

Estudos das propriedades optoeletrônicas de nanocristais multifacetados de Perovskitas de Brometo de Césio e Chumbo sob diferentes regimes de confinamento quântico

Palavras-Chave: Nanomateriais, Perovskita, Espectroscopia Ultrarrápida

Autores(as):

ARTUR ENRICO FERNANDES CONSULIN ZANOTTO, DEQ- IFGW

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

INTRODUÇÃO:

Desde sua recente descoberta, nanomateriais de Perovskita têm mostrado grande interesse à comunidade científica por conta de suas propriedades extraordinárias, como: linhas de emissão muito estreitas, alto rendimento quântico de fotoluminescência (até 90%), possibilidade ópticas ajustáveis em torno da região do espectro visível eletromagnético e facilidade de sintetização [1].

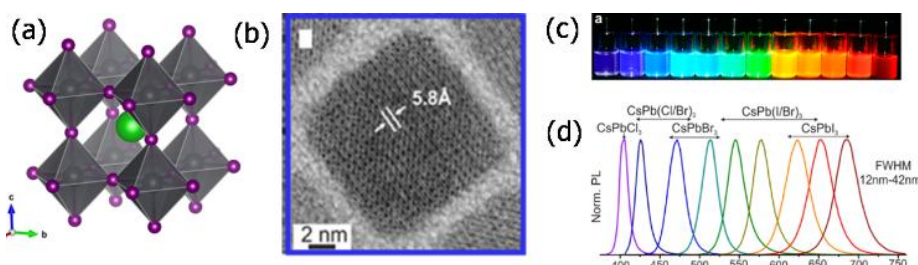


Figura 1. (a) Estrutura cristalina apresentada por perovskitas de composição CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (Cinza = Pb^{2+} , Roxo = X^- , Verde = Cs^+). (b) Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão para nanocristais de CsPbBr_3 . (c) Dispersões coloidais de nanocristais de CsPbX_3 sob iluminação por lâmpada UV ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$). (d) Espectros de fotoluminescência de nanocristais de CsPbX_3 de diferentes composições químicas.

No método desenvolvido por Akkerman et al., é possível obter nanocristais com formato esférico, vistos nas figuras 2.(a) e 2.(b), com seus diâmetros no intervalo de 3.1 até 12 nm, sendo caracterizados como regime de confinamento quântico forte. Por sua vez, no método de síntese criado por Bera et al., é possível obter nanocristais cuboctaédricos truncados (figuras 2.(c) e 2.(d)), os quais têm seus diâmetros contidos na ordem de 40 nm, sendo considerados nanocristais de confinamento quântico fraco. Por conta da precisão atual no controle dos tamanhos nos dois métodos, estes nanocristais podem ser objeto de estudo da relação entre propriedades optoeletrônicas e regime de confinamento quântico nas moléculas de CsPbBr_3 .

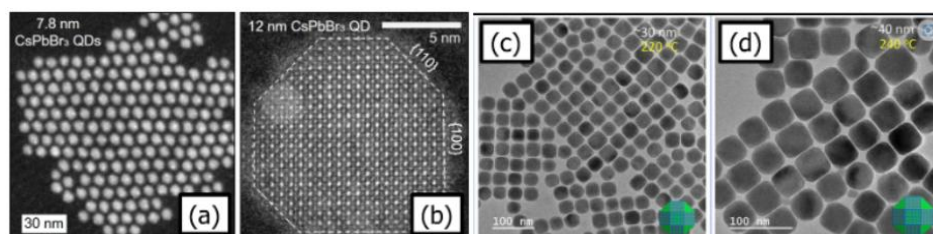


Figura 2. (a-b) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para nanocristais de CsPbBr_3 obtidas pelo método de Akkerman et al. Adaptado da referência [2] (c-d) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para nanocristais de CsPbBr_3 obtidas pelo método de Bera et al. Adaptado da referência [3].

METODOLOGIA:

1- Síntese de nanocristais de $CsPbBr_3$ esféricos.

1.1 – Solução estoque Cs-DBSA 0,02 M. 0,3 mmol Cs_2CO_3 , 1 mL de ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e 2 mL de n-octano serão acondicionados em um frasco de 50 mL, e mantidos sob aquecimento a 120 °C até a solubilização do componente sólido. A solução resultante será diluída com 27 mL de hexano anidro.

