

RELATÓRIO FINAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
F 590

**Propriedades ópticas em
Nanomateriais de Perovskita**

Aluna: Jaqueline de Oliveira Rocha

RA: 170290 e-mail:j170290 at dac.unicamp.br

Orientador: Prof. Dr. Lázaro Aurélio Padilha Junior

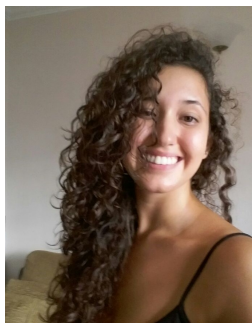
e-mail:padilha at ifi.unicamp.br

Coordenador da Disciplina: José Joaquín Lunazzi

INICIAÇÃO CIENTÍFICA
DEPARTAMENTO DE ELETRÔNICA QUÂNTICA
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Resumo

Neste projeto de Iniciação Científica buscamos investigar a dinâmica de *quantum dots* de filmes de perovskita ($CsPbBr_3$). Para isso, avaliamos o comportamento do nanomaterial ao ser excitado por laser de diversas potências e $\lambda = 400\text{nm}$ e $\lambda = 500\text{nm}$ utilizando o experimento de contagem de fótons isolados com correlação temporal (TCSPC). Também investigamos a formação de multiéxcitons analisando o espectro de emissão dos *quantum dots* e a fotoluminescência para diferentes comprimentos de onda emitidos pelo nanomaterial.



(a) Jaqueline Rocha



(b) Lázaro Padilha

Sumário

1	Objetivos	3
2	Estudos Realizados	3
2.1	Estudo sobre Efeito Auger	3
2.2	Distribuição de Poisson	4
3	Amostras utilizadas	5
4	Metodologia	6
4.1	TCSPC	6
4.2	Dependência do Tempo de Vida com a Potência	7
5	Resultados e Análise de Dados	8
6	Conclusões	16
7	Opinião do Orientador	17

1 Objetivos

Neste projeto buscamos compreender a dinâmica de formação de éxcitons e multiéxcitons em nanomateriais de perovskita. Além disso, buscamos estudar fenômenos ópticos nos pontos quânticos de perovskita, que se apresentam como um material promissor para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos devido às suas excelentes propriedades de condução eletrônica.

2 Estudos Realizados

2.1 Estudo sobre Efeito Auger

Na primeira metade desse projeto, estudamos a recombinação Auger, proveniente da forte interação Coulombiana entre elétrons e buracos. Ao serem gerados dois éxcitons em um *quantum dot*, devido à recombinação Auger um éxciton se aniquila e sua energia é absorvida pelo elétron do segundo éxciton. Ao absorver essa energia, esse elétron salta para um nível de maior energia na banda de valência e então decai rapidamente. Essa dinâmica pode ser observada na representação da Figura 1.

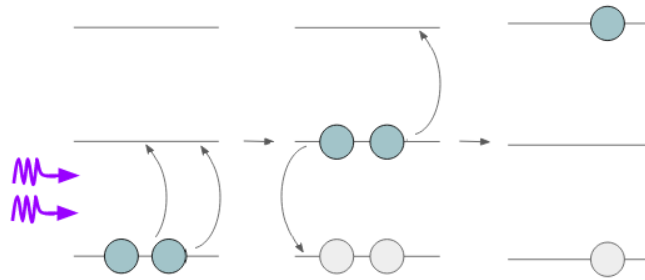


Figura 1: Esquema ilustrativo da Recombinação Auger. Dois fótons excitam a amostra resultando em dois éxcitons (dois pares elétron buraco). Devido às interações entre os dois éxcitons, um elétron absorve a energia de um éxciton, que se aniquila, saltando para um nível mais alto na camada de valência.

De forma similar, o mesmo processo Auger pode ocorrer envolvendo um elétron e dois buracos.

2.2 Distribuição de Poisson

Temos que, para uma certa média de fótons absorvidos, $\langle N \rangle$, $P(N)$ é a probabilidade de um único *quantum dot* absorver N fótons e que $\langle N \rangle$ pode ser alterada variando a potência do laser. Analisando o comportamento do *quantum dot* utilizando estatística de Poisson temos:

$$P(X = N) = \frac{\langle N \rangle^N e^{-\langle N \rangle}}{N!} \quad (1)$$

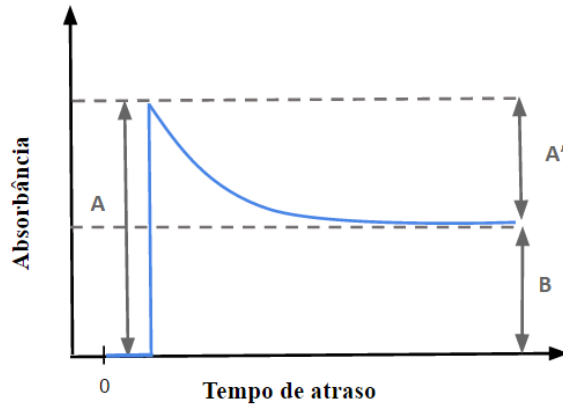


Figura 2: Esboço da curva de variação absorbância de um *quantum dot*

Analisando a curva de absorbância pelo tempo ilustrada na Figura 2, temos que a altura do pico de absorbância do *quantum dot* (A) está relacionada ao decaimento rápido e é proporcional ao número de elétrons excitados, enquanto que a altura B está relacionada ao decaimento lento (quando temos um único éxciton). Calculando a relação entre as alturas obtidas, obtemos a seguinte relação:

$$\frac{A}{B} = \frac{2(1 - e^{-\langle N \rangle}) + e^{-\langle N \rangle} \langle N \rangle}{1 - e^{-\langle N \rangle}} \quad (2)$$

