

Rezumat raport stiintific
privind implementarea proiectului in Etapa IV
perioada ianuarie – decembrie 2015

Carbon quantum dots: exploring a new concept for next generation optoelectronic devices -
http://www.imt.ro/cqd_opto

CONTRACTOR

Institutul National de Cercetare-Dezvoltare
pentru Microtehnologie
IMT-Bucuresti

UNITATEA CONTRACTANTA

Unitatea Executiva pentru Finantarea
Invatamantului Superior,
a Cercetarii, Dezvoltarii si Inovarii UEFISCDI

Cod proiect: : PNII-ID-PCCE-2011-2-0069

Contract de finantare nr.8/11.06.2012

INSTITUTII PARTENERE ÎN PROIECT:

CO - Institutul National de Cercetare -Dezvoltare pentru Microtehnologie - IMT Bucuresti *Centrul de Nanotehnologie*
P1 - Institutul National de Cercetare -Dezvoltare pentru Microtehnologie - IMT Bucuresti *MIMOMEMS*
P2 - Universitatea Babes-Bolyai *Facultatea de Chimie si Inginerie Chimica*
P3 - Universitatea Babes-Bolyai *Facultatea de Fizica*

Obiectivul proiectului:

Investigarea potentialului nanocristalelor de carbon (CQD – carbon quantum dot, sau simplu CDs – carbon dots) de a fi folosite ca materiale active in dispozitivele optoelectronice, cu precadere diode organice emitatoare de lumina (CQD-LED) si celule solare (CQD-PV). Pentru realizarea si optimizarea acestor dispozitive, proprietatile electronice, optice si de transport ale nanocristalelor de carbon pasivate cu diferiti oligomeri vor fi studiate atat din punct de vedere teoretic cat si experimental.

Rezultate preconizate pentru aceasta etapa:

- Optimizarea dispozitivelor optoelectronice bazate pe CQD (CQD-PV).

Rezultate stiintifice obtinute:

1. Optimizarea procesului de sinteza a CQD cu proprietati specifice aplicatiilor optoelectronice.
2. Optimizarea arhitecturii si functionalitatii dispozitivelor fotovoltaice CQD-PV.
3. Proprietatile electronice si optice ale punctelor cuantice de carbon. Studiul teoretic si numeric.

1. Optimizarea procesului de sinteza a CQD cu proprietati specifice aplicatiilor optoelectronice

Obiectivul acestei activitati a fost de a obtine puncte cuantice de carbon functionalizate cu oligomeri/monomeri care sa permita imbunatatirea proprietatilor de transport, dar care, in acelasi timp, sa prezinte randamente cuantice de fluorescenta ridicate [1]. In acest context, pornind de la nanoparticule de carbon cu dimensiuni mai mici de 50 nm, obtinute prin ablatia grafitului, s-au sintetizat CDs pasivate cu oligomeri/monomeri alifatici si aromatici. Strategia sintetica de formare a noilor materiale a pornit de la oxidarea nanoparticulelor simple de carbon, ceea ce conduce la introducerea de grupari carboxil la suprafata, simultan cu obtinerea celor mai mici particule care au fost ulterior separate si apoi functionalizate cu ligandul de interes. Compusii obtinuti au avut randamente cuantice de fluorescenta de pana la 14% si au fost caracterizati prin metode microscopice si spectroscopice. Proprietatile de fluorescenta ale compusilor sintetizati au fost investigate atit prin masuratori de fluorescenta stationara cit rezolvata temporal.

2. Optimizarea arhitecturii si functionalitatii dispozitivelor fotovoltaice CQD-PV

In cadrul acestei activitati s-a evidentiat raspunsul optoelectric al heterostructurilor hibride bazate pe jonctiunea realizata intre un semiconductor anorganic si un strat organic nanocompozit care consta din puncte cuantice de carbon. Interesul stiintific pentru aceste tipuri de structuri, numite structuri hibride, este determinat de faptul ca acestea pot prezenta efect fotovoltaic, fapt care alaturi de procesele relativ usoare de fabricatie le confera un considerabil potential aplicativ. De asemenea, punctele cuantice de carbon obtinute in acest proiect s-au dovedit a fi o noua alternativa a pigmentilor organici folositi in prezent in celulele solare de tip Grätzel. Pentru a creste absorbtia in domeniul spectral 500 – 600 nm unde absorbtivitatea molară a punctelor cuantice de carbon este mica, punctele cuantice de carbon pasivate cu oligomeri au fost conjugate cu rodamina B [2]. Desi randamentele de conversie a energiei solare obtinute in aceste celule solare nu au atins inca performantele celulelor standard care folosesc in prezent fotosensibilizatori ai complexilor de ruteniu, randamentele cuantice de fluorescenta ridicate si foto-oxidarea scazuta confera acestor materiale potential aplicativ in acest domeniu.

