



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE PEROVSKITA CsPbBr_3 PURO Y DOPADO CON EuCl_3

Tesis para obtener el grado en

Licenciatura en ingeniería en Innovación Tecnológica de Materiales

PRESENTA

Ingrid Jazmín Chávez Serrano

Director de Tesis

Dra. Tzarara López Luke

Morelia, Michoacán, México a Mayo 2022

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por tan buena educación brindada, al instituto de investigaciones Metalúrgicas y Materiales del cual pertenece mi asesora de tesis, la Dra. Tzarara López Luke a la cual agradezco profundamente por darme la oportunidad de trabajar en este interesante tema, por su orientación y motivación a lo largo de este trabajo.

Al M.C. Emmanuel Reyes Francis por su apoyo incondicional en toda la experimentación realizada en esta tesis, por la enseñanza de la técnica de rayos X y MET para la caracterización estructural y morfológica. Con este aprendizaje se despertó mi creatividad, mi curiosidad por la investigación y sobre todo por creer en mí como persona capaz de lograr terminar este proyecto, agradezco que me haya enseñado el valor de formar equipo de trabajo funcional, donde cada persona pudiera expresar su potencial.

Al Dr. Jorge Molina, que a pesar del corto tiempo de convivencia, agradezco el aprendizaje en la caracterización de la espectroscopia de emisión y absorción. Pero también agradezco los consejos para mi vida personal, laboral que sin duda los recordaré a lo largo de mi vida porque su excelente ejemplo como doctor y compañero, siempre serán un ejemplo a seguir para mí. Agradezco infinitamente la ayuda incondicional que me brindó.

Al Dr. Gerardo Rosas Trejo y a la M.C. Anabel Herrera Rodriguez por su apoyo en la redacción de mi tesis al igual que sus enseñanzas a lo largo de este trabajo.

DEDICATORIA

Este trabajo representa una de las culminaciones de mi vida para empezar una vida como profesionista, por lo que quiero expresar con algunas palabras el inmenso agradecimiento que tengo para las personas que me impulsaron a llegar hasta este punto.

A mis padres José Chávez y Laura Serrano por su apoyo incondicional, económico, moral, amor, comprensión y fuerza que me dieron para seguir avanzando a lo largo de toda mi licenciatura.

A mis hermanos Aldo y Erandi, que sin duda, ser un buen ejemplo para ustedes, me ha impulsado a ser una mejor persona. A mis primos Luis y Nestor por todas sus exigencias para mi vida siempre me llevan a seguir retándome y llevándome a otros niveles.

A mis amigas Lupita, Edna y Ana, las cuales forman parte de mi familia por elección. Gracias por su apoyo moral, por alegrarse conmigo en las buenas y estar en las malas, valoro mucho su amistad, los momentos compartidos y por convertir esta etapa de mi vida, en una de las mejores.

ÍNDICE

I. ÍNDICE GENERAL

1.1	Introducción.....	11
1.2	Justificación.....	13
1.3	Objetivos	
1.3.1	Objetivo general.....	15
1.3.2	Objetivos particulares.....	15
1.4	Hipótesis.....	15

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1	Nanotecnología.....	16
2.2	Materiales fotónicos.....	18
2.3	Confinamiento cuántico.....	19
2.4	Semiconductores.....	20
2.5	Puntos cuánticos coloidales.....	24
2.6	Propiedades estructurales y morfológicas.....	26
2.7	Propiedades ópticas de los puntos cuánticos.....	29
2.8	Dopaje en los sitios A y B en la perovskita	32
2.9	Estado del arte.....	34
2.10	Aplicaciones optoelectrónicas de los puntos cuánticos.....	41
2.11	Otras áreas de estudio de los puntos cuánticos.....	45

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1	Materiales y reactivos	46
3.2	Síntesis de puntos cuánticos coloidales de CsPbBr ₃ puro y dopado por inyección en caliente.....	48
3.3	Caracterización para los puntos cuánticos.....	50

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1	Fotografías de los puntos cuánticos excitados con luz ultravioleta.....	51
4.2	Resultados de difracción con rayos X (DRX)).....	54
4.3	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	55
4.4	Absorción de UV-VIS	56
4.5	Fotoluminiscencia	57

V. CONCLUSIONES.....60

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....61

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 2.1	Escala nanométrica.....	16
Fig. 2.2	Representación del espectro electromagnético.....	19
Fig. 2.3	Banda prohibida de conductores, semiconductores y aislantes.....	20
Fig. 2.4	Semiconductores.....	22
Fig. 2.5	Puede presentar fluorescencia, si hay una brecha de energía.....	23
Fig. 2.6	Rango de absorción de los diferentes puntos cuánticos.....	24
Fig. 2.7	Puntos cuánticos coloidales de perovskita de CsPbBr_3 excitadas con luz ultravioleta, emitiendo en la región espectral visible de 410-700.....	26
Fig. 2.8	Clasificación de las perovskitas.....	26
Fig. 2.9	Estructuras cristalinas de CsPbBr_3 y Cs_4PbBr_6 (A y B).....	27
Fig. 2.10	Representación gráfica de la estructura cristalina de fórmula general ABX_3 de una perovskita de haluro metálico.....	28
Fig. 2.11	(a) Absorción óptica típica y espectros fotoluminiscentes. (b) Desintegraciones de la fotoluminiscencia resultantes en el tiempo para todas las muestras que se muestran en desintegraciones de la fotoluminiscencia resueltas en el tiempo para todas las muestras que se muestran.....	29
Fig. 2.12	Fotoconducción en semiconductores que comprende la absorción de un estímulo por electrones excitados	30

Fig. 2.13	Variación del espectro de absorción de puntos cuánticos relacionado con el tamaño de la nanopartícula.....	31
Fig. 2.14	Espectros fotoluminiscentes para CsPbBr ₃ (verde) y CsPbI ₃ (rojo).....	32
Fig. 2.15	Espectro de emisión de CsPbCl ₃ dopados con diferentes iones lantánidos CsPbCl ₃	33
Fig. 2.16	Diagrama de nivel de energía propuesto para nanocristales de CsPbCl ₃ dopados con Eu ³⁺ que muestra un posible mecanismo de fotoluminiscencia.....	34
Fig. 2.17	Perovskitas de dos dimensiones.....	35
Fig. 2.18	Resumen esquemático de varios métodos sintéticos para los nanocristales de perovskitas de halogenuros metálicos.....	36
Fig. 2.19	Ilustración del método de síntesis de inyección en caliente coloidal para nanocristales de CsPbBr ₃	37
Fig. 2.20	Método de inyección en caliente para sintetizar Cs ₄ PbBr ₆ nanocristales en un entorno rico en oleato de Cs.....	39
Fig. 2.21	Método de microemulsión inversa a baja temperatura para sintetizar Cs ₄ PbBr ₆ nanocristales formadas en la interfaz entre una fase de "aceite" (n-hexano) y una fase "acuosa" (DMF).....	40
Fig. 2.22	Evolución de la eficiencia de los puntos cuánticos LED (círculos verdes) arriba de ellos la historia, y comparación con LED orgánicos.....	41

Fig. 2.23	Ilustración de un dispositivo multicapa de perovskita. (a) Estructura del dispositivo. (b) sección transversal vista con microscopio electrónico de transmisión de la multicapa del material con distinto contraste a una escala de 50 nm. (c) Diagrama de nivel de energía de banda.....	42
Fig. 2.24	(a–c) Fotografías de dispositivos QLED con el logotipo de la Universidad de Ciencia y Tecnología de Nanjing (NUST). (d) Los espectros EL (línea recta) de muestra que se muestra en (ac) bajo un voltaje aplicado de 5,5 V, y los espectros PL (línea discontinua) de los puntos cuánticos dispersos en hexano.....	43
Fig. 3.1	Pictograma de los reactivos utilizados.....	47
Fig. 3.2	Método de síntesis de inyección en caliente de puntos cuánticos de CsPbBr_3 dopado con EuCl_3	49
Fig. 3.3	Fluorescencia de los puntos cuánticos excitados con luz ultravioleta.....	50
Fig. 4.1	Fotografías comparativas de los puntos cuánticos A) Sin excitar, B) excitados.....	51
Fig. 4.2	Puntos cuánticos de perovskita CsPbBr_3 sin dopar, excitados con luz UV a una longitud de onda de 370 nm.....	52
Fig. 4.3	Puntos cuánticos de perovskita dopado con CsPbBr_3 con EuCl_3 excitados a 370 nm.....	52
Fig. 4.4	Comparación de puntos cuánticos de perovskitas de CsPbBr_3 puro (zquierda) y dopado (derecha) excitados con lámpara en una longitud de onda de 370 nm.....	53

Fig. 4.5	Difractograma de los puntos cuánticos puro y dopado	54
Fig. 4.6	Imagen de los puntos cuánticos mediante MET.....	55
Fig. 4.7	Histograma de distribución de tamaño de partícula para la muestra dopada.....	56
Fig. 4.8	Espectro de UV-VIS de absorción.....	57
Fig. 4.9	Espectro de fotoluminiscencia de la muestra de los puntos cuánticos sin dopar al ser excitados con una fuente de luz centrada en 400 nm	58
Fig 4.10	Espectro de emisión de los puntos cuánticos dopados al ser excitados con una fuente de luz centrada en 400 nm.....	59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Clasificación de los nanomateriales de acuerdo con sus dimensiones....	17
Tabla 3.1	Antecedentes de reactivos utilizados.....	46
Tabla 3.2	Especificaciones de reactivos utilizado.....	47

RESUMEN

Los puntos cuánticos son materiales semiconductores de tamaño nanométrico con propiedades ópticas interesantes tal que si al ser excitados con una sola longitud de onda se obtiene una emisión en el visible, esta emisión depende del tamaño del punto cuántico y la composición. Esto quiere decir que con solo excitar con una longitud de onda se puede tener una gamma de colores de emisión. En específico la emisión de puntos cuánticos con estructura de perovskita es muy pura y con alta eficiencia cuántica. Tiene diversas aplicaciones como es en dispositivos electrónicos y en biomedicina. Este trabajo se realizó por el método de síntesis de inyección en caliente y la caracterización estructural, morfológica mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, además del estudio de las propiedades ópticas con espectroscopia de absorción, espectroscopia de emisión de los puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 puro y dopado con EuCl_3 al 0.1 %mol (respecto a la perovskita pura). Se obtuvo como resultado un aumento de la intensidad de emisión la cual resultó en la longitud de onda de 513 nm, para la muestra dopada y para la muestra sin dopar su longitud de onda es de 506 nm, con una estructura perovskita de ortorrómbica con tamaño de partícula para ambas muestra de aproximadamente 3 nm.

PALABRAS CLAVES: Nanomateriales, LED, inyección en caliente, semiconductores, materiales fotónicos.

ABSTRACT

Quantum dots are nanometer-sized semiconductor materials with interesting optical properties such that when excited with a single wavelength, an emission is obtained in the visible, this emission depends on the size of the quantum dot and the composition. This means that just by exciting with one wavelength you can have a gamma of emission colors. Specifically, the emission of quantum dots with perovskite structure is very pure and with high quantum efficiency. It has various applications such as in electronic devices and biomedicine. This work was carried out by the hot injection synthesis method and the structural and morphological characterization by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, in addition to the study of the optical properties with absorption spectroscopy, emission spectroscopy of the perovskite quantum dots of pure CsPbBr_3 and doped with EuCl_3 at 0.1 mol % (with respect to pure perovskite). It was obtained as a result an increase of the emission intensity which resulted in the wavelength of 513 nm, for the doped sample and for the undoped sample its wavelength is 506 nm, with a perovskite structure of orthorhombic with particle size for both samples of approximately 3 nm.