1.2 – Solução estoque $PbBr_2$ -TOPO 0,04 M. 1 mmol $PbBr_2$, 5 mmol de óxido de trioctilfosfina (TOPO) e 5 mL de n-octano serão acondicionados em um frasco de 50 mL, e mantidos sob aquecimento a 120 °C até a solubilização dos componentes sólidos. A solução resultante será diluída com 20 mL de hexano anidro.

1.3 – Solução estoque TOPO 0,2 M. 4 mmol óxido de trioctilfosfina (TOPO) e 20 mL de hexano serão acondicionados em um frasco de 50 mL, e mantidos sob agitação até a solubilização do componente sólido.

1.4 – Síntese dos quantum dots de $CsPbBr_3$. As soluções estoque de $PbBr_2$ -TOPO e TOPO serão acondicionadas em um frasco de 10 mL, juntamente com um volume de hexano anidro. Um volume da solução estoque de Cs-DBSA será adicionada sob agitação constante. Os volumes das soluções serão variados para o ajuste do tamanho dos nanocristais de $CsPbBr_3$ obtidos ao final de 30 minutos de reação.

2 – Síntese de nanocristais de $CsPbBr_3$ cuboctaédricos truncados.

2.1 – Solução estoque de Cs-oleato 0,12 M. 1,2 mmol Cs_2CO_3 , 2 mL de ácido oléico (OA) e 18 mL de 1-octadeceno (ODE) serão acondicionados em um frasco redondo de 50 mL, e mantidos sob vácuo e aquecimento a 120 °C por 1 hora. Em seguida, a solução foi mantida sob atmosfera inerte e mantida a 150 °C até a solubilização do componente sólido.

2.2 – Síntese dos nanocristais de $CsPbBr_3$ cuboctaédricos truncados.

0,2 mmol de PbO (44,6 mg), 0,6 mmol de 2-bromoacetofenona (119,4 mg), 1 mL de ácido oléico (AO) e 5 mL de 1-octadeceno (ODE) serão acondicionados em um frasco de fundo redondo de 25 mL e mantidos a 120 °C por 1 h sob fluxo de N_2 . Em seguida, a temperatura será elevada até 220°C e serão injetados 0,5 mL de oleilamina (OLA). O sistema será mantido sob aquecimento por 15 minutos até a formação de uma solução amarelada. Depois disso, 0,5 mL de Cs-oleato 0,12M serão injetados à diferentes temperaturas e mantido sob aquecimento por um período de 30 a 60 minutos. As amostras serão purificadas através de duas etapas. Primeiramente, a solução bruta será centrifugada a 6.000 rpm por 10 min. Após centrifugação, a solução sobrenadante será descartada e o precipitado será redisperso em hexano. Em seguida, será adicionada acetato de metila à solução dispersa (hexano:acetato de metila = 4:1 vol) e novamente centrifugada a 6000 rpm durante 2 min. Ao final, os nanocristais precipitados serão redispersos em hexano anidro.

2.3 – Estudos das propriedades optoeletrônicas e estruturais de nanocristais de $CsPbBr_3$.

As propriedades ópticas lineares dos nanocristais de $CsX/CsPbX_3$ serão investigadas usando espectroscopias de absorção e de fotoluminescência (no estado estacionário), bem como a utilização de espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo (Time-correlated single photon counting, TCSPC).

A medição realizada nos nanocristais foi a espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo (TCSPC) para medir a vida média de decaimento multi-exciton, via trion negativo (elétron-elétron-buraco) e biexciton (2 pares elétron-buraco), relacionando-as com seu diâmetro. O diâmetro para as amostras cuboctaédricas truncadas variam de acordo com sua temperatura de síntese (160°C – 220°C), enquanto para as amostras esféricas, seu diâmetro varia de acordo com a sua concentração em meio solvente na hora da síntese (40 μL – 320 μL).

O TCSPC tem como princípio de funcionamento o registro do tempo entre um pulso de excitação e a emissão de um fóton da amostra através de sinais eletrônicos criados por esses pulsos, podendo ser entendido como um cronômetro que mede o tempo de chegada dos fótons emitidos por fotoluminescência. Com ele, é possível criar um histograma de fótons incidentes para cada unidade de tempo, sendo possível visualizar os diferentes regimes de decaimento.