Ou seja, observamos que para uma baixa absorção de fótons pelo *quantum dot*, conseqüentemente para baixos valores de potência de excitação, não há um pico de absorbância pois a potência não é alta o suficiente para gerar 2 éxcitons. Já para potências maiores, há uma maior chance da formação de biéxcitons, resultando em um crescimento da absorbância.

3 Amostras utilizadas

As amostras utilizadas foram três filmes finos de nanomateriais de Perovskita ($CsPbBr_3$) depositados em quartzo. A diferença entre os filmes é o ligante utilizado para evitar aglomeração e ainda assim facilitar o transporte de cargas, sendo TPPO nanomateriais com óxido de trifenilfosfina, TOPO nanomateriais com óxido de triocetilfosfina e Foh nanomateriais iguais ao TPPO, mas com uma mudança na estrutura para facilitar o transporte de cargas. Os nanomateriais utilizados não são esféricos, mas sim em formato de discos, ou seja, são muito menores em uma dimensão que nas demais. Fotos dos filmes de perovskita estão na Figura 3. Os filmes apresentam um pico de emissão em aproximadamente 515nm.

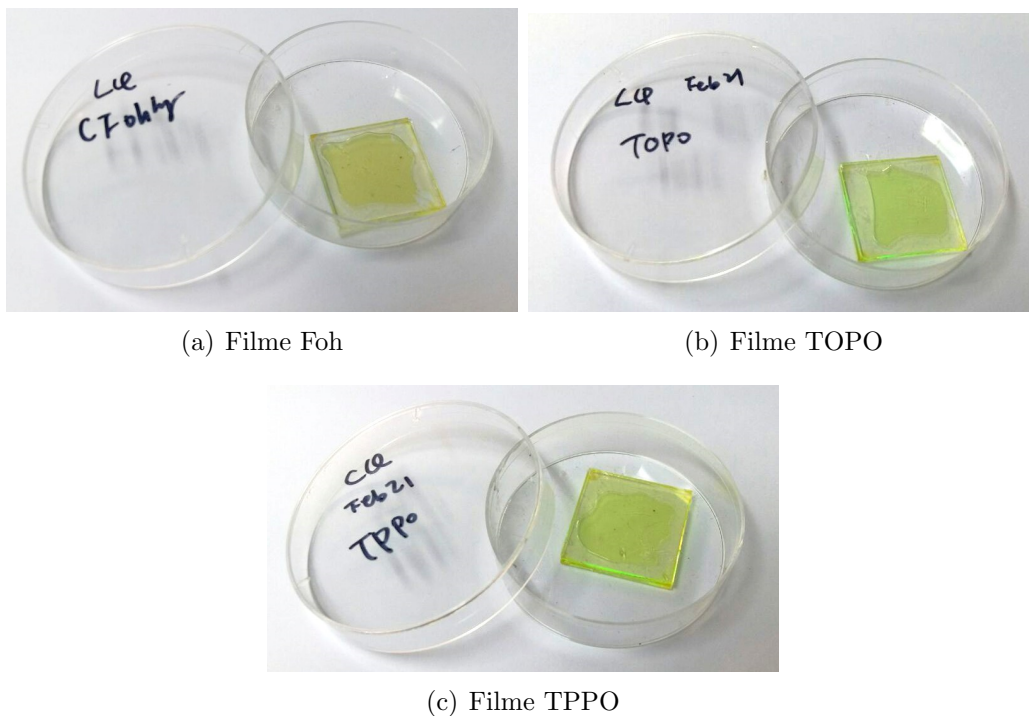


Figura 3: Fotos dos filmes de Perovskita utilizados: Foh, TOPO, TPPO. A diferença entre os três filmes utilizados são os surfactantes de cada um.

4 Metodologia

4.1 TCSPC

Para esse projeto, utilizamos o experimento de contagem de fótons isolados com correlação temporal, TCSPC (*Time Correlated Single Photon Counting*), que nos permite obter a quantidade de fótons emitidos pela amostra excitada. A montagem experimental utilizada está ilustrada de forma simplificada na Figura 1. Utilizamos um laser de fibra com base em Itérbio amplificado para excitar a amostra enquanto os fótons emitidos por ela foram coletados pelo detector, conforme descrito na Figura 4. O número de fótons coletados, assim como a intensidade de fotoluminescência dependem do número de éxcitons gerados pela amostra ao ser excitada.