3. Proprietatile electronice si optice ale punctelor cuantice de carbon. Studiul teoretic si numeric

In rapoartele prezentate anterior, prin calcule de TDDFT (Time-Dependent Density Functional Theory) s-a estimat coeficientul de absorbtie al unor puncte cuantice pe baza de carbon functionalizate cu diferite molecule. Calculul energiei cuantei de lumina emise prin fluorescenta se face dupa urmatoarea diagrama de tip Jablonski prezentata in Figura 1 [3]. Energia de absorbtie verticala este data de ecuatie:

$$E^{\text{vert-abs}} = E^{\text{EES}}(R^{\text{GS}}) - E^{\text{GS}}(R^{\text{GS}}),$$

unde E^{EES} este energia starii excitate in geometria data de configuratia R^{GS} de echilibru a starii fundamentale, iar E^{GS} este energia starii fundamentale la echilibru. Energia (de fluorescenta) la care emite sistemul (punctul cuantic sau molecula) este data de

$$E^{\text{vert-fluo}} = E^{\text{EES}}(R^{\text{EES}}) - E^{\text{GS}}(R^{\text{EES}})$$

Aici R^{EES} desemneaza geometria pentru care potentialul adiabatic al starii excitate devine minim.

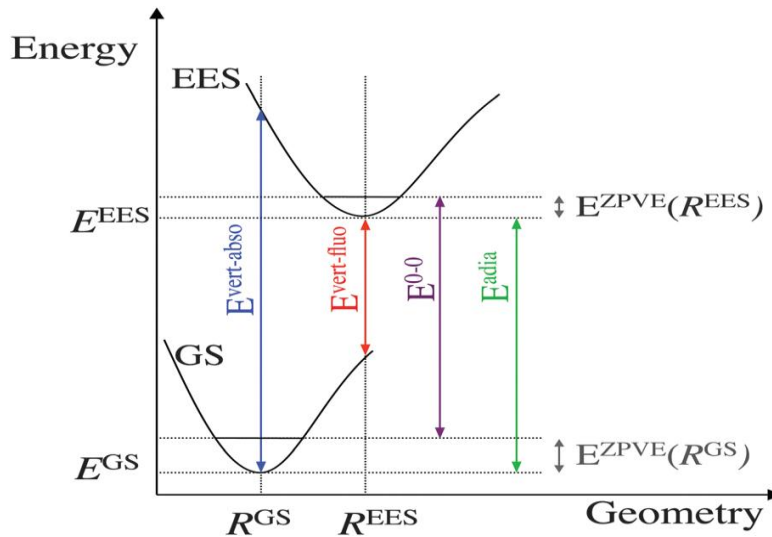


Figura 1. Diagrama de tip Jablonski ce reprezinta doua stari singlet: una ca stare fundamentala, iar cea de a doua ca stare excitata. Sunt reprezentate diferite tipuri de procese fizice care apar la interactia cu lumina: absorbtie (albastru), fluorescenta (rosu), etc. [3]

Prin implementarea numerica numita TDDFTB, care este o varianta semi-empirica a TDDFT, noi am calculat geometriile de echilibru date de R^{GS} si R^{EES} cat si energiile asociate. Aparent, calculele noastre indica faptul ca R^{GS} si R^{EES} sunt extrem de apropiate, iar energiile in cele doua configuratii geometrice nu difera semnificativ.

Cu acest tip de calcule nu s-a putut explica, de pilda, deplasarea spre rosu a fluorescentei cand radiatia de excitatie se deplaseaza de asemenea spre rosu. Oricum aceasta proprietate nu poate fi explicata prin prezumtia ca nivelele de energie ale punctelor cuantice ar fi date de confinarea cuantica pentru ca in cazul confinarii cuantice lungimea de unda a fluorescentei nu ar depinde de lungimea de unda a radiatiei incidente. Mai mult, am calculat si timpii de viata asociati cu primele nivele electronice de energie neocupate. Valorile lor sunt de ordinul sutelor de nanosecunde sau chiar microsecunde, adica sunt cu mai mult de doua ordine de marime mai mari decat timpii de viata

masurati prin fluorescenta. Acest lucru ne indica faptul ca mecanismul de fluorescenta este mai complex decat cel sugerat in figura 1 si este in concordanta cu consensul privind natura fluorescentei in punctele cuantice de carbon, si anume, ca mecanismul de fluorescenta nu este determinat de fenomenele de confinare cuantica ci de gruparile functionale de la suprafata punctului cuantic.