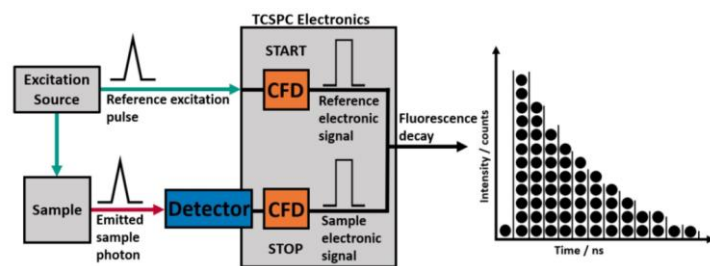
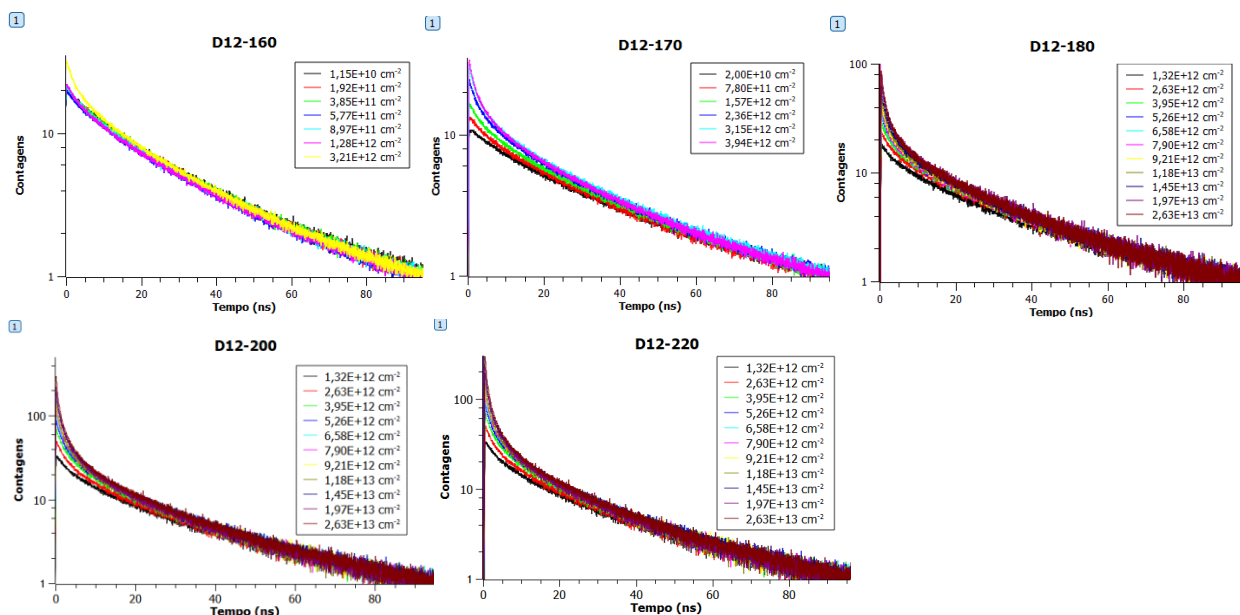


Figura 3. Princípio de funcionamento do TCSPC [4].

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

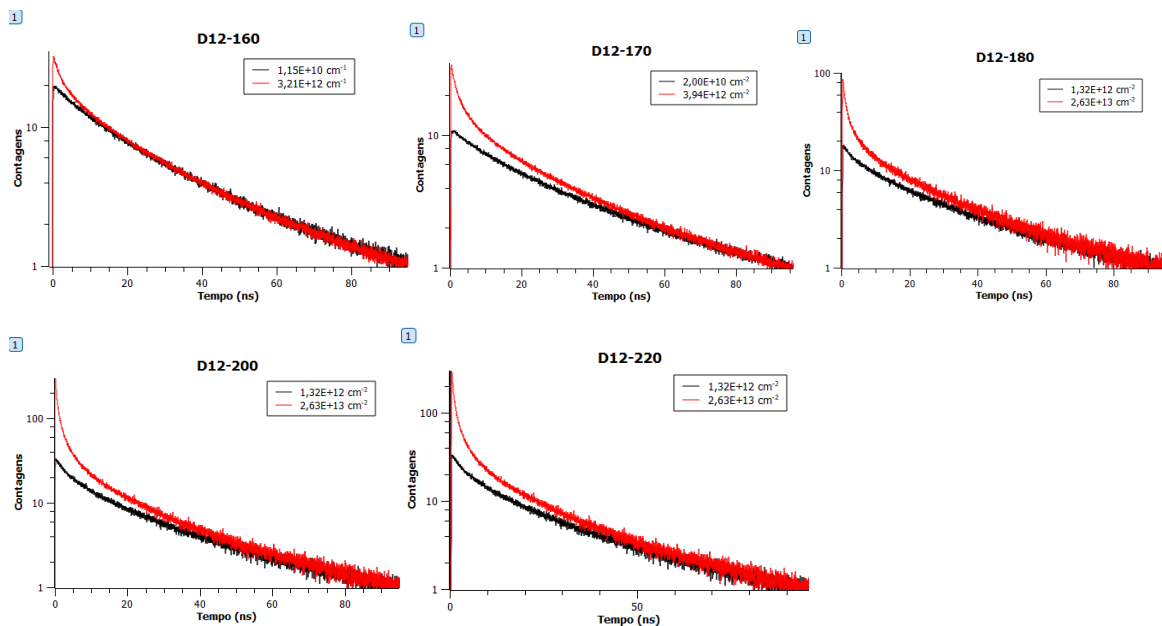
1. Cristais Cuboctaédricos:

