difratometria de Raios X revelou sistemas com elevada cristalinidade (picos bem definidos) e que serão melhor analisados para identificação das fases cristalinas obtidas nas sínteses, passo que se faz de grande importância para confirmar a formação da fase Perovskita.

Como perspectivas futuras, pretende-se aprimorar as metodologias de síntese que já foram realizadas até o momento e dessa forma produzir amostras com propriedades ópticas aprimoradas e refinadas, a fim de entender os reais efeitos que a presença do chumbo tem na estrutura eletrônica do material e como se pode substituí-lo sem perder de maneira grosseira as propriedades ópticas do material.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Khan, I., Saeed, K. & Khan, I. **Nanoparticles: Properties, applications and toxicities.** Arabian Journal of Chemistry 12, 908–931 (2019).
- [2] Jena, A. K., Kulkarni, A. & Miyasaka, T. **Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects.** Chem Rev 119, 3036–3103 (2019).
- [3] Dey, A. *et al.* **State of the Art and Prospects for Halide Perovskite Nanocrystals.** ACS Nano 15, 10775–10981 (2021).
- [4] Cao, H. *et al.* **The effect of defects in tin-based perovskites and their photovoltaic devices.** Materials Today Physics 21, 100513 (2021).
- [5] García de Arquer, F. P. *et al.* **Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges.** Science 373, (2021).
- [6] Lan, X. *et al.* **Quantum dot solids showing state-resolved band-like transport.** Nature Materials 2020 19:3 19, 323–329 (2020).
- [7] Protesescu, L., Yakunin, S., Bodnarchuk, M. I., Krieg, F., Caputo, R., Hendon, C. H., ... & Kovalenko, M. V. **Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut.** Nano letters, 15(6), 3692-3696 (2015).
- [8] Jin, H., Debroye, E., Keshavarz, M., Scheblykin, I. G., Roeyfaers, M. B., Hofkens, J., & Steele, J. A. **It's a trap! On the nature of localised states and charge trapping in lead halide perovskites.** Materials Horizons, 7(2), 397-410 (2020).
- [9] Ren, M., Qian, X., Chen, Y., Wang, T., & Zhao, Y. **Potential lead toxicity and leakage issues on lead halide perovskite photovoltaics.** Journal of Hazardous Materials, 426, 127848 (2022).
- [10] Lv, K. *et al.* **Lead-free silver-antimony halide double perovskite quantum dots with superior blue photoluminescence.** Chemical Communications 55, 14741–14744 (2019).
- [11] Leng, M. *et al.* **All-Inorganic Bismuth-Based Perovskite Quantum dots with Bright Blue Photoluminescence and Excellent Stability.** Adv Funct Mater 28, 1704446 (2018).
- [12] Shen, Y. *et al.* **Lead-free, stable, high-efficiency (52%) blue luminescent FA₃Bi₂Br₉ perovskite quantum dots.** Nanoscale Horiz 5, 580–585 (2020).
- [13] Leng, M. *et al.* **Surface Passivation of Bismuth-Based Perovskite Variant Quantum dots To Achieve Efficient Blue Emission.** Nano Lett 18, 6076–6083 (2018)
- [14] SHAMSI, J. *et al.* **Metal halide perovskite nanocrystals: synthesis, post-synthesis modifications, and their optical properties.** Chemical Reviews, v. 119, n. 5, p. 3296–3348, 13 mar. (2019).