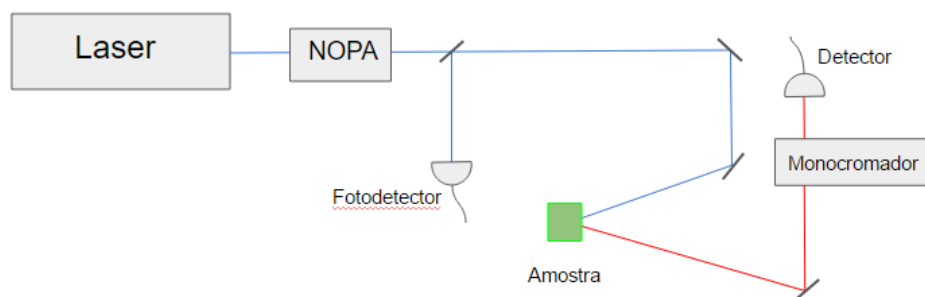


Figura 4: Esquema simplificado da montagem utilizada no experimento TCSPC

Antes de excitar a amostra, o pulso de bombeio do laser é separado por um divisor de feixe, de onde a menor fração do feixe é direcionada para um fotodetector, que nos dá um valor de referência para avaliar a diferença de tempo entre o pulso de bombeio e a fotoluminescência da amostra. Já a maior fração do feixe segue do separador de feixes para excitar a amostra utilizada. Ao ser excitada, são criados éxcitons na amostra liberando fótons a serem coletados no detector após passarem por uma série de filtros e lentes. Antes de chegarem ao detector, os fótons emitidos pela amostra ainda passam por um monocromador, que possui uma rede de difração que abre o espectro emitido da amostra nos permitindo escolher uma faixa estreita de comprimentos de onda.

Selecionando diferentes comprimentos de onda, o que é feito alterando a posição da grade de difração, foi possível observar a evolução temporal do tempo de vida da amostra para diferentes comprimentos de onda. Variamos para esse experimento

de 480nm a 570nm de 2 em 2nm. Sendo assim, foi possível analisar a evolução do espectro de emissão da amostra no tempo para diversos comprimentos de onda.

O sistema utilizado para as medidas contém ainda um NOPA (*Noncolinear optical parametric amplifier*), que nos permite gerar pulsos da ordem de 50 femtossegundos além de nos permitir selecionar comprimentos de onda de toda a faixa do visível e o infravermelho próximo, cobrindo todo o espectro necessário para estudar um *quantum dot* de perovskita.

Medimos a fotoluminescência da amostra a partir de 3 potências de excitação diferentes para cada amostra, além de exercitarmos algumas das amostras com 400 e 450nm, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1: Configuração experimental para cada amostra para o experimento TCSPC, onde λ é o comprimento de onda do laser e as potências P_1 , P_2 e P_3 são as potências do laser utilizadas.

Amostra	λ (nm)	Potência P_1 μW	Potência P_2 μW	Potência P_3 μW
Foh	400	13	180	720
	450	15	220	770
TOPO	400	15	200	700
	450	15	220	710
TPPO	450	13	220	720

4.2 Dependência do Tempo de Vida com a Potência

Para analisar a dependência do tempo de vida com a potência de excitação da amostra, coletamos dados com tempo de duração de 10 minutos para cada potência na mesma configuração experimental da Figura 4. Para cada amostra variamos as potências resultando 9 potências diferentes para 400 nm, como disposto na Tabela 2.

Tabela 2: Configuração experimental para cada amostra para verificar a dependência do tempo de vida com a potência. As 9 potências utilizadas (P) estão em μW .

Amostra	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	P_7	P_8	P_9
Foh	18	36	76	200	437	870	1600	3300	6840
TPPO	18	37	72	208	445	900	1720	3550	7280
TOPO	17	35	78	210	426	850	1570	3310	6890

5 Resultados e Análise de Dados

Do experimento TCSPC, obtivemos os resultados representados nas Figuras 3 e 4 para a amostra Foh:

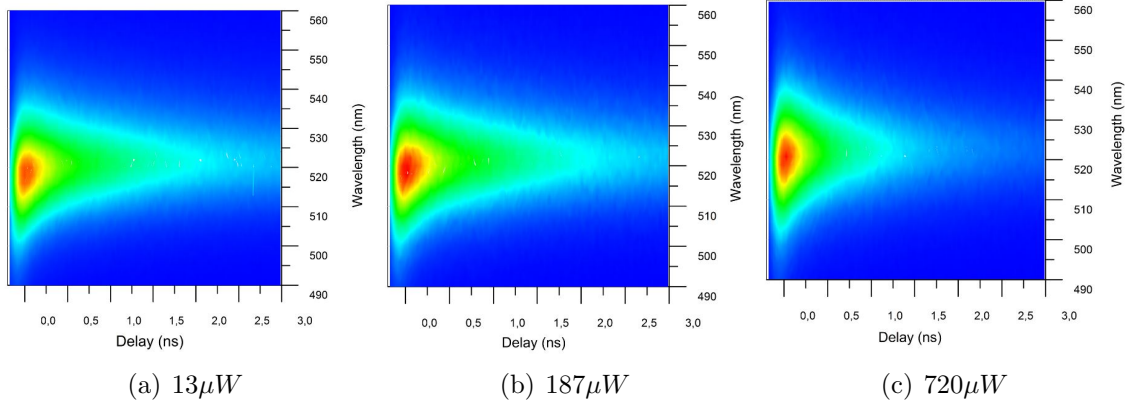


Figura 5: Fotoluminescência resolvida no tempo com excitação de $\lambda = 400\text{nm}$ e respectiva potência para a amostra Foh.