Inicialmente, foram observados os regimes de decaimento dos nanocristais de Perovskita multifacetados de $CsPbBr_3$, aumentando a fluência de fótons do laser gradualmente, para diferentes temperaturas de sintetização, variando de 160 – 220 °C:



Figuras 4-8: Histograma de decaimento de amostras de Perovskita multifacetadas de $CsPbBr_3$ para temperaturas de sintetização de 160, 170, 180, 200 e 220 °C, respectivamente.

Em seguida, foi realizado uma comparação entre as maiores e menores fluências de cada amostra, destacando a presença do regime de decaimento multi-exciton nas maiores fluências:

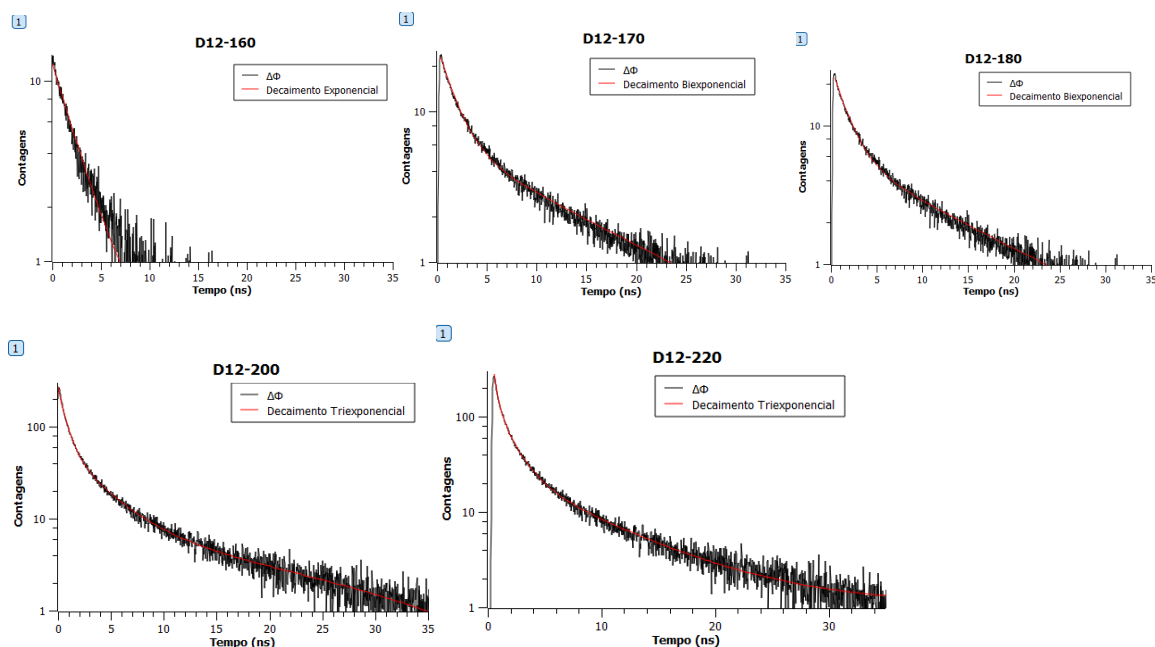


Figuras 9-13: Histograma comparativo entre incidência de laser de maior e menor fluência em amostras de Perovskita multifacetadas de CsPbBr_3 para temperaturas de sintetização de 160, 170, 180, 200 e 220 °C, respectivamente.