1.1 INTRODUCCIÓN

La nanotecnología abarca la comprensión, el control y la manipulación de la materia a una escala, que en términos generales varía entre 1 y 100 nanómetros (1×10^{-9}) [1]. En esas dimensiones los materiales adquieren novedosas propiedades físicas, químicas y biológicas únicas, diferentes a las observadas en la escala macro [2]. Los nanomateriales se han desarrollado ampliamente en las últimas décadas para satisfacer necesidades sociales e industriales, ejemplo de ello son las nanopartículas (utilizadas por ejemplo en aditivos) [3], alótropos de carbono (como son los nanotubos de carbono utilizados para la área biomédica) [2], puntos cuánticos (utilizados en aplicaciones en celdas solares, entre otras) [4-5], nanometales (utilizado en baterías) [6] y nanocerámicos (en aplicaciones optoelectrónicas o celdas de combustión) [7], entre otros.

Los puntos cuánticos se pueden sintetizar utilizando una variedad de métodos basados en líquidos con diferentes grados de calidad, rapidez y costo como impresión en inyección (inkjet printing), recubrimiento por centrifugación (spin coating), precipitación asistida por ligandos (LARP) e inyección en caliente (hot injection), el cual es el método de síntesis típico para los puntos cuánticos de perovskita inorgánica, por mencionar algunos [4, 8-11].

Los puntos cuánticos exhiben una alta eficiencia cuántica ya que sus excitones están confinados en tres dimensiones espaciales, permitiendo tener propiedades que se basan en la mecánica cuántica, presentando el efecto de confinamiento cuántico, conduciendo a excelentes propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas [4,12-13]. Lo anterior ha derivado en un incremento en los estudios intensivos en los últimos años debido a sus propiedades ópticas únicas, como el espectro de emisión estrecho, la alta eficiencia luminiscente, lo cual indica la pureza del color [8] fotoestabilidad, sección transversal de alta absorción y una banda prohibida que se puede ajustar del ultravioleta al infrarrojo controlando la composición y el tamaño, al ser excitados con una sola longitud de onda cercana a 390 nm [14], dichas propiedades son intermedias entre un semiconductor convencional y una molécula discreta.

La conductividad eléctrica de los semiconductores extrínsecos depende del número de átomos de impureza o dopante. Esta capacidad permite tener una conductividad ajustable, independiente de la temperatura, razón por la cual comúnmente se usan semiconductores extrínsecos para fabricar dispositivos electrónicos [15].

En los puntos cuánticos, a diferencia de un material semiconductor, el tamaño influye en el comportamiento de la brecha de energía. De tal forma que, mientras más pequeña sea la partícula del punto cuántico, más alta energía emitirá en forma de luz (azul) y si su tamaño es más grande, la energía será más baja y se correrá hacia el rojo, por lo que la longitud de onda de emisión de los puntos cuánticos es sintonizable, debido al tamaño, y esto a su vez es el efecto del incremento de la temperatura y el tiempo de reacción [16].

Otra manera de sintonizar la banda visible al excitarse con una sola longitud de onda es la composición, por ejemplo el CdS emite en el rango de alrededor de 400 nm, CdSe emite en el rango de 500 nm, CdTe en el rango de 700 nm y el PbS en el rango de 1000 nm [9].

Existen puntos cuánticos con estructura perovskita ABX_3 , donde A y B son dos cationes de tamaños muy diferentes, siendo A el mayor y X un anión unido a ambos, generalmente adoptan una conformación cúbica, con el catión A ocupando la posición central y B en los vértices del cubo, cada uno rodeado por 6 X, donde X es un halógeno ($X=Cl^-$, Br^- , I^-), B un catión metálico (Pb^{2+} o Sn^{2+}) y A puede ser un catión orgánico, como el metilamonio, CH_3NH_3 , en cuyo caso se trata de una perovskita orgánico-inorgánica o un catión inorgánico como el Cs, en cuyo caso se habla de una perovskita totalmente inorgánica [9].

Las perovskitas exhiben propiedades de gran interés básico y tecnológico. Sus estructuras electrónicas muestran propiedades que van desde aislantes a metálicas, además de semimetálicas, conductoras electrónicas de espines polarizados, superconductoras, entre otras. También muestran un amplio espectro de propiedades magnéticas, algunas son conductoras iónicas y otras tienen propiedades catalíticas [17]. En comparación con los haluros híbridos orgánicos-inorgánicos, las perovskitas totalmente inorgánicas exhiben una mayor estabilidad [8], por lo cual en este estudio se usaron los puntos cuánticos de

perovskita CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) totalmente inorgánicos, como puntos cuánticos especiales de perovskita de haluro metálico semiconductor. Han atraído una gran atención y se han estudiado ampliamente, debido a su capacidad de sintonización de longitud de onda, banda prohibida controlable, alta eficiencia de fotoluminiscencia, alto rendimiento cuántico mayor a 90% y otras propiedades fotoeléctricas notables [18-22].

Los puntos cuánticos en general están siendo investigados para ser usados en diferentes dispositivos como son celdas solares, diodos emisores de luz (LED), fotodetectores, biosensores, pantallas, chips de memoria, computación cuántica, criptografía cuántica, láseres, imágenes médicas, etiquetas, marcadores fluorescentes, entre otras [18-23].

A pesar de estas propiedades prometedoras, la inestabilidad estructural frente al aire, la humedad y el campo eléctrico, limitan sus aplicaciones [4], por lo que en este estudio, se prepararon puntos cuánticos de CsPbBr_3 dopados con EuCl_3 con un diámetro de grano de cristal alrededor de 3 nm, elaborados con el método de inyección en caliente [9] con el objetivo de incrementar la emisión en verde y una estabilidad mayor al punto cuántico sin dopar [18].

1.2 JUSTIFICACIÓN

Los puntos cuánticos son una tecnología de semiconductores inorgánicos que se extienden a lo largo de las áreas de la manufactura, requeridas en la industria de la pantalla, y que puede integrarse directamente en la tecnología existente de electrónicos.

Debido a la promesa de una calidad de color mejorada a partir de la longitud de onda de emisión sintonizable, la emisión estrecha y las bajas pérdidas no radiativas de las perovskitas de halogenuros metálicos los convierten en candidatos potenciales para los LED, combinado con un funcionamiento con eficiencia energética y un procesamiento basado en soluciones rentables, los puntos cuánticos coloidales están atrayendo intensos estudios académicos y esfuerzos de comercialización [9-10].

El dopaje en los nanocristales de perovskita de halogenuros metálicos se ha estudiado ampliamente para mejorar sus propiedades ópticas, electrónicas y su estabilidad estructural mediante la modificación de la estructura electrónica o la introducción de canales adicionales de transferencia de energía y carga. Los iones lantánidos se utilizan ampliamente como activadores de luminiscencia en materiales inorgánicos. Los lantánidos trivalentes (ejemplo el Eu^{3+}) son particularmente excelentes en este papel [9].

Los puntos cuánticos de CsPbX_3 completamente inorgánicos ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ o I , o una mezcla de los mismos) presentan una gran estabilidad química y fotoluminiscencia ampliamente ajustable (PL, 400–700 nm) y altos rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia, sin embargo, el dopaje de impurezas introduce funcionalidades novedosas en los puntos cuánticos tradicionales, donde se utiliza para impartir comportamientos de tipo p y n, magnetismo y fotoluminiscencias relacionadas con impurezas [24].

En los últimos años, se demostró que los materiales de perovskita de haluro son increíbles semiconductores con un alto rendimiento no solo para las celdas solares, sino también para los LED y láseres [8].

El impulso científico para una investigación intensiva de los puntos cuánticos LED, es para ser una tecnología de visualización notablemente eficiente y estable. Los puntos cuánticos, pueden convertir el 100% de los estados excitados creados en luz, pueden sintetizarse para ser extremadamente eficientes ($> 90\%$ de rendimiento cuántico) y, además, debido a su color saturado de banda estrecha, pueden tener el mejor rendimiento en clase eficiencia luminosa [18].

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar puntos cuánticos de halogenuro de perovskita (CsPbBr_3) puro y dopado con EuCl_3 .

1.3.2 Objetivos particulares

1. Sintetizar puntos cuánticos de perovskita CsPbBr_3 mediante el método de inyección en caliente, puro y dopado con cloruro de europio.
2. Caracterizar las propiedades estructurales y morfológicas mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión.
3. Caracterizar propiedades ópticas con espectroscopía de absorción (UV-VIS), espectroscopía de emisión.

1.4 HIPÓTESIS

La adición de iones de europio⁺³ y cloruro⁻¹ como agentes dopantes permitirá una mejora en las propiedades optoelectrónicas, de los puntos cuánticos de perovskita CsPbBr_3 , tales como un aumento en la intensidad de emisión.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo se realizó una revisión respecto a conceptos fundamentales, antecedentes de investigaciones previas similares a este trabajo, mismos que sirvieron para la discusión de los resultados obtenidos.

2.1 Nanotecnología

La nanotecnología consiste en la manipulación de la materia en una escala atómica y molecular, Richard Feynman en su célebre conferencia de 1959 “*There is plenty of room at the bottom*”, describió la posibilidad de procesos de síntesis de materiales mediante la manipulación directa de los átomos [25]. La cual se basa en la fabricación de materiales a escala nanométrica (entre 1 y 100 nanómetros) (Fig. 2.1)

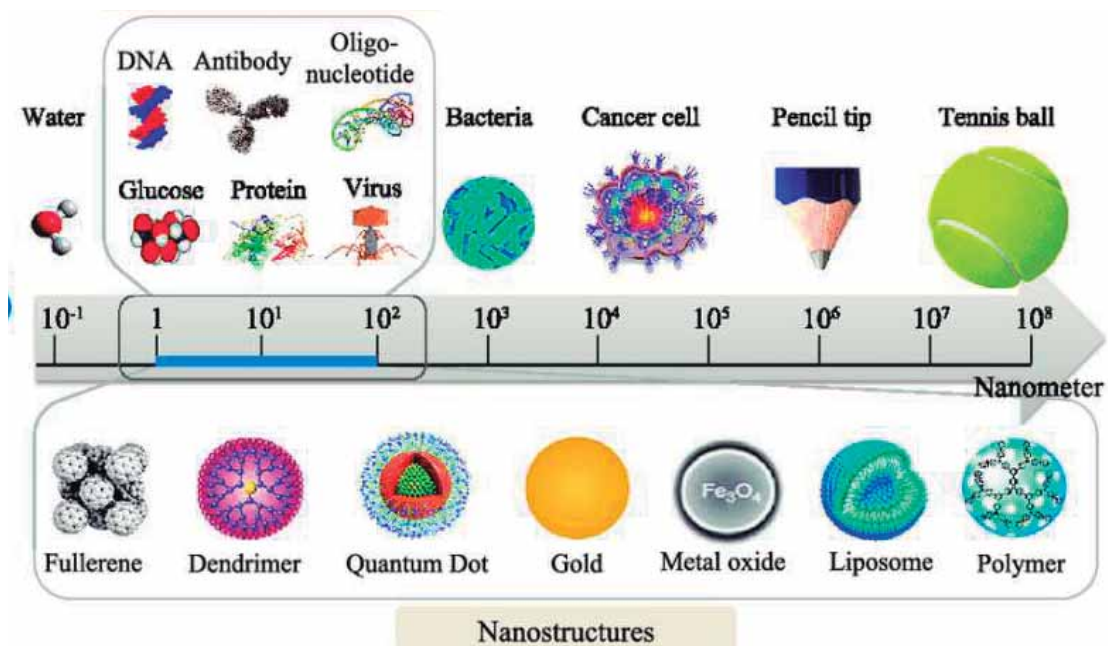


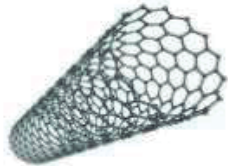
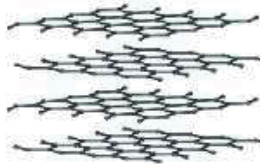
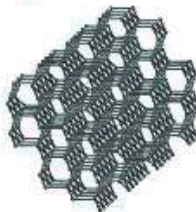
Figura 2.1 Escala nanométrica [26].