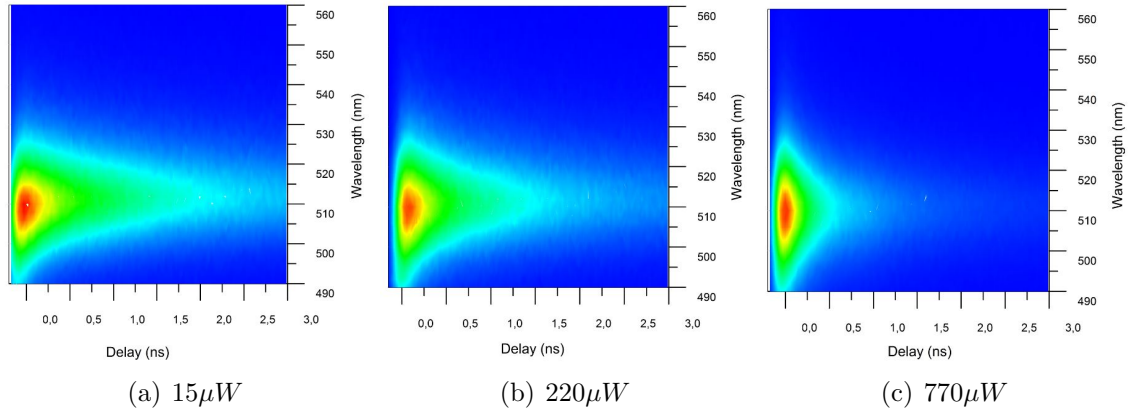


Figura 6: Fotoluminescência resolvida no tempo com excitação de $\lambda = 450\text{nm}$ e respectiva potência para a amostra Foh.

Analisando os dados das figuras 5 e 6, podemos notar uma pequena variação na dinâmica para excitação com 400nm e 450nm. Essa mesma variação foi observada para a amostra TOPO.

Estudando a estrutura de energias do *quantum dot* na Figura 7, podemos concluir que essa pequena diferença no tempo de vida entre os dois comprimentos de onda

de excitação - 400nm e 450nm - provavelmente se deve à ionização do *quantum dot*, que se torna mais evidente para excitação em maiores energias. Como sabemos, a energia do fóton é diretamente proporcional à frequência, ou seja, indiretamente proporcional ao comprimento de onda. Sendo assim, ao excitarmos a amostra com um comprimento de onda maior, a energia de excitação da amostra é menor, mas abaixo do limiar de ionização, diminuindo a possibilidade dos elétrons excitados sofrerem um processo de tunelamento e escaparem do *quantum dot* para estados de superfície. Sendo assim, o *quantum dot* deixa de ser neutro e passa a contar com um buraco pré-existente na banda de valência. Assim, ao excitarmos novamente a amostra, há a formação de um trión (2 buracos e 1 elétron ou 2 elétrons e buraco), e não de multiéxcitons, o que pretendíamos estudar.

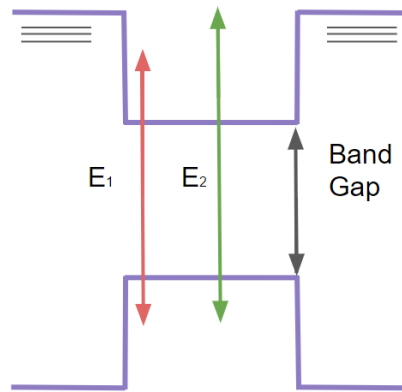


Figura 7: Estrutura energética do *quantum dot* e diferenças de excitação para diferentes energias. Vemos que um elétron excitado com a energia maior (E_2) o tem mais chances de escapar para um estado de superfície que um elétron excitado com uma energia menor E_1 .

A Figura 8 nos mostra uma comparação entre o tempo de vida da amostra Foh para excitação em 400nm e em 450nm (a emissão é medida em 516nm, uma faixa próxima ao pico de emissão da amostra). Podemos notar que há uma diferença muito pequena na dinâmica do tempo de vida para os dois comprimentos de onda de excitação utilizados. Todavia, notamos que para 400nm o decaimento é mais rápido do que para excitação em 450nm, indicando que o fóton de mais alta energia resulta em uma maior probabilidade de foto-ionização do nanomaterial.