Por fim, para que fosse possível visualizar a componente multi-éxciton das amostras isoladamente, foram subtraídas as curvas de menor das de maior fluência, obtendo apenas o regime de decaimento inicial que, por sua vez, foi ajustado pelo seguinte decaimento biexponencial:

$$y(x) = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{\tau_1}\right) + A_2 \cdot \exp\left(\frac{-x}{\tau_2}\right)$$

Onde τ_1 e τ_2 são os tempos de vida média de decaimento via tríon negativo e via biéxciton.



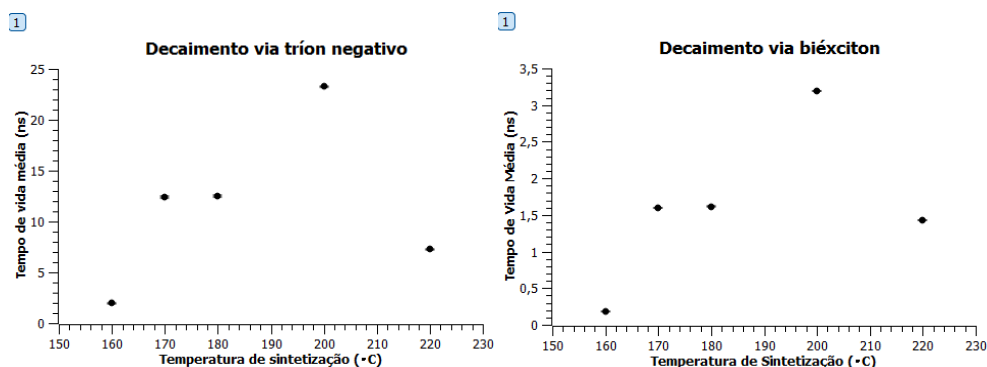
Figuras 14-18: Histograma de diferença de fluências das amostras de Perovskita multifacetadas de CsPbBr_3 para temperaturas de sintetização de 160, 170, 180, 200 e 220 °C, respectivamente.

Realizando os ajustes exponenciais mencionados anteriormente (com exceção da primeira amostra, em que o decaimento via biéxciton é mais rápido que a resolução temporal da máquina), obtêm-se os seguintes valores de tempo de vida média:

	$\tau_{Trion\ negativo} (ns)$	$\tau_{Biéxciton} (ns)$
D12-160	$2,39 \pm 0,02$	$< 0,18$
D12-170	$12,40 \pm 0,08$	$1,599 \pm 0,004$
D12-180	$12,48 \pm 0,08$	$1,615 \pm 0,004$
D12-200	$23,27 \pm 0,06$	$3,191 \pm 0,003$
D12-220	$7,28 \pm 0,03$	$1,424 \pm 0,002$

Tabela 1: Tempos de decaimento via trión negativo e via biéxciton para todas as amostras.

Por fim, é possível criar um gráfico para cada regime de decaimento:



Figuras 20 e 21: Relação entre tempos de vida média de decaimentos via trión negativo e via biéxciton e suas temperaturas de sintetização, respectivamente.

CONCLUSÕES:

Até o momento, não foi possível observar alguma relação clara entre as temperaturas de sintetização das amostras de nanocristais de Perovskita multifacetados de $CsPbBr_3$ e o tempo de vida média de sua componente multi-éxciton de decaimento. Entretanto, pode-se visualizar que a partir de 220 °C há uma queda considerável em ambos os tempos de vida média, tal comportamento não era esperado mas provavelmente foi causado pelas dinâmicas de armadilhas geradas pelos defeitos na amostra. Além disso, as mesmas medições estão sendo feitas com mais amostras esferoidais, entretanto, por conta da falta de espaço e a necessidade de pequenos ajustes finais, foram deixados de fora deste resumo, mas estarão presentes no relatório final.

BIBLIOGRAFIA

1. Bonato, L. et al. Nanocristais de perovskitas de haletos de chumbo e cério: síntese, caracterização e estudos das propriedades fotofísicas, (2021).
2. Akkerman, Q. et al. Controlling the nucleation and growth kinetics of lead halide perovskite quantum dots. Science 2022, 377, 1406–1412;
3. Bera, S. et al. α -Halo Ketone for Polyhedral Perovskite Nanocrystals: Evolutions, Shape Conversions, Ligand Chemistry, and Self-Assembly. J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 49, 20865–20874.
4. W. (Wolfgang) Becker, *Advanced time-correlated single photon counting techniques*, Springer, 2005.