In fapt, el va depinde si de mediul inconjurator. In raspunsul mediului inconjurator s-ar putea decela doua limite, una de echilibru in care sarcinile libere sau legate se relaxeaza si raspund prin polarizarea data de constanta dielectrica statica a mediului. In limita de neechilibru numai electronii se adapteaza la schimbari si pentru mediul inconjurator trebuie folosit constanta dielectrica de la frecvente optice. In acest fel, absorptia si fluorescenta sunt calculate dupa urmatoarele retete [3]

$$E^{\text{vert-abs}}(\text{neq}) = E^{\text{EES}}(R^{\text{GS}}, \text{neq}) - E^{\text{GS}}(R^{\text{GS}}, \text{eq})$$

$$E^{\text{vert-fluo}}(\text{neq}) = E^{\text{EES}}(R^{\text{EES}}, \text{eq}) - E^{\text{GS}}(R^{\text{EES}}, \text{neq})$$

..

Calcululele de mai sus se pot face in cadrul modelelor de tip PCM (polarizable continuum model). Astfel, in viitor aceste tipuri de calcule vor fi necesare pentru a explica din punct de vedere teoretic fluorescenta in punctele cuantice bazate pe carbon.

In studiile noastre am adoptat si o alta strategie prin considerarea unor modele simplificate din care am putea extrage informatii revelatoare. Cel mai simplu model pentru interactia unui nivel electronic molecular cu campul electromagnetic este cel al sistemului electronic cu doua nivele in care electronul face o tranzitie atunci cand interactioneaza cu campul electromagnetic. Sistemul cu doua nivele (two-level system-TLS) in interactie cu un camp electromagnetic sau chiar fononic este dat de hamiltonianul lui Rabi (am considerat $\hbar = 1$):

$$H = \omega a^\dagger a + \lambda (a + a^\dagger) \sigma_x + \Delta \sigma_z,$$

cu σ_z , si σ_x ca matricile de spin, iar $a^\dagger$ si a sunt operatorii de creare si anihilare a unui foton, reprezentand campul electromagnetic. Ca sa avem o imagine mai completa mentionam ca operatorul $(a + a^\dagger)$ (de fapt media lui cuantica) este proportional cu campul electric aplicat. Parametrii sistemului sunt ω , λ , si Δ si sunt asociati respectiv cu energia campului electromagnetic, nivelul cuplajului camp-molecula si cu energia de separare a celor doua nivele electronice. Acest hamiltonian Rabi este folosit in multe situatii: un atom in interactie cu lumina, un qubit in interactie cu campul electromagnetic, un nivel electronic quasi-degenerat in interactia cu o ramura vibrationala/fononica, sau interactia unei impuritati in cristal cu fononii. Simplitatea hamiltonianului Rabi a condus, cu mai mult de 25 de ani in urma, la conjectura ca acest tip de sistem poate avea solutii exprimabile prin functii cunoscute. Numai recent acest lucru a fost si demonstrat. Insa chiar si in aceasta situatie solutia nu poate avea o forma comprehensibila, scrisa in forma de functii cunoscute. Noi am studiat numeric comportarea fluorescentei unui astfel de sistem atunci cand cuplajul dintre molecula si campul electromagnetic se mareste progresiv [4]. Acest tip de studiu este relevant si din punctul de vedere al computatiei cuantice (quantum computing), unde este necesar un cuplaj cat mai puternic intre camp si sistemul cu doua nivele ce desemneaza qubitul. Am demonstrat numeric, prin integrarea directa a ecuatiei Schrödinger, ca eficienta

fluorescentei scade daca valoarea cuplajului este mai mare decat o valoare critica ce joaca un rol important si in alte efecte inregistrate in acest sistem.

In ciuda faptului ca sistemul Rabi poate fi rezolubil, o solutie comprehensibila, care sa poate fi exprimata prin functii relativ simple nu este posibila decat in situatii asimptotice. Una din aceste situatii este atunci cand frecventa luminii ω este diferita fata de frecventa de rezonata moleculara Δ , iar cuplajul este puternic dar nu mai puternic decat cele doua energii ω si Δ . Acest caz este studiat in lucrarea [5], unde am determinat atat nivelele de energie cat si functiile proprii asociate cu aceste nivele de energie.