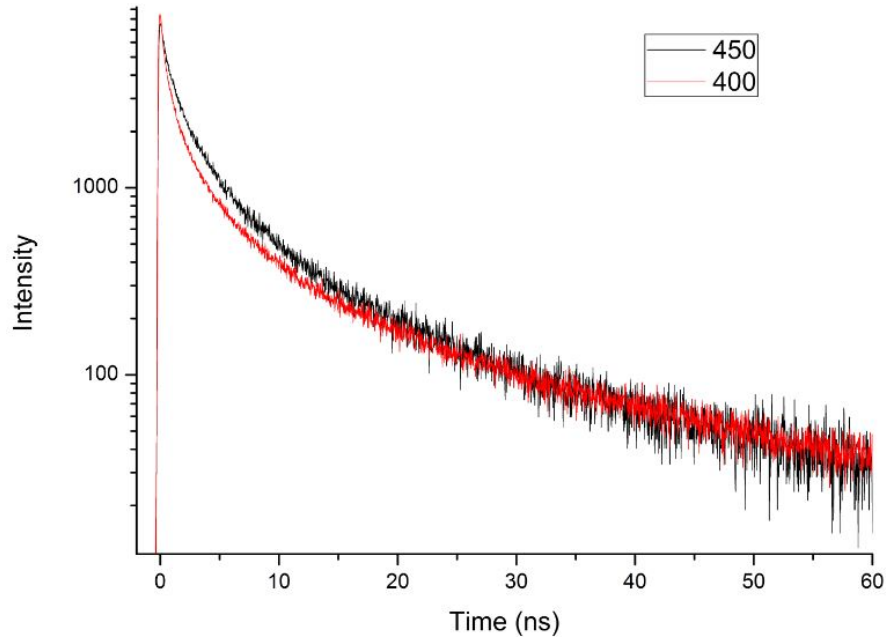


Figura 8: Relação entre a excitação em 400nm e em 450nm para a amostra Foh em 516nm.

Podemos também comparar a fotoluminescência para as três potências de excitação da amostra observando a Figura 9.

Para analisar comparativamente a dinâmica para diferentes potências, subtraímos a menor potência ($15\mu\text{W}$) das outras duas ($220\mu\text{W}$ e $770\mu\text{W}$), pois com $15\mu\text{W}$ há menos éxcitons criados, como pudemos avaliar pela estatística de Poisson, e estamos interessados em observar a dinâmica de multi éxcitons. Podemos notar que acima de 20ns a dinâmica é a mesma para as três potências e também obtemos que o tempo de vida diminui ao aumentarmos a potência do laser. Ao subtrairmos a fotoluminescência de menor potência das outras duas, obtivemos o gráfico representado na Figura 10.

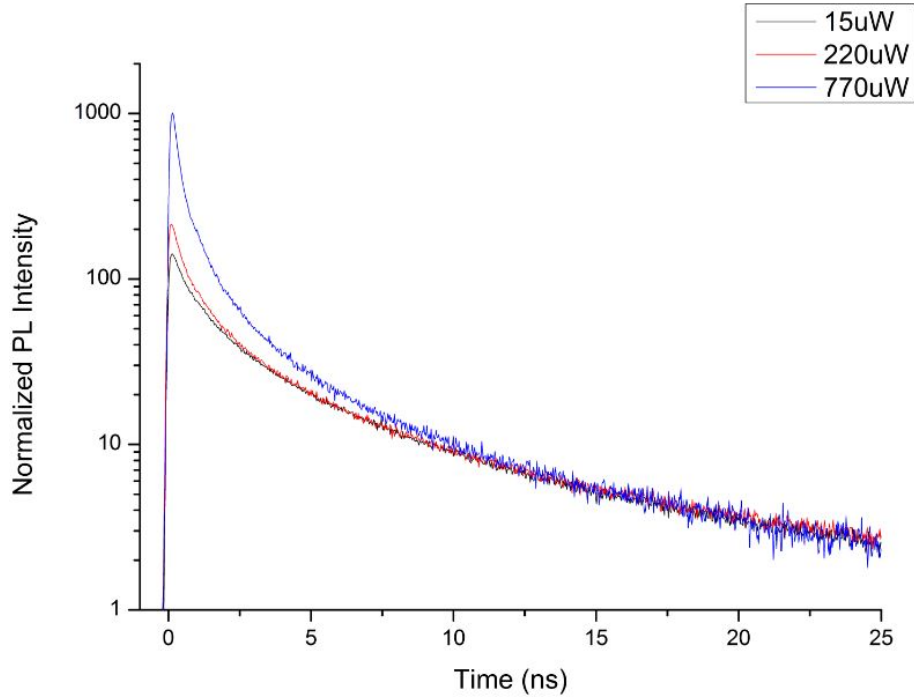


Figura 9: Gráfico comparativo das intensidades de fotoluminescência (*PL Intensity*) da amostra Foh para as três potências de excitação com comprimento de onda de 450nm: 15µW, 220µW e 770µW.

Analisando a Figura 10, vemos que as curvas obtidas se assemelham a duas exponenciais, sendo que cada exponencial representa um fenômeno físico. Ou seja, há dois tempos de vida envolvidos.

Fazendo o melhor ajuste das duas exponenciais da Figura 10, obtivemos duas curvas praticamente iguais. Para a curva com excitação de 770µW obtivemos os tempos: $t_1 = 0,23026$ e $t_2 = 0,92586$. Já para a curva com excitação de 220µW obtivemos os tempos: $t_1 = 0,19115$ e $t_2 = 1,05579$. Ou seja, ao excitar a amostra estamos criando estados de armadilha e formando tríons, o que resulta em um tempo de vida mais longo. Já a rápida queda de intensidade provavelmente se deve ao fato de estarmos retirando elétrons da amostra.