Los nanomateriales tienen propiedades ópticas, mecánicas, magnéticas y eléctricas en comparación con las características en escala macrométrica. Esto se debe a que las partículas interactúan más con el medio que las rodea al aumentar exponencialmente su

relación volumen-superficie, lo que hace que las leyes de la física cuántica se adapten mejor para predecir sus propiedades que las leyes de la física clásica [25].

Los nanomateriales se clasifican según la Agencia del Medioambiente de los EE.UU. en cuatro tipos (Tabla 1.1) [27].

Tabla 1.1 Clasificación de los nanomateriales de acuerdo con sus dimensiones [27].

Estructura	Nanomateriales
Cero dimensional (0D) 	- Fullerenos - Partículas coloidales - Puntos cuánticos (Qdots) - Nanoclusters - Nanopartículas de Au y Ag
Uni dimensional (1D) 	- Nanocables y nanofibras - Nanotubos - Nanovarillas - Fibras poliméricas
Bi-dimensional (2D) 	- Monocapas - Nanorrecubrimiento - Películas poliméricas (nano) - Superficies espesor <100nm - Películas multicapa
Tri-dimensional (3D) 	- Materiales nanoestructurales - Policristales - Nanobolas - Nanobobinas - Nanoflores

Los basados en carbono con forma elipsoidal o esférica se conocen como fullerenos, mientras que los cilíndricos reciben el nombre de nanotubos. Los basados en metales incluye a los puntos cuánticos, nanopartículas de oro, plata y óxidos metálicos como el

dióxido de titanio. Esta clasificación es de acuerdo con su cristalinidad y al número de dimensiones que se encuentren en el régimen nanométrico, los nanomateriales las cuales son:

Cero dimensional 0D. Todas sus dimensiones se encuentran en la nanoescala al igual que su tamaño global. Ejemplos de esto son: las nanopartículas metálicas, los puntos cuánticos y los nanoclusters metálicos (nanocúmulos metálicos).

Uni dimensional 1D. Estas nanopartículas tienen una longitud variable y presentan una sola dimensión en el régimen de nanómetros, como los nanotubos de carbono cuya longitud oscila entre 5-15 μm , nanoalambres (nanowires), nanovarillas (nanorods), entre otros.

Bi-dimensional 2D. Esta estructura tiene una de sus dimensiones en la escala nanométrica mientras que las otras dos pertenecen, ya sea a micro o macro escala, como es el caso de los nanorecubrimientos superficiales y las películas delgadas de nanocapas moleculares.

Tri-dimensional 3D. Están formadas por un conjunto de las estructuras anteriores, formando bloques de tamaño micro/macrométrico.

La clasificación anterior, se muestra en la tabla 1 en conjunto con cada estructura y ejemplos. [27-31].

2.2 Materiales fotónicos

La mayoría de los materiales fluorescentes son capaces de absorber luz en la longitud de onda ultravioleta e irradian en una longitud de onda más larga en el espectro visible (Fig. 2.2). Con el desarrollo de la ciencia de la nanotecnología, el uso de las nanoestructuras con propiedades de fluorescencia, como los puntos cuánticos, se han incrementado [32], debido a que cambiando el tamaño de partícula, es posible ajustar su banda prohibida, color de emisión y espectro de absorción en todas las longitudes de onda visible e infrarroja [33].

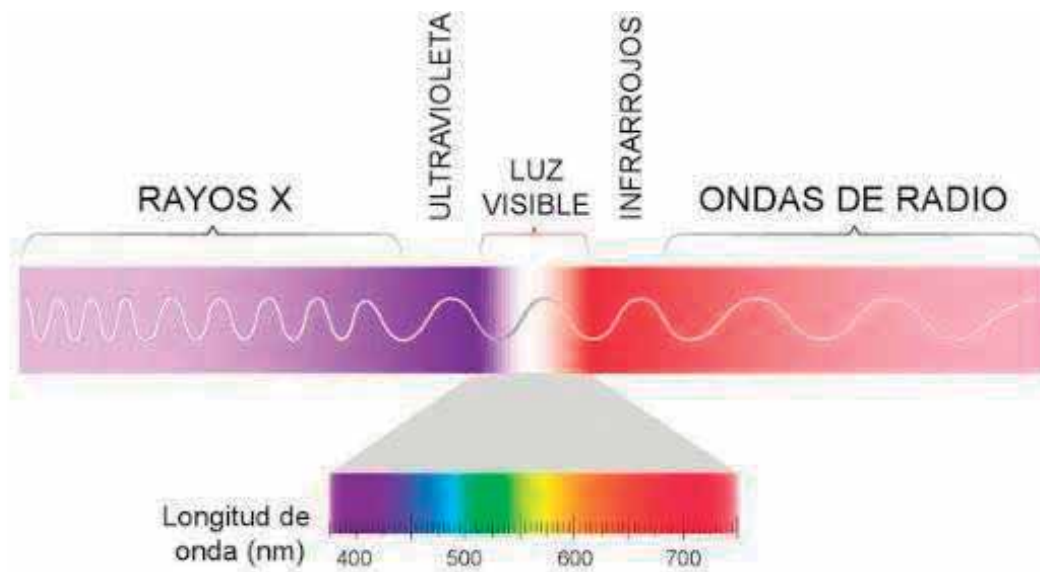


Figura 2.2 Representación del espectro electromagnético [33].

Debido a que la absorción es de banda ancha, los puntos cuánticos son interesantes para fotodetectores, aplicaciones fotovoltaica, al mismo tiempo, la emisión es de banda estrecha o saturada, lo que los hace extremadamente útiles en pantallas, etiquetado óptico, códigos de barras y aplicaciones de iluminación. Los puntos cuánticos son una tecnología de semiconductores inorgánicos que se extienden a lo largo de las áreas de la manufactura, requeridas en la industria de la pantalla, y que puede integrarse directamente en la tecnología existente de electrónicos [10].

2.3 Confinamiento cuántico

El confinamiento cuántico es la localización de electrones y huecos en un espacio estrecho con una dimensión comparable o menor que el radio de Bohr (10 nm para los semiconductores en general). Lo cual se puede lograr en una dimensión (nanoplaquetas), dos dimensiones (nanocables) y tres dimensiones, haciendo que las bandas de conducción y valencia de un semiconductor pasen a ser niveles de energía discretos, cuantizados y finitos, lo que conduce a un mayor acoplamiento entre los pares electrón-hueco, controlable por el tamaño del material, esto se debe a la distribución del tamaño de la partícula, por el

aumento en el confinamiento del excitón, lo que hace que los cristales más pequeños tengan la banda prohibida más grande [13].

En el caso de los puntos cuánticos, existen los mismos procesos de la formación del excitón y su recombinación que en los materiales semiconductores, sin embargo, hay una gran diferencia en la densidad de los estados debido al tamaño de la partícula finita, debido a que ocurre en las tres dimensiones, es decir el movimiento de los portadores de carga está restringido en todas sus dimensiones, en otras palabras, a lo largo de su longitud, ancho y espesor [34].

2.4 Semiconductores

Los materiales pueden clasificarse, de acuerdo con su resistividad, en conductores, semiconductores y aislantes [35] (Fig. 2.3).

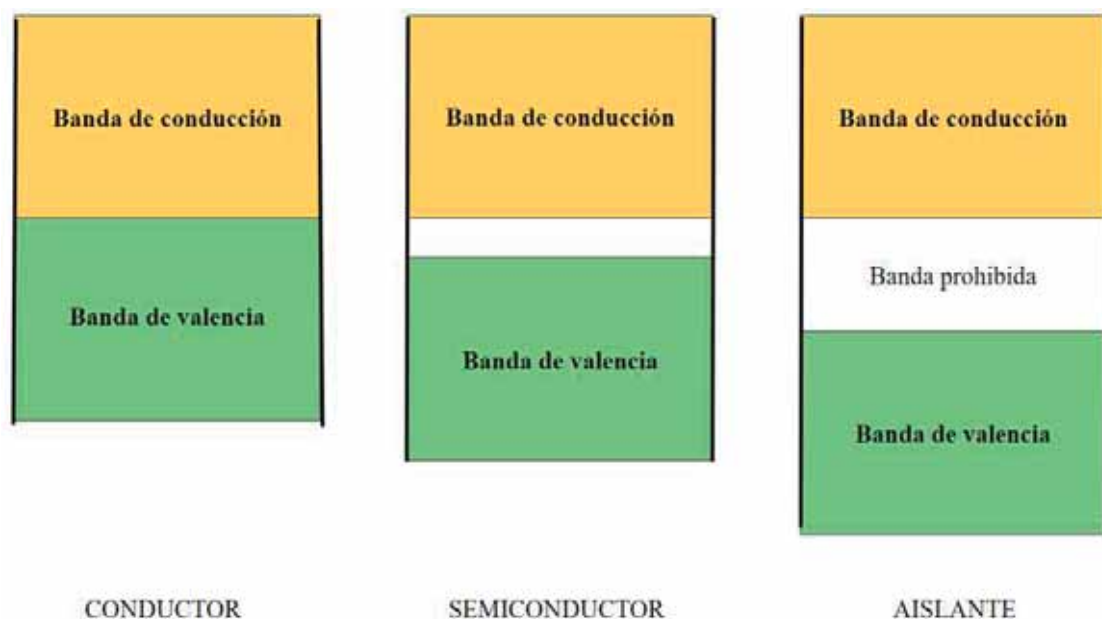


Figura 2.3 Banda prohibida de conductores, semiconductores y aislantes.

Los semiconductores tienen la capacidad intermedia para transportar carga, los electrones externos del átomo de un material semiconductor están deslocalizados y las funciones de

onda correspondientes en la ecuación de onda de Schrödinger muestra que los valores propios, la energía del electrón, E , cuyo valor cae dentro de las bandas permitidas, la cual, se considera la banda llena más alta, conocida como banda de valencia, y la siguiente más alta, conocida como banda de conducción [35].

Uno de los modelos para entender el comportamiento de los semiconductores, es la teoría de bandas la cual describe la estructura electrónica de sólidos cristalinos y los fenómenos de conductividad eléctrica y térmica. Algunos de los enfoques capaces de explicar, por ejemplo, las diferencias tan enormes en las resistividades eléctricas de tales materiales, son dos, el primero es la teoría de F. Bloch (1928), la cual establece que los electrones de valencia en un metal se encuentran sujetos a un potencial no constante (periódico), cuya periodicidad es impuesta por la estructura cristalina y el segundo enfoque es la teoría de W. Heitler y F. London, considera los efectos sobre los niveles energéticos de átomos aislados, cuando dichos átomos se encuentran agrupados en un cristal (átomos inter-actantes). El enfoque de Heitler y London permite una explicación cualitativa más clara de los fenómenos involucrados en la teoría de bandas [35].

Los semiconductores se encuentran situados, debido a su resistencia, entre los conductores y los aislantes, ya que a temperaturas muy bajas difícilmente conducen la corriente eléctrica y más bien se comportan como aislantes pero al elevar su temperatura o al ser sometidos a un campo eléctrico externo, su comportamiento cambia al de los conductores. Estos semiconductores son conocidos como intrínsecos y en ellos, las bandas de conducción y valencia se encuentran separadas por una barrera de energía (banda prohibida) más pequeña (comparada con la del diamante). En este tipo de materiales, cuando se transfiere un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, se crea un “hueco” que actúa como un “transportador” de carga positiva, fenómeno que eventualmente puede crear una “corriente positiva” [36]. Un semiconductor intrínseco es aquel con propiedades que no están controladas por sus impurezas.

Un semiconductor extrínseco, tipo p (aquellos que tiene dopantes con número de valencia de 3+, llamadas también dopantes trivalentes) o tipo n (aquellos que tiene dopantes con valencia 5+, es decir, dopantes pentavalentes), son los preferidos para dispositivos ya que

sus propiedades son estables en función de la temperatura y pueden ser controlados usando implantaciones de iones o difusión de impurezas conocidas como dopantes o adulterantes [37].