Se poate arata ca o forma apropiata de hamiltonianul Rabi este, pana la o constanta aditiva, urmatorul hamiltonian [5]

$$H_1 = a^\dagger a \sqrt{\omega^2 + \frac{8\lambda^2 \omega \Delta}{\Delta^2 - \omega^2}} \sigma_z + \left(1 + \frac{4\lambda^2}{\Delta^2 - \omega^2}\right) \Delta \sigma_z.$$

Acest Hamiltonian este diagonal. Energiile sunt indexate in felul urmator

$$E_{\pm n} = n \omega_{\pm} \pm \frac{1 + \frac{4\lambda^2}{\Delta^2 - \omega^2}}{2} \Delta$$

Cu $\omega_{\pm} = \omega \sqrt{1 \pm \frac{4\lambda^2 \Delta}{\omega(\Delta^2 - \omega^2)}}$, iar n este un numar intreg. De notat ca aproximatia este valabila atunci cand $\frac{\lambda^2}{\Delta^2 - \omega^2} \ll 1$.

In cazul fluorescentei de obicei $\Delta \neq \omega$, iar diferenta dintre doua nivele adiacente in care electronul „sare” dintr-un nivel pe celalalt este data de

$$\text{var } E = n(\omega_+ - \omega_-) + \Delta \left(1 + \frac{2\lambda^2}{\Delta^2 - \omega^2}\right).$$

Aici $\text{var } E$ ar fi energia minima la care sistemul ar emite lumina asistat de radiatia de energie ω . De remarcat ca diferenta $(\omega_+ - \omega_-)$ ca si $\text{var } E$, va depinde numai in ordinul doi in raport cu ω , scaderea lui ω va induce o scadere a lui $(\omega_+ - \omega_-)$ cat si a lui $\text{var } E$. Acest calcul ne sugereaza o modalitate prin care fluorescenta se deplaseaza spre rosu atunci cand si radiatia de excitatie se deplaseaza spre rosu. Alt fapt de remarcat este ca acest tip de calcul poate fi folosit si atunci cand cele doua nivele electronice interactioneaza cu vibratiile moleculei excitate, fluorescenta fiind mediata de vibratiile moleculare.

Concluzionand aceasta sectiune, noi am efectuat calcule de tip TDDFT pentru a obtine nivelele electronice excitate ale punctelor cuantice pe baza de carbon. Calculele indica faptul ca absorbtia este data, in principal, de tranzitiile $\pi \rightarrow \pi^*$, dar fluorescenta depinde mai degraba de stariile de suprafata si nu are ca origine confinarea cuantica. Primele stari neocupate in punctele cuantice functionalizate au timpi de viata mult mai mari decat cei masurati experimental, ceea ce ne conduce catre concluzia ca fluorescenta nu se efectueaza dupa aceste nivele si depinde in mod esential de polarizabilitatea solventului sau a matricii in care sunt introduse punctele cuantice. Calcule de TDDFT combinate cu modele de tip PCM (polarizable continuum model) ar putea explica mult mai satisfacator originea fluorescentei in aceste materiale.

Mai departe, am folosit un model simplificat, anume modelul Rabi, pentru a obtine informatii despre procesul de fluorescenta. Integrand numeric modelul Rabi am observat ca eficienta fluorescentei scade daca valoarea cuplajului dintre molecula si camp trece de o anumita limita ce joaca un rol important si in alte efecte studiate cu modelul Rabi. Mai mult am determinat atat energiile cat si functiile proprii asociate modelului Rabi in cazul cand energia campului electromagnetic difera de energia data de diferenta nivelelor electronice. In acest caz s-a observat ca fluorescenta se deplaseaza spre rosu atunci cand si radiatia de excitatie se deplaseaza spre rosu.

Referinte:

- [1] **M. I. Rednic**, Z. Lu, P. Wang, G.E. LeCroy, F.Yang, H. Qian, **A. Terec**, **L. M. Veca**, F.Lu, Y-P Sun*, "Versatile Synthesis of Fluorescent Carbon Dots from Thermochemical Functionalization of Carbon Nanoparticles", *Chem. Phys. Lett.* **2015** 639, 109-113.
- [2] **A. Diac**, **M. Focsan**, **C. Socaci**, **A-M Gabudean**, **C. Farcau**, **D. Maniu**, E. Vasile, **A. Terec***, **L-M Veca***, **S. Astilean*** "Covalent functionalization of carbon dots with rhodamine B and assessment of their photophysical properties", *RSC Advances*, **2015** 5 (95) , 77662-77669.
- [3] D. Jacquemin, A. Planchat, C. Adamo and B. Mennucci, "TD-DFT Assessment of Functionals for Optical 0–0 Transitions in Solvated Dyes", *J. Chem. Theory Comput.*, **2012**, 8, 2359–2372.
- [4] **T. Sandu** "Fluorescence and Fluorescence Quenching in a Two-Level System", *IEEE CAS Proceedings* **2014**, pp. 269.
- [5] **T Sandu**, "The Rabi Hamiltonian in the Dispersive Regime", *Rom. J. of Physics* **2015**, 60 (5-6), pp. 711-715.

Director de proiect:

Dr. Lucia Monica Veca