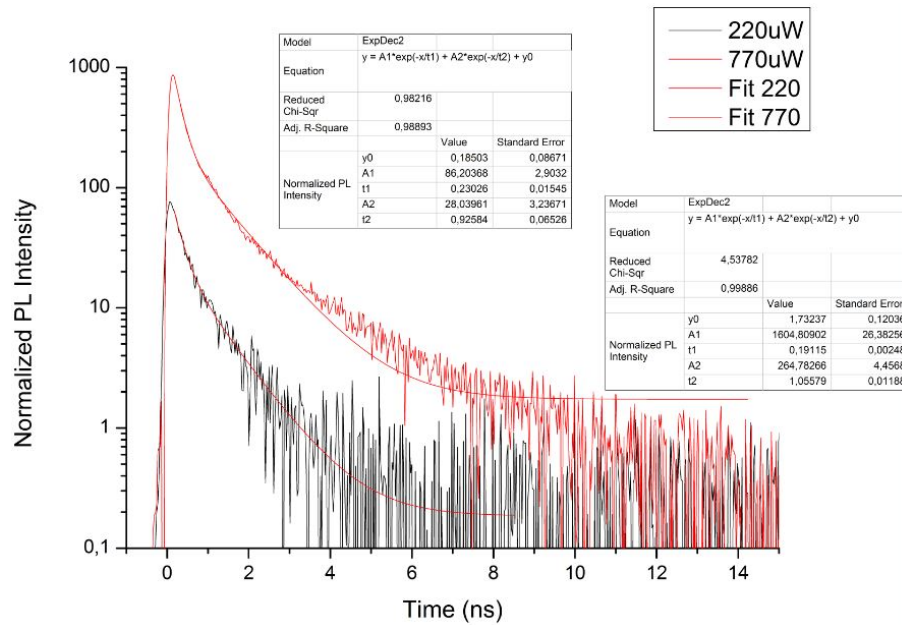


Figura 10: Intensidade de fotoluminescência da amostra Foh para 220µW e 770µW para análise de múltiplexcitons.

Analisando a Figura 11 observamos que conforme o tempo passa, o espectro de emissão da amostra desvia para o vermelho. Esse comportamento, no entanto, não aparenta ser eletrônico, mas sim uma possível degradação da amostra. Essa degradação provavelmente se deve ao fato de termos utilizados filmes de nanomateriais em vez de nanomateriais dissolvidos. No caso da utilização de filmes de nanomateriais, o laser incide em apenas um ponto da amostra durante toda a duração do experimento, ou seja, os mesmos *quantum dots* são excitados o tempo todo, facilitando a degradação. Já no caso de nanomateriais dissolvidos, os *quantum dots* têm uma rotatividade que possibilita que o laser não incida apenas no mesmo *quantum dots* durante todo o experimento.

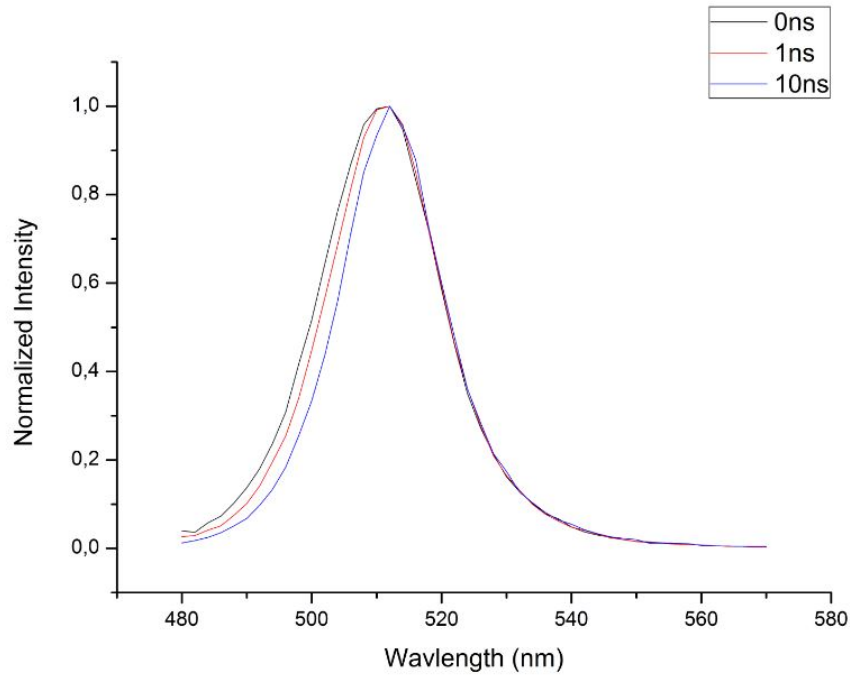


Figura 11: Espectro de emissão normalizado da amostra TOPO para excitação com $220\mu\text{W}$ e 450nm para diferentes tempos - 0, 1 e 10ns.

Esse desvio também pôde ser observado para as outras amostras, mas em intensidades diferentes, o que nos indica que as amostras estão degradando de forma diferente, como ilustrado na Figura 12.

Já comparando o espectro entre as três potências na Figura 13, podemos notar que não há uma variação significativa entre os espectros. No entanto, era esperado que houvesse uma variação, pois para baixa potência temos apenas a produção de um éxciton - par elétron buraco-, já para maiores potências deveríamos observar a formação de dois éxcitons, que ao interagirem entre si causam um aumento ou uma diminuição da energia da banda proibida (*band gap*). Ou conforme aumentamos a potência deveríamos observar um desvio no espectro de emissão da amostra. A não ocorrência desse desvio, como observada na Figura13 é uma indicação de que os elétrons estão escapando do *quantum dot* e a amostra está ionizando.