Cuando los átomos de un semiconductor se unen para formar un sólido, se forman dos bandas de energía, los niveles de energía de la banda de valencia están completamente llenos, ya que estos son los estados de energía más bajos para los electrones. La banda de valencia se separa de la banda de conductividad por una brecha de banda a 0 °K, la banda de conducción está vacía. La brecha de energía E_g entre las bandas de valencia y de conducción en semiconductores es relativamente pequeña [33] (Fig. 2.4).



Figura 2.4 Semiconductores

Los puntos cuánticos son semiconductores, por lo que el tamaño de la banda prohibida se puede ajustar con el tamaño del punto cuántico, esto debido principalmente a su composición, es por ello que la frecuencia de emisión del punto cuántico es dependiente del intervalo de la banda prohibida, en específico las perovskitas de CsPbBr_3 tienen una banda prohibida de 2,36 eV (525 nm) y para las de Cs_4PbBr_6 es de 3,95 eV [33, 37].

En los materiales semiconductores, la brecha de energía entre las bandas de valencia y conducción es tal, que un electrón que pase por la misma producirá un fotón en la escala visible. Se observan dos efectos diferentes en estos materiales luminiscentes: fluorescentes y fosforescentes. En la fluorescencia, todos los electrones excitados vuelven a la banda de valencia, emitiendo los fotones correspondientes en un tiempo muy corto (aproximadamente 10^{-8} segundos) después de retirar el estímulo [15] (Fig. 2.5). A diferencia de los materiales fosforescentes que emiten durante un período de tiempo significativo (en el régimen de tiempo de milisegundos a segundo) después de la excitación [39].

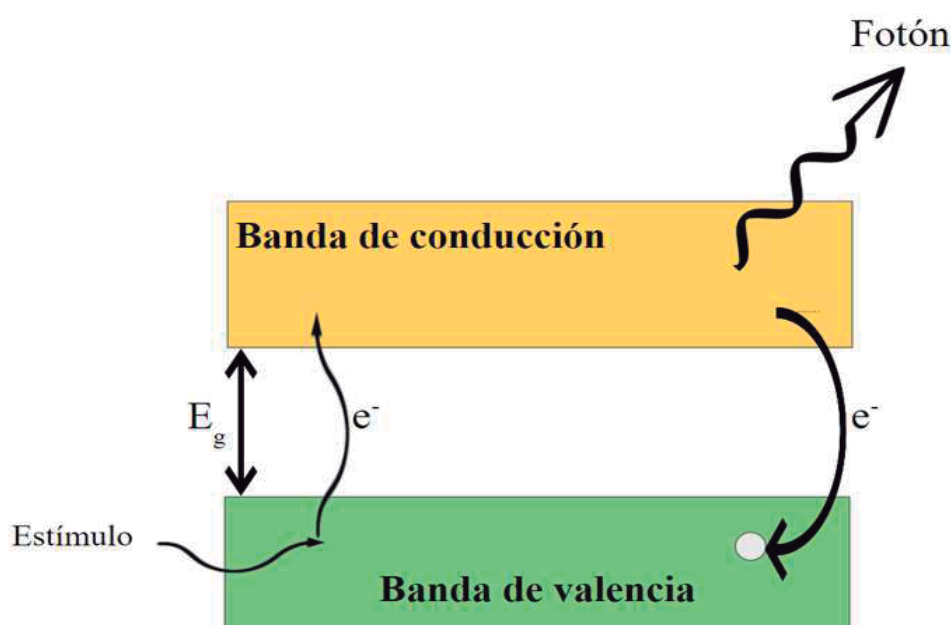


Figura 2.5 Puede presentar fluorescencia, si hay una brecha de energía.

Los semiconductores en general son de tipo p o n, de lo cual su diferencia entre el semiconductor de tipo n es que tiene un exceso de electrones, mientras que un semiconductor de tipo p tiene un exceso de huecos, es decir, ausencia de electrones [39].

Los puntos cuánticos al ser dopados con iones trivalente (Eu^{3+} por ser una tierra rara), considerados semiconductores extrínsecos esto es dependiente del número de átomos de impureza o dopante y en cierto margen de temperatura es independiente de la temperatura. Esta capacidad de tener una conductividad ajustable, independiente de la temperatura, es la razón por la cual casi siempre se usan semiconductores extrínsecos para fabricar dispositivos electrónicos. En particular los puntos cuánticos de perovskita de este trabajo es

tipo p, debido a que el Eu^{3+} tiene una valencia de 3+, no hay suficientes electrones para completar el proceso de enlace covalente. Se crea un hueco en la banda de valencia que puede ser llenado por electrones desde otros lugares de la banda. Los huecos actúan como “aceptantes” de electrones. Estos huecos tienen una energía un poco más alta de lo normal y crean un nivel aceptante de posibles energías de electrones justo arriba de la banda de valencia [16].

2.5 Puntos cuánticos coloidales

Los puntos cuánticos coloidales son cristales semiconductores, constituidos por cientos o miles de átomos ordenados en una estructura cristalina de forma habitualmente esférica, su característica esencial es que los electrones que lo constituyen están obligados a mantenerse confinados en las tres dimensiones, haciendo que el tamaño de los puntos cuánticos sea de suma importancia para que su comportamiento sea como de un único átomo, por lo que también se les denomina “átomos artificiales” [35], los cuales se encuentran en la región de la nanoescala en todas las dimensiones (las denominadas nanoestructuras de dimensión cero) y tienen un tamaño inferior a 10 nm [32], tienen propiedades ópticas únicas de absorción y su fotoluminiscencia dependen del tamaño del punto cuántico y del tipo de punto cuántico como se observa en la Fig. 2.6.

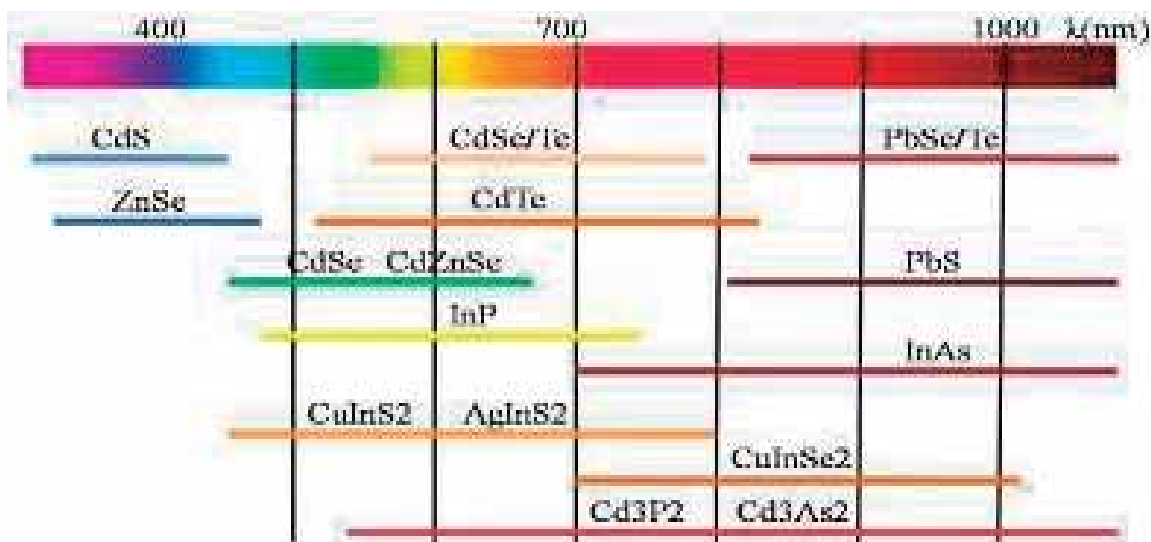


Figura 2.6 Rangos de absorción de los diferentes puntos cuánticos [9].

El confinamiento cuántico permite que el límite de absorción y el pico de fotoluminiscencia para tamaños determinados, estén por encima de la banda prohibida, debido a su composición y tamaño nanométrico, permitiendo manipularlos en solución. Por lo que, los puntos cuánticos se han sintetizado por diversos métodos basados en líquidos, como impresión por chorro de tinta (inkjet printing), recubrimiento por centrifugación (spin coating), reprecipitación asistida por ligandos e inyección en caliente. Esta última es el método de síntesis típico para los puntos cuánticos de perovskita inorgánica, debido al nivel de control de forma y tamaño, logrado con este método, el cual, por los otros métodos no es posible [8, 9, 10, 11].

Desde que los primeros reportes sobre los puntos cuánticos (CdSe, 1994), se han estudiado diversos sistemas como CdS, CdTe y ZnInS:Cu, los cuales muestran potencial para ser usados en diodos emisores de luz (QLED). Los materiales dominantes para los QLED investigados en los últimos 20 años se han limitado a los puntos cuánticos basados en wurtzita o mezcla de Zn y Cd. En los últimos dos años, se demostró que los materiales de perovskita de haluro son increíbles semiconductores con un alto rendimiento cuántico no sólo para las celdas solares, sino también para los LED y láseres. Sin embargo, la cuestión de la estabilidad se ha convertido en el problema crucial de las perovskitas híbridas de haluro orgánico-inorgánico ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, X = I, Br, Cl).

En comparación con los haluros híbridos orgánicos-inorgánicos, las perovskitas totalmente inorgánicas exhiben una mayor estabilidad y tienen un enorme potencial en diversas optoelectrónicas [8]. Para integrar la alta estabilidad con los efectos de confinamiento cuántico Kovalenko y sus colaboradores [25] fabricaron los haluros de plomo y cesio (CsPbX_3 , X = Cl, Br e I) puntos cuánticos, que exhiben propiedades ópticas sobresalientes, especialmente son sintonizables y de alto valor cuántico.

Los puntos cuánticos de CsPbX_3 no dependen únicamente de la ingeniería de banda prohibida en su composición, sino al diámetro de Bohr del excitón de hasta 12 nm. Estos también exhiben ajuste de tamaño de sus energías de banda prohibida a través de toda la región espectral visible de 410-700 nm como se observa en la Fig. 2.7 [8, 25].

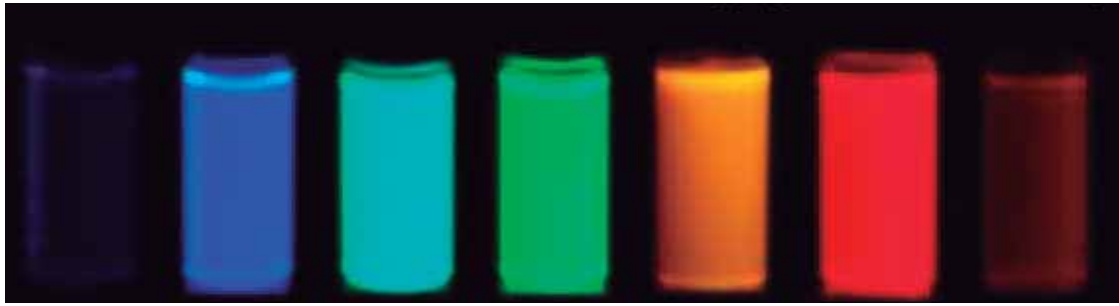


Figura 2.7 Puntos cuánticos coloidales de perovskita de CsPbBr_3 excitadas con luz ultravioleta, emitiendo en la región espectral visible de 410-700 nm [25].

2.6 Propiedades estructurales y morfológicas

Llamamos perovskitas a todos los materiales cuya estructura cristalina sigue la fórmula ABX_3 , donde A y B son dos cationes de tamaños muy diferentes, siendo A el mayor y X un anión unido a ambos. Las cuales se clasifican en dos principales grupos basados en la estructura cristalina de ABX_3 , perovskitas de óxidos inorgánicos y perovskitas de haluros metálicos [22] (Fig. 2.8).

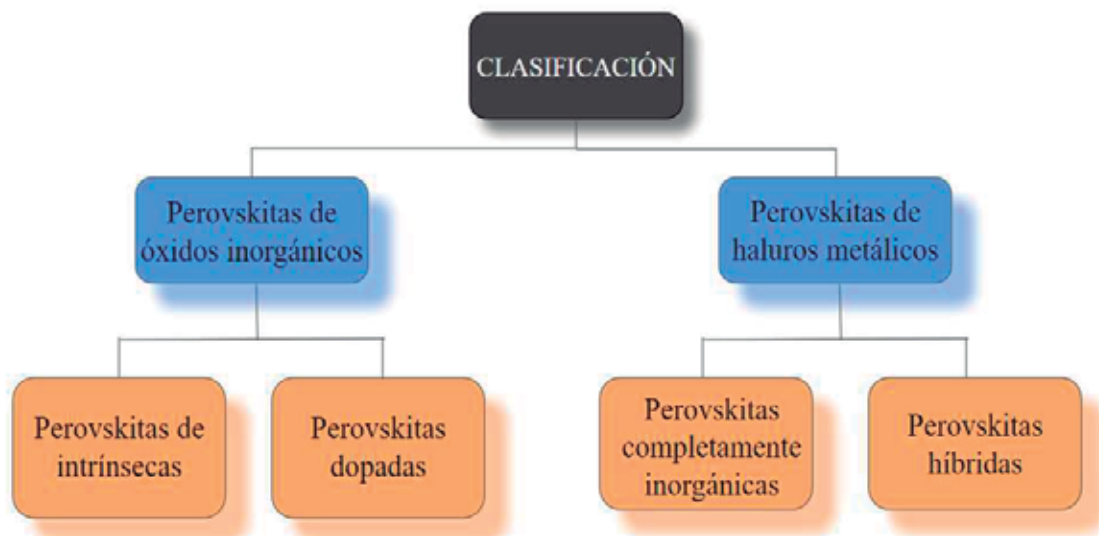


Figura 2.8 Clasificación de las perovskitas.

Los puntos cuánticos coloidales en comparación con puntos cuánticos de CsPbX_3 (perovskitas 3D) quien presenta mayor estabilidad térmica y óptica con respecto a su alto

rendimiento cuántico de fotoluminiscencia de emisión verde en estado sólido, son los puntos cuánticos de Cs_4PbX_6 [9]. Las perovskitas tridimensionales están compuestas por una red extendida y comparten esquinas $[\text{PbX}_6]^{4-}$ octaedros con A que reside en las cavidades de esta red. Sin embargo, en condiciones de funcionamiento, estas perovskitas 3D sufren de transformación de fase e inestabilidad, incluida la hidratación de la superficie y la migración de iones; por lo tanto, sus contrapartes de dimensionalidad reducida se están investigando cada vez más, especialmente para aplicaciones optoelectrónicas [22].

En condiciones de síntesis rica en Cs, se puede obtener la fase 0D de Cs_4PbX_6 (X = Cl, Br o I) (Fig. 2.9.B). Esta fase presenta una estructura cristalina con octaedros aislados $[\text{PbX}_6]^{4-}$ separados por iones Cs^+ . Se espera que esta estructura específica de las perovskitas 0D dé lugar a interesantes propiedades electrónicas y ópticas. Generalmente adoptan una conformación cúbica, con el catión A ocupando la posición central y B en los vértices del cubo, cada uno rodeado por 6X [22] (Fig. 2.9 A).

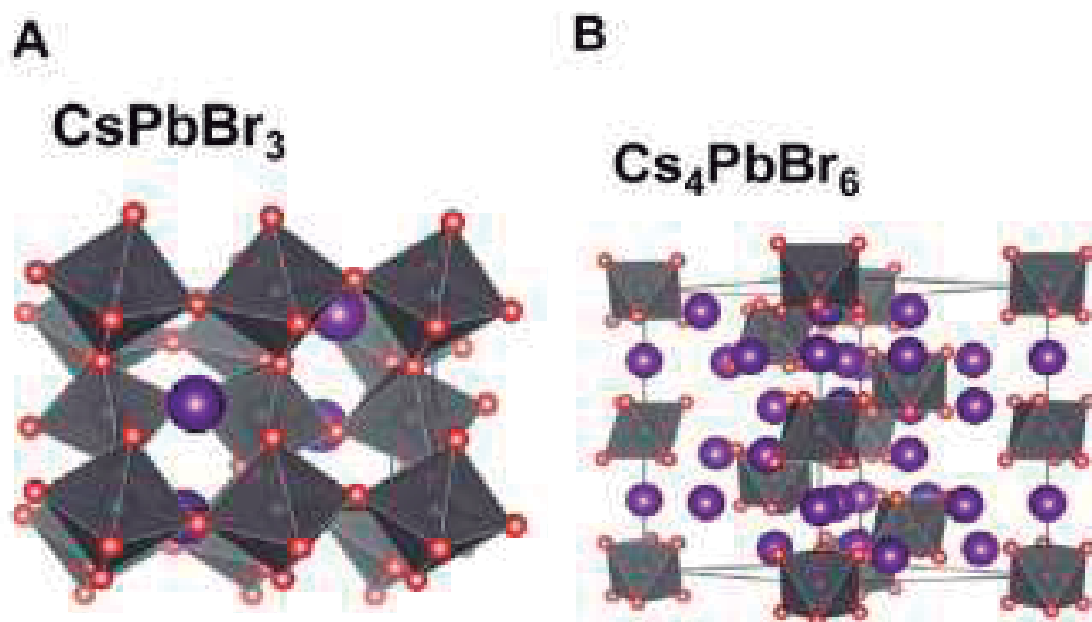


Figura 2.9 Estructuras cristalinas de CsPbBr_3 and Cs_4PbBr_6 . (A y B) [39]

Los primeros trabajos sobre las perovskitas 0D se centraron principalmente en sus propiedades fundamentales de absorción óptica y fotoluminiscencia e intentaron distinguir

sus propiedades de emisión de las de los compuestos de tipo 3D. Estos estudios han demostrado que, a diferencia de 3D y otras perovskitas 0D Cs_4PbX_6 tienen características ópticas determinadas por transiciones entre estados electrónicos de los iones Pb^{2+} , y su fotoluminiscencia resulta de la desintegración radiativa de los excitones de tipo Frenkel en los sitios Pb^{2+} . Por lo tanto, los octaedros de $[\text{PbX}_6]^{4-}$ separados en las perovskitas 0D previenen interacciones significativas entre los iones Pb^{2+} [40].

Lo que lleva a la generación de propiedades ópticas similares a las de los octaedros individuales, por lo que se espera que el aislamiento completo de los octaedros conduzca a un fuerte confinamiento cuántico e interacciones electrón-fonón que pueden causar la localización del excitón y el auto-atrapamiento, así como la formación de pequeños polarones al cargar [40]. En los LED, la luz absorbida por un semiconductor de brecha de banda directa hace que los electrones sean promovidos a la banda de conducción, cuando estos electrones regresan a la banda de valencia, se combinan con los orificios causando emisiones de luz (Fig. 2.10).

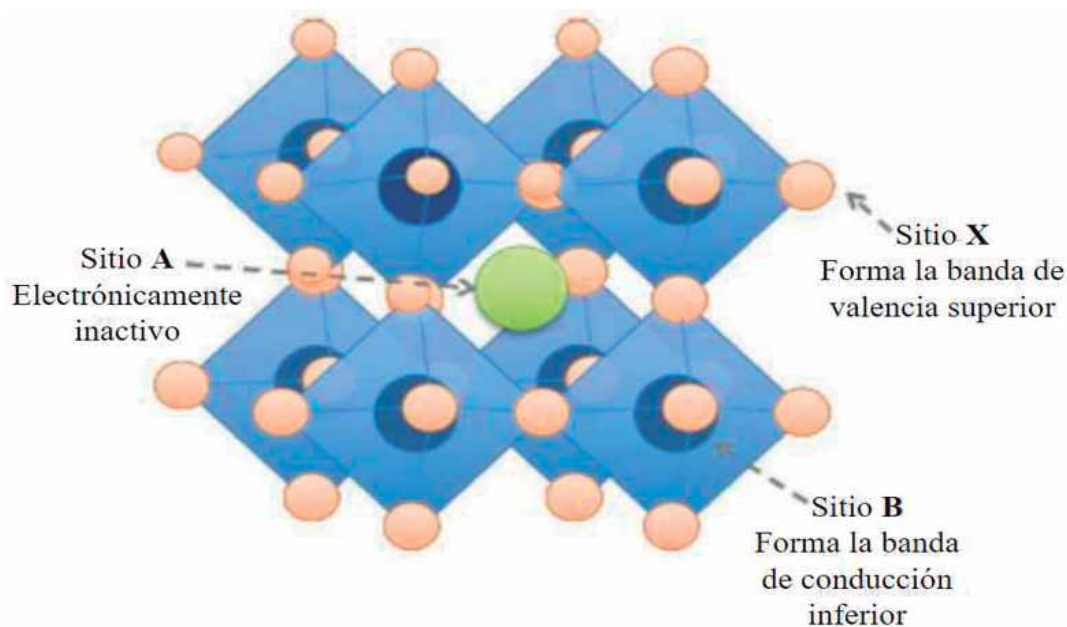


Figura 2.10 Representación gráfica de la estructura cristalina de fórmula general ABX_3 de una perovskita de haluro metálico [41].

2.7 Propiedades ópticas de los puntos cuánticos

Las propiedades importantes del punto cuántico se deben a la relación superficie/volumen, mejorando la banda prohibida y las propiedades electrónicas, esto es debido al tamaño de la estructura de banda confinada de partículas, si la banda de conducción es discreta al igual que para la de valencia, el pico de absorción ocurre debido al cambio en la estructura de bandas del material. La generación del nivel de trampa entre la conducción y la banda de valencia también ajusta las propiedades electrónicas, como la conductividad y la resistividad del material semiconductor [5]. Los espectros de absorción y emisión de CsPbX_3 (Fig. 2.11, inciso A) se pueden ajustar en toda la región espectral visible ajustando su composición (proporción de haluros en nanocristales de haluros mixtos) y tamaño de partícula [42]. Las desintegraciones de fotoluminiscencia de los nanocristales de CsPbX_3 indican tiempos de vida radiativos en el rango de 1 a 29 ns con una emisión más rápida para las nanocristales de brecha más amplia. A modo de comparación, los tiempos de caída (Fig. 2.11, inciso B), se observan MAPbI_3 (PL=765 nm) y 40–400 ns para MAPbBr_3 [39].

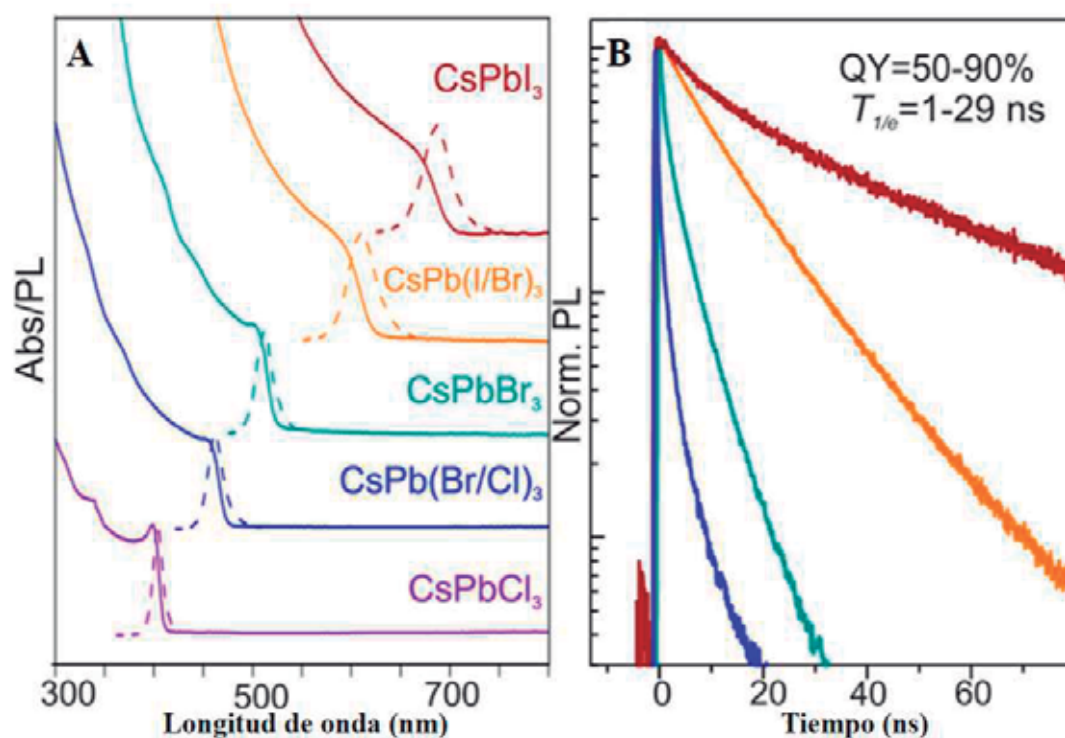


Figura 2.11 (A) Absorción óptica típica y espectros fotoluminiscentes (B) Desintegraciones de la PL resultantes para todas las muestras en tiempo de nanosegundo (ns) [42].

La fotoluminiscencia notablemente brillante de todos los nanocristales se caracteriza por una alta eficiencia cuántica (QY) de 50 a 90% y anchos de línea de emisión estrechos de 12 a 42 nm [25]. Las propiedades ópticas de los materiales están relacionadas con la interacción entre el material y las radiaciones electromagnéticas, en forma de ondas o de partículas de energía conocidas como fotones. Esta radiación puede tener características que se ubican en el espectro de luz visible o pueden resultar invisibles para el ojo humano. La fotoconducción que presentan los materiales semiconductores si el semiconductor forma parte de un circuito eléctrico. Si es suficiente la energía del fotón que llega, se excita un electrón hacia la banda de conducción o se crea un hueco en la banda de valencias. Entonces el electrón o el orificio transportan una carga a través del circuito [15] (Fig. 2.12).

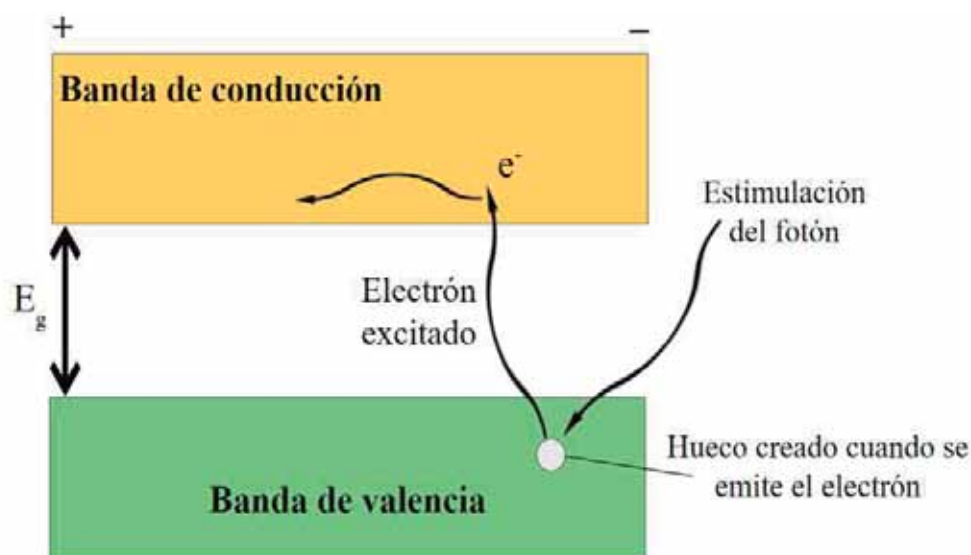


Figura 2.12 Fotoconducción en semiconductores que comprende la absorción de un estímulo por electrones excitados.

Las perovskitas exhiben una variedad de propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas ya que alrededor del 90% de los elementos de la tabla periódica pueden ser estables en su estructura. Son conocidos por sus fascinantes propiedades ópticas y electrónicas que son atractivas para dispositivos optoelectrónicos de bajo costo y alto rendimiento. Estos incluyen fotoluminiscencia sintonizable en todo el espectro visible, alta pureza de color, cromismo multicolor, altos coeficientes de absorción, alto rendimiento cuántico fotoluminiscente y largas longitudes de difusión del portador de carga. La brecha de banda

de los puntos cuánticos se puede ajustar fácilmente en longitudes de onda UV-vis-near-IR variando las composiciones de haluros ($X = I - , Br - , Cl -$) [15].

Con la distribución del tamaño de la partícula, existe un aumento en el confinamiento del excitón, esto hace que los niveles de energía en lugar de continuas pasen a ser discretas, lo que implica que existe una separación pequeña y finita entre los niveles de energía, lo que hace que los cristales más pequeños tengan bandas prohibidas grandes [13]. En los puntos cuánticos existen transiciones electrónicas del borde de la banda de conducción al principio de la banda de valencia como cualquier semiconductor, sin embargo el tamaño de la banda prohibida se puede ajustar con el tamaño del punto, es por ello que la frecuencia de emisión del punto es dependiente del intervalo de la banda, así, los puntos cuánticos en donde la partícula es pequeña producen luz con longitud de onda corta, mientras que los que poseen partículas grandes producen luz de longitudes de onda más largas. Lo anterior, cuando es interpretado en términos del color de absorción en el espectro visible, implica que los puntos cuánticos pequeños absorben luz azul, y conforme el punto incrementa se va corriendo hacia la luz roja (Fig. 2.13).[13].

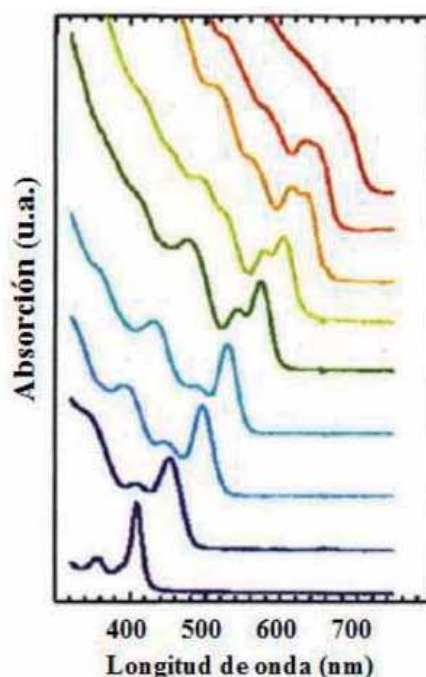


Figura 2.13 Variación del espectro de absorción de puntos cuánticos relacionado con el tamaño de la nanopartícula [3].

Los materiales de CsPbX_3 son altamente iónicos y, por lo tanto, bastante estequiométricos y ordenados debido al tamaño y la carga distintos de los iones Cs y Pb [25]. Esto es diferente de los materiales de calcogenuro multinarios que exhiben un desorden y falta de homogeneidad significativos en la distribución de cationes y aniones debido a la poca diferencia entre los diferentes sitios catiónicos y aniónicos (todos son esencialmente tetraédricos). Además, considerables desviaciones estequiométricas dan lugar a una gran densidad de estados donante-aceptor debido a varios defectos puntuales (vacantes, intersticiales, etc.) dentro de la brecha de banda, tanto superficial como profunda. Estos efectos eventualmente conducen a espectros de emisión amplios o débiles, ausencias y vidas largas de múltiples exponentes [25].

2.8 Dopaje en los sitios A y B en la perovskita

El dopaje en los nanocristales de perovskita de halogenuros metálicos se ha estudiado ampliamente para mejorar sus propiedades ópticas, electrónicas y su estabilidad estructural mediante la modificación de la estructura electrónica. Para este propósito, se ha explorado el dopaje del sitio A y B con varios iones metálicos mono, di y trivalentes. En general, el dopaje puede lograrse mediante intercambio catiónico, en el cual la brecha de banda y el color de la emisión en los nanocristales de perovskita de haluro de plomo se define principalmente por el átomo de haluro, con CsPbCl_3 con nanocristales emitiendo en azul, CsPbBr_3 en verde y CsPbI_3 en el rango espectral visible rojo (Fig. 2.14). [9].

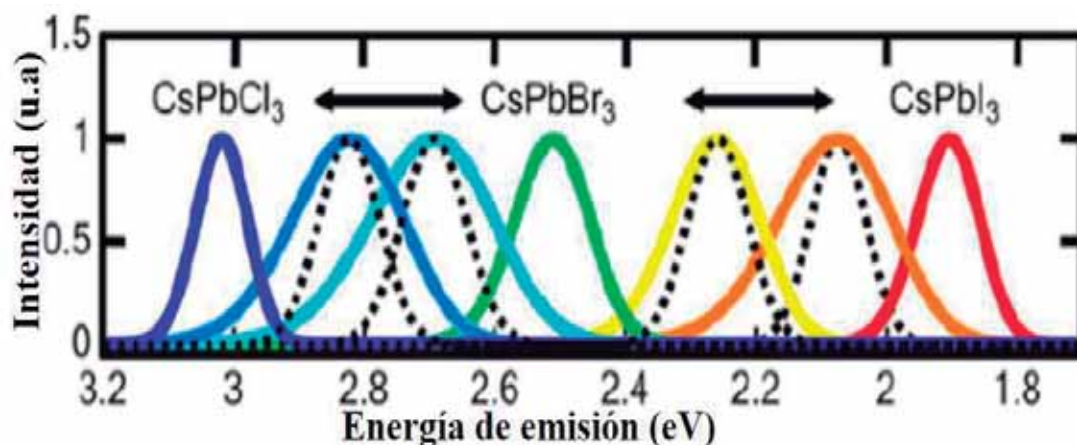


Figura 2.14 Espectros fotoluminiscente para los CsPbBr_3 (verde) y CsPbI_3 (rojo) [9].

Los nanocristales de perovskita de haluro de plomo dopados con lantánidos aparecieron en 2017, cuando el grupo de Song [4] inspeccionó una serie de CsPbCl_3 dopados con Ln^{3+} y $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ aleados con aniones que involucran la serie completa de iones lantánidos trivalentes. La Fig. 15 se muestra de manera general uno de estos estudios, organizada de arriba a abajo según el recuento de electrones 4f decreciente del dopante Ln^{3+} en los nanocristales de CsPbCl_3 y con referencia al espectro CsPbCl_3 no dopado.

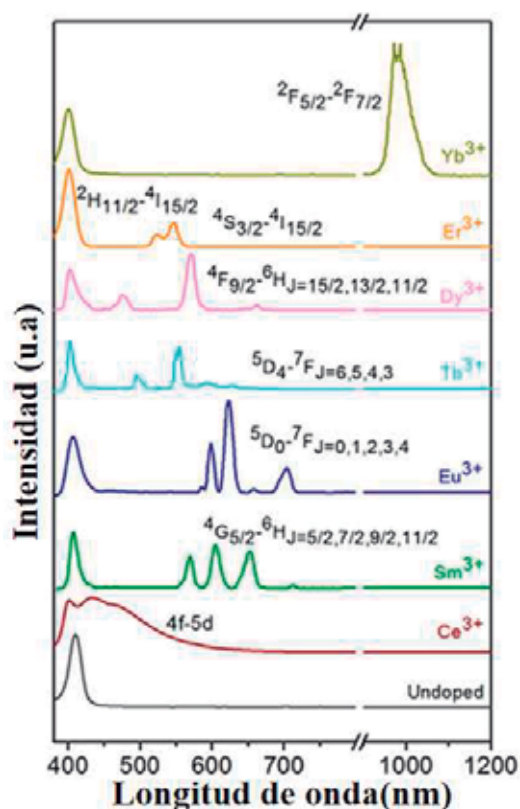


Figura 2.15 Espectro de emisión de CsPbCl_3 dopados con diferentes iones lantánidos CsPbCl_3 . [43].

Las transiciones internas f-f de los lantánidos están prohibidas por paridad y solo están débilmente acopladas a distorsiones de red que podrían relajar esta prohibición. Por lo tanto, sus tiempos de vida radiativos suelen ser extremadamente largos (milisegundos). En procesos de conversión descendente con matrices cristalinas o amorfas con solo vibraciones de baja energía, muestran rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia muy grandes [44]. En otros casos (excepto Ce^{3+}), el espectro de fotoluminiscencia muestra tanto

fotoluminiscencia excitónica como las características de emisión f-f características del lantánido conocidas a partir de estudios previos en estructuras análogas anfitrionas de cloruro. Los nanocristales dopados muestran una amplia emisión cerca de la brecha de banda de perovskita, atribuida a la conocida emisión f-d de este ion. La cual involucra fotoexcitación de perovskita seguida de relajación no radiativa dentro de la variedad 4f de estados excitados hasta que se alcanzó una brecha de energía considerable, en cuyo punto se observa la emisión f-f (Fig. 2.16) [43-45].

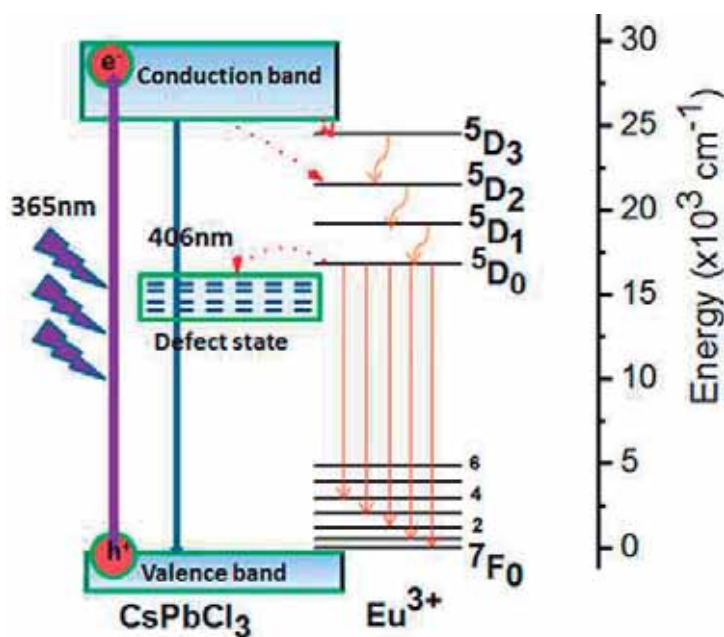


Figura 2.16 Diagrama de nivel de energía propuesto para nanocristales de CsPbCl_3 dopados con Eu^{3+} que muestra un posible mecanismo de fotoluminiscencia [9].

2.9 Estado del arte

El éxito de los nanocristales de perovskitas de halogenuros metálicos coloidales se debe principalmente a la capacidad de sintetizarlos con un excelente control sobre su forma, tamaño y composición [9].

Los informes fundamentales sobre nanocristales coloidales de perovskita uniformes, en la investigación de nanocristales coloidales de perovskitas de halogenuros metálicos han

incrementado, debido a que exhiben propiedades similares a la masa (3D) o limitadas cuánticamente (2D o 0D) según sus dimensiones. Por ejemplo, el grosor de la nanoplaqueta de perovskita se puede ajustar con precisión a una sola capa de octaedros que comparten bordes (Fig. 2.17, región fuertemente confinada cuántica) [9].

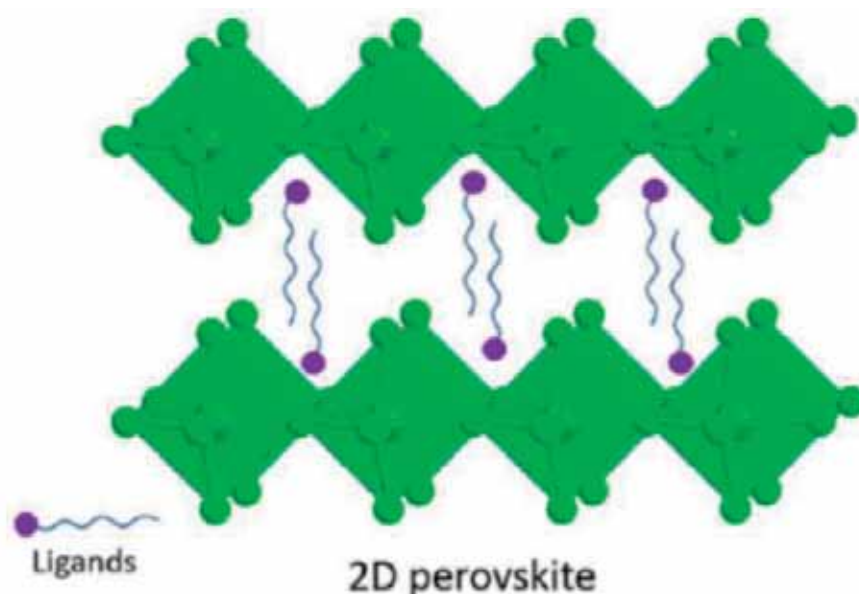


Figura 2.17 Perovskitas a dos dimensiones [9].

A lo largo de los años, las síntesis de nanocristales de perovskitas de haluro de plomo, se han optimizado hacia la monodispersidad, con rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia, estabilidad coloidal y su tamaño/forma y composición (A, B y X), además, sus propiedades ópticas se pueden ajustar mediante el autoensamblaje en superredes. En los últimos años, se han desarrollado métodos de síntesis sencillos y fiables para perovskitas de halogenuros de plomo. Como se ilustra esquemáticamente en la Fig. 2.18 [9].

Sin embargo, el método de síntesis para puntos cuánticos coloidales de perovskitas de haluro de plomo más relevante, permitió un control preciso sobre el tamaño, la distribución de tamaños y la estabilidad termodinámica de los coloides, fue la de Protesescu y

colaboradores [25] utilizaron el método de inyección en caliente (HI), que entregó CsPbX_3 nanocristales monodispersos.

Estos nanocristales CsPbX_3 no solo exhibieron valores de rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia de hasta el 100 %, sino que también mostraron efectos de tamaño cuántico similares a los puntos cuánticos clásicos.

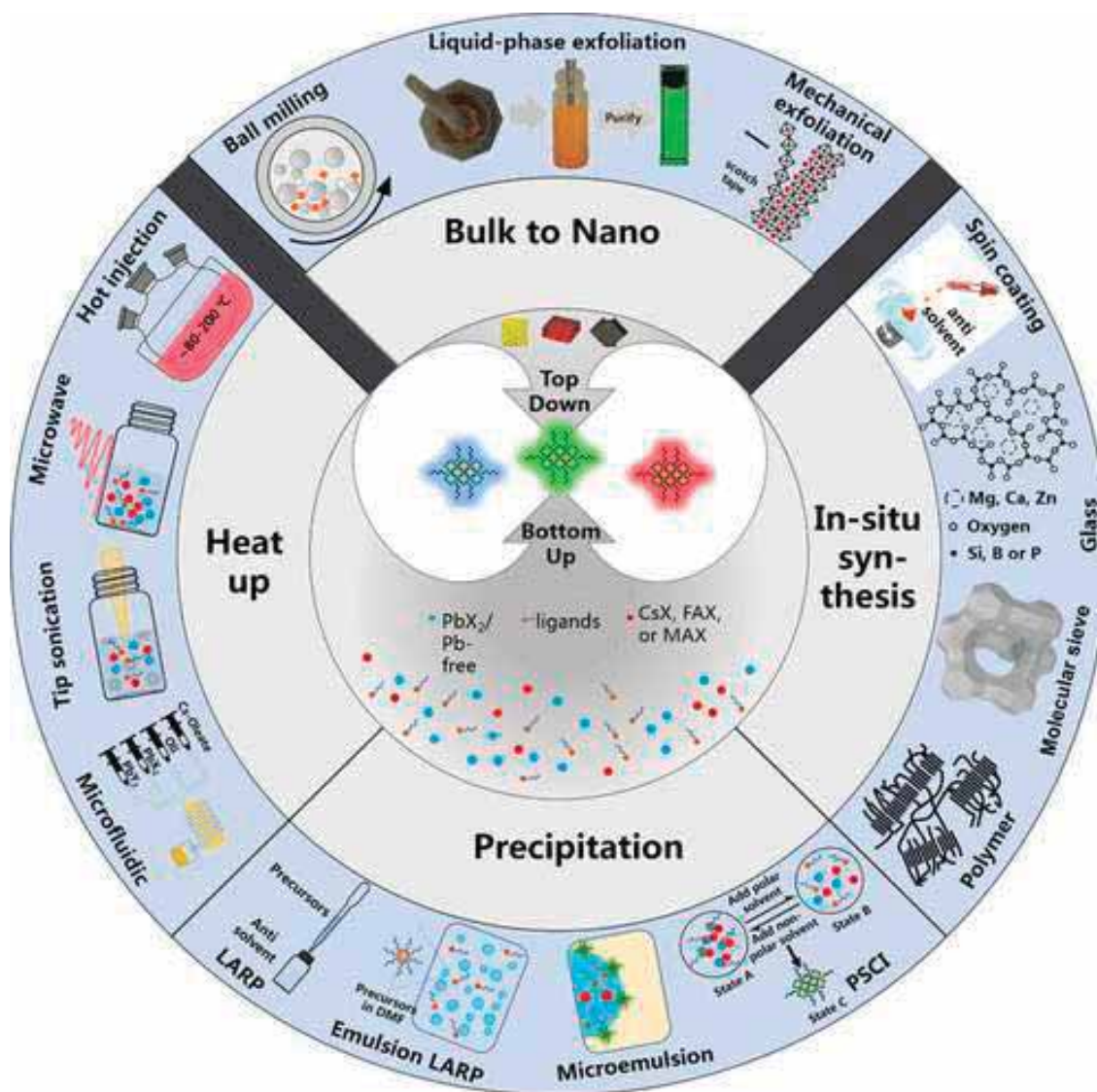


Figura 2.18 Resumen esquemático de varios métodos sintéticos para los nanocristales de perovskitas de halogenuros metálicos [9].

2.9.1 Métodos de síntesis de inyección en caliente

González-Carrero y colaboradores [37] mejoraron aún más el rendimiento cuántico fotoluminiscente de estos nanocristales al 83% al optimizar la concentración de ligando. Sin embargo, la morfología de los coloides de perovskita no estaba clara hasta la síntesis coloidal de nanocristales de CsPbX_3 bien definidas e informada por Protesescu y colaboradores [25], sintetizaron las nanocristales de CsPbX_3 adaptando una estrategia de inyección en caliente (Fig. 2.19).

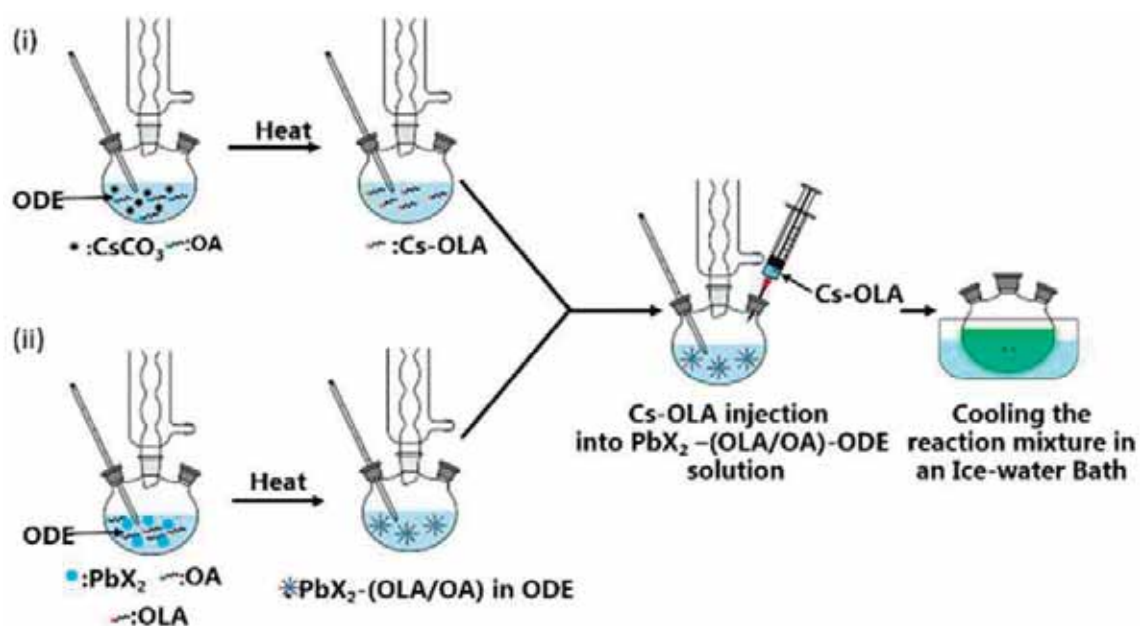


Figura 2.19 Ilustración del método de síntesis de inyección en caliente coloidal para nanocristales de CsPbBr_3 [9].

Protesescu y colaboradores [25], pudieron ajustar el tamaño de los nanocristales variando la temperatura de reacción, por lo tanto, exploraron los efectos del tamaño cuántico en esta clase de los nanocristales. Este trabajo pionero destacó claramente que los nanocristales de perovskitas de haluro de plomo, tienen un ancho de espectro de emisión estrecho con altos rendimientos cuánticos de PL (hasta 90 %) y la posición del pico fotoluminiscente se puede ajustar con precisión en todo el espectro visible (400–700 nm) de luz variando el haluro (Cl, Br, I) composición y tamaño de los nanocristales (Fig. 2.19).

Los nanocristales de perovskitas de plomo, a diferencia de los puntos cuánticos de semiconductores coloidales convencionales, muestran un rendimiento cuántico de fotoluminiscencia tan alto sin ninguna pasivación superficial [9].

El método de inyección en caliente se ha utilizado durante más de dos décadas para CdSe y desde entonces también por otros nanocristales coloidales convencionales e incluso para CsPbBr₃ generalmente se basa en la inyección de oleato de Cs presintetizado en una mezcla de reacción que contiene ligandos de PbX₂ en 1-octadeceno a altas temperaturas y atmósferas inertes, seguido de la extinción inmediata de la reacción con un baño de hielo.

Este método generalmente produce nanocristales de CsPbX₃ monodispersos de alta calidad con rendimiento cuántico de fotoluminiscencia alto y esto también se puede adaptar a la síntesis de nanocristales de perovskita sin plomo utilizando precursores adecuados [9].

A lo largo de los años, la síntesis de inyección en caliente de nanocristales de perovskitas de halogenuros metálicos se ha optimizado aún más con diferentes precursores y ligandos para lograr una mejor estabilidad y control de la forma [9]. El tamaño de los nanocristales de perovskita CsPbX₃ también se puede ajustar en un rango limitado a través de la síntesis por inyección en caliente, controlando la temperatura de reacción en lugar de la cinética de crecimiento debido a su rápida nucleación y crecimiento (1 a 3s). En general, el tamaño de los nanocristales de perovskita disminuye al disminuir la temperatura de reacción [9].

Por otro lado, Pradhan y colaboradores [9] demostraron que el tamaño de los nanocristales de CsPbBr₃ se puede reducir hasta ~3,5 nm aumentando la cantidad de oleilamina (OLA) en el medio de reacción a una temperatura fija (160°C).

Para lograr una mejor comprensión del papel de los ligandos (ácido oleico y oleilamina) en el control de la forma y el tamaño de los nanocristales de perovskita, por ello Almeida y sus colaboradores realizaron un estudio sintético sistemático variando la relación entre oleilamina, ácido oleico, correlacionado con el tamaño, la forma y distribución de los CsPbBr₃ de los nanocristales resultantes.

2.9.2 Síntesis y Transformación de Fase de Cs_4PbBr_6

Los métodos de inyección en caliente y microemulsión inversa a baja temperatura son dos métodos populares para obtener Cs_4PbX_6 nanocristales altamente monodispersos. El cual es mejor conocido por sintetizar CsPbX_3 nanocristales altamente luminiscentes, como lo muestran Protesescu y colaboradores [25], en su método desarrollado, el precursor PbBr_2 se disuelve primero en un solvente no polar con una combinación de ácido oleico y oleilamina, luego se inyectó complejo de oleato de Cs [45] (Fig. 2.20).

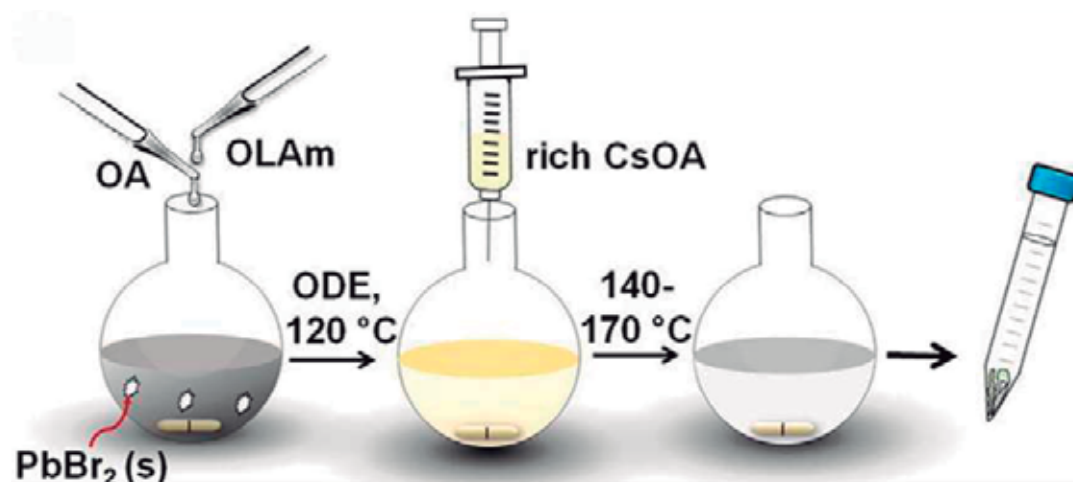


Figura 2.20 Método de inyección en caliente para sintetizar Cs_4PbBr_6 nanocristales en un entorno rico en oleato de Cs [45].

En base a esto, Akkerman y Col. [9] utilizaron una estrategia similar de inyección en caliente, pero en condiciones ricas en Cs, para obtener Cs_4PbX_6 nanocristales casi monodispersos con una distribución de tamaño de 10–36 nm

Posteriormente, Udayabhaskararao y Col. [9] desarrollaron otro método de inyección en caliente al mediar el exceso de ligandos, y descubrieron que el tamaño de Cs_4PbX_6 nanocristales se puede ajustar controlando la proporción de ácido oleico/oleilamina y también por la temperatura. Mientras tanto, Zhang y Col. [40] informaron de la síntesis de nanocristales de Cs_4PbX_6 (distribución de tamaño: 26 ± 4 nm) utilizando un método de microemulsión inversa a baja temperatura (Fig. 2.21).

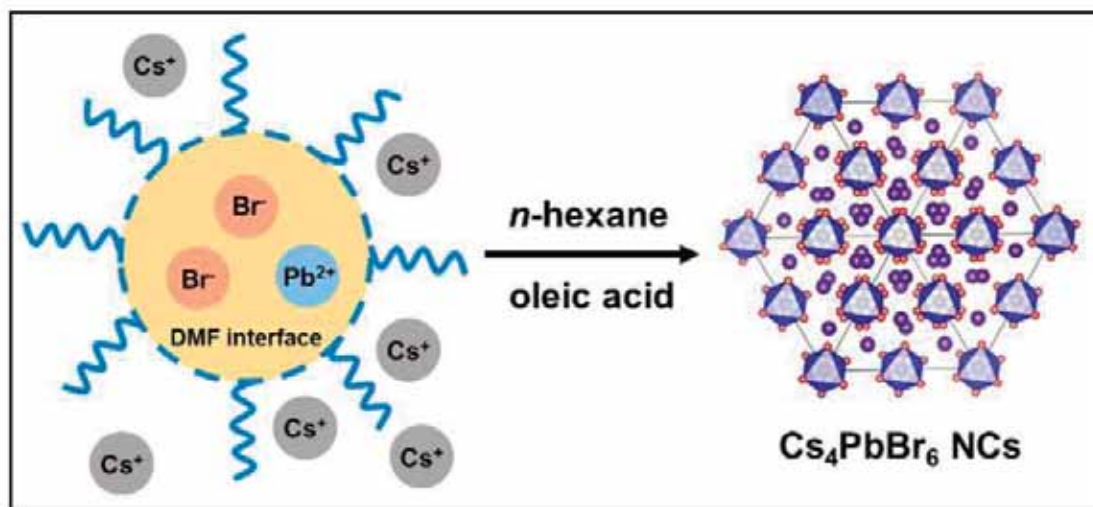


Figura 2.21 Método de microemulsión inversa a baja temperatura para sintetizar Cs_4PbBr_6 nanocristales formadas en la interfaz entre una fase de "aceite" (*n*-hexano) y una fase "acuosa" (DMF) [9].

Los precursores PbBr_2 y Cs-oleato se disolvieron primero en una fase acuosa y hexano, respectivamente. Estos dos solventes son inmiscibles, por lo tanto, la velocidad de nucleación de nanocristales fue controlada por la liberación lenta de iones Cs^+ del complejo Cs-oleato cuando se mezclaron los solventes. El método de microemulsión se ha utilizado para obtener otros nanocristales de perovskita inorgánica con diferentes dimensionalidades (CsPbBr_3 y CsPb_2Br_5), así como los nanocristales Cs_4PbBr_6 altamente emisivas libres de ligandos [9].

Recientemente, Hui y Col. [9] informaron un método de un solo paso para la síntesis de Cs_4PbBr_6 nanocristales mezclando tres precursores independientes de Cs, Pb y Br, propusieron una vía de dos pasos para formar nanocristales de Cs_4PbBr_6 . Primero, los precursores de Pb y Br reaccionan inmediatamente para formar intermediarios (es decir, $[\text{PbBr}_4]^{2-}$, $[\text{PbBr}_3]$ y $[\text{PbBr}_6]^{4-}$), y luego el precursor de Cs induce el ensamblaje de los intermediarios en nanocristales Cs_4PbBr_6 . Dicha reacción da una cinética de nucleación y crecimiento muy rápido. Lo cual muestra que la mayor parte del crecimiento ocurre en los primeros segundos (1-3 s), para obtener los QD en un rango de 4-15 nm, con una temperatura de reacción (140 a 200 °C) [25].

2.10 Aplicaciones optoelectrónicas de puntos cuánticos

Rauch y colaboradores [8], dieron un paso sustancial en el desarrollo de sensores de imagen de puntos cuánticos al demostrar detectores de infrarrojo cercano de alto rendimiento ($>50\%$ de eficiencia cuántica externa), que se pueden integrar directamente en la electrónica estándar.

Los dispositivos semiconductores convencionales deben cultivarse al vacío utilizando costosas técnicas de crecimiento epitaxial que no se pueden realizar en la industria; por el contrario, los puntos cuánticos coloidales se pueden verter simplemente sobre un sustrato adecuado la tecnología LED de punto cuántico (QD-LED) avanza a un ritmo rápido y continúa cerrando la brecha de rendimiento con LED orgánicos (OLED) y pantallas de cristal líquido (LCD) [8].

La evolución de la eficiencia máxima de puntos cuánticos LED (Fig. 2.22) a lo largo del tiempo, desde la demostración temprana de electroluminiscencia eficiente al 0.001% en 1994, hasta el informe reciente de la empresa de QD Vision de dispositivos con eficiencia cuántica externa del 7% (tan alto como 14 lm W^{-1}) [8].