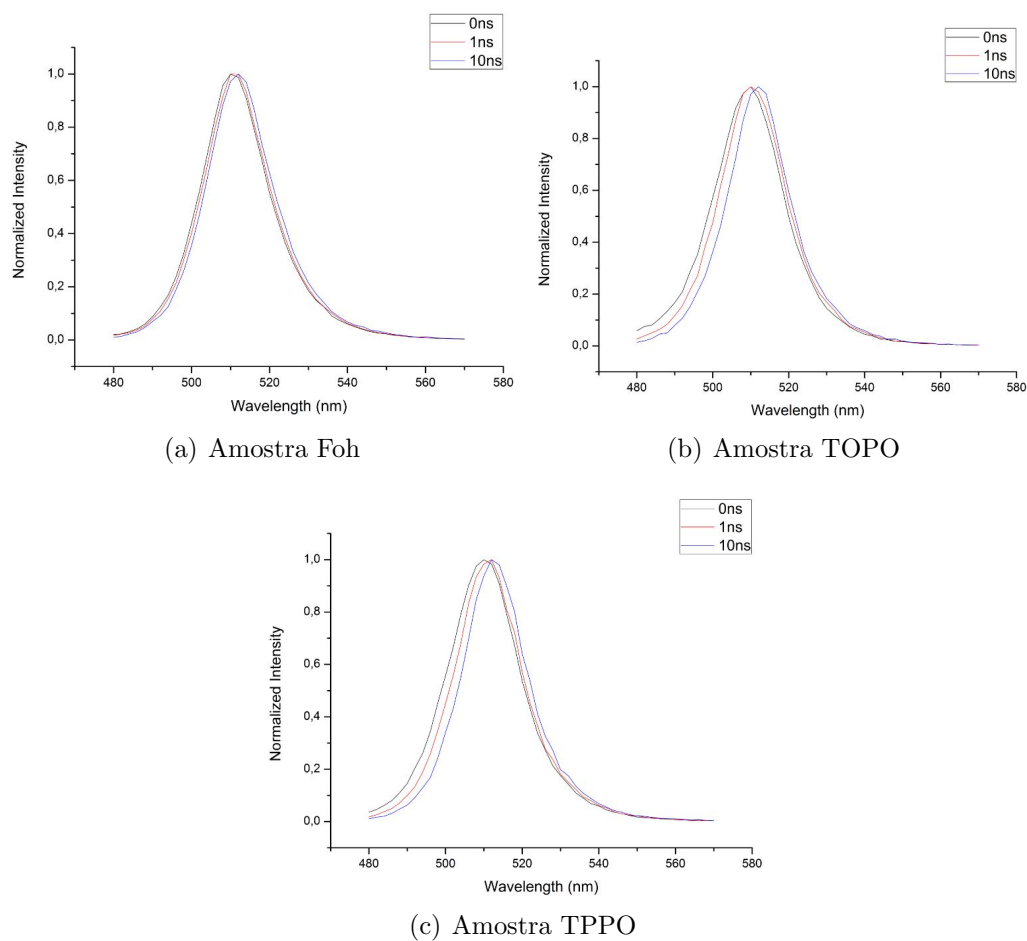


Figura 12: Espectros de emissão para excitação com $15\mu\text{W}$ e 450nm para cada amostra

Analisando mais especificamente a relação entre a fotoluminescência e a potência, realizamos 9 medidas dobrando a potência de excitação a cada uma. Da Figura 12, podemos concluir que há uma diferença nos tempos de decaimento conforme aumentamos a potência de excitação.

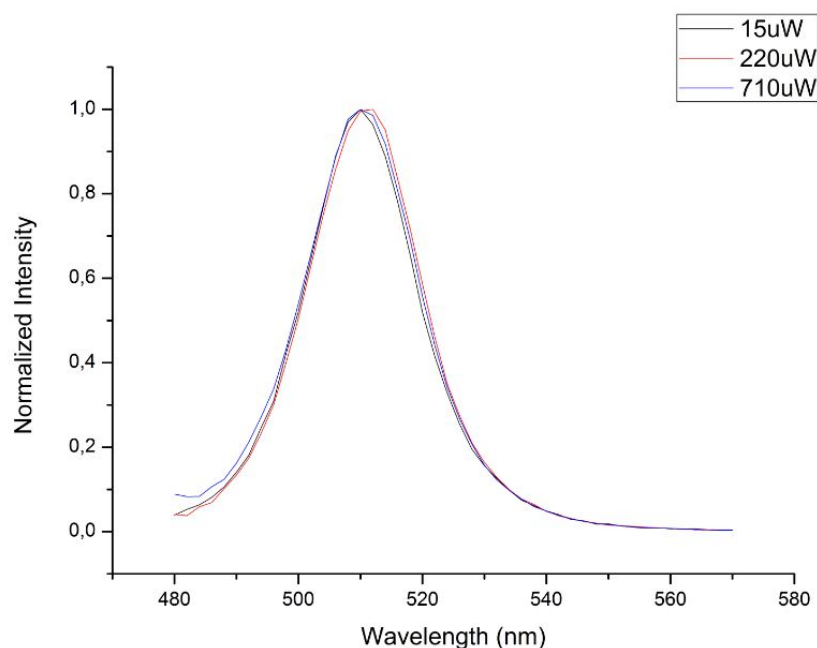
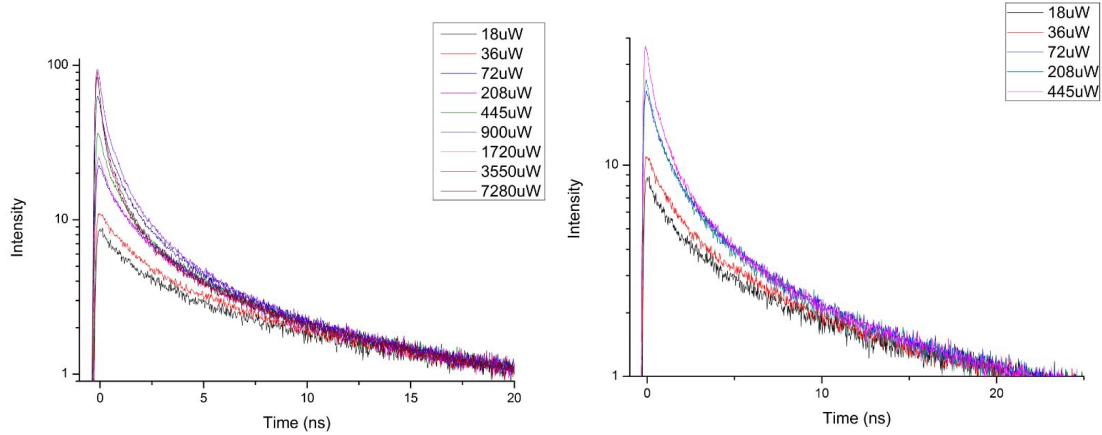


Figura 13: Comparativo entre os espectros de emissão da amostra TOPO excitada com 450nm em 15, 220 e 710 μ W.

Conforme aumentamos a potência, a intensidade cai com maior rapidez até se estabilizar. Além disso, o decaimento rápido é mais curto para maiores valores de potência, enquanto que o decaimento lento é semelhante para todas as potências. Ou seja, há uma dependência da fotoluminescência com a potência, porém essa dependência não é linear. Este comportamento é esperado devido à recombinação pelo decaimento Auger. Todavia, a presença de dois tempos de vida, sendo que o mais lento não parece mudar linearmente com a potência, provavelmente indica que o *quantum dot* está degradando para maiores potências.



(a) *PL Intensity* para 9 potências diferentes (b) Detalhe da intensidade de fotoluminescência para as baixas potências da amostra TPPO.

Figura 14: Intensidade da fotoluminescência da amostra TPPO para diferentes valores de potência. Observa-se que a próximo de $400\mu\text{W}$ há uma mudança de comportamento da fotoluminescência.

6 Conclusões

Nesse projeto analisamos a dinâmica de *quantum dots* de perovskita e pudemos concluir que os filmes de nanomateriais degradam facilmente para maiores potências de excitação.

Sendo assim, concluímos que os nanomateriais dispostos em filmes não são muito adequados para realizar as medidas por TCSPC, pois o laser incide por muito tempo sobre um único ponto quântico, o que causa uma maior degradação da amostra. Seria ideal que os nanomateriais estivessem em solução para que houvesse uma movimentação dos pontos quânticos durante o experimento, resultando em uma rotatividade de *quantum dots* a serem excitados.

Analisando a fotoluminescência dos nanomateriais, obtivemos dois tempos de vida diferentes. No entanto os decaimentos têm o mesmo tempo de vida para 200 e $700\mu\text{W}$. Essa é uma indicação de que, em vez de estarmos criando éxcitons nos *quantum dots*, criamos estados de armadilha que resultaram na formação de trions. Também observamos a formação de trions - ionização da amostra - ao analisar a relação entre a fotoluminescência e diversas potências. Por desconfiarmos da ionização dos filmes de nanomateriais, realizamos medidas em com o laser em um comprimento de onda de 450nm , ou seja, com uma energia menor que deveria reduzir o tunelamento de elétrons para estados de superfície. No entanto, não conse-

guimos observar uma mudança considerável no comportamento da amostra para os dois comportamentos de onda.

Além disso, pudemos observar uma diferença de comportamento entre as amostras estudadas, o que sugere que o surfactante da amostra influencie significativamente em sua dinâmica.

7 Opinião do Orientador

“A Jaqueline vem tendo um desempenho excelente em seu trabalho de IC, tanto no que diz respeito à disciplina quanto fora dela. Ela já fez análises teóricas do problema e também fez medidas no laboratório que permitiram um bom entendimento do que ocorre com esses nanomateriais. Acredito que o desempenho da Jaqueline está acima do esperado para um aluno de graduação.”

Referências

- [1] Castañeda, J. A. *et al.* Efficient Biexciton Interaction in Perovskite Quantum Dots Under Weak and Strong Confinement. *ACS Nano* **3**, doi:10.1021/acsnano.6b03908 (2016)
- [2] Yassitepe, E. *et al.* Amine-Free Synthesis of Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots for Efficient Light-Emitting Diodes *Advanced Functional Materials* n/a-n/a, doi:10.1002/adfm.201604580
- [3] Klimov, V. I. *et al.* Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots. *Science* **290**, 314-317, doi:10.1126/science.290.5490.314 (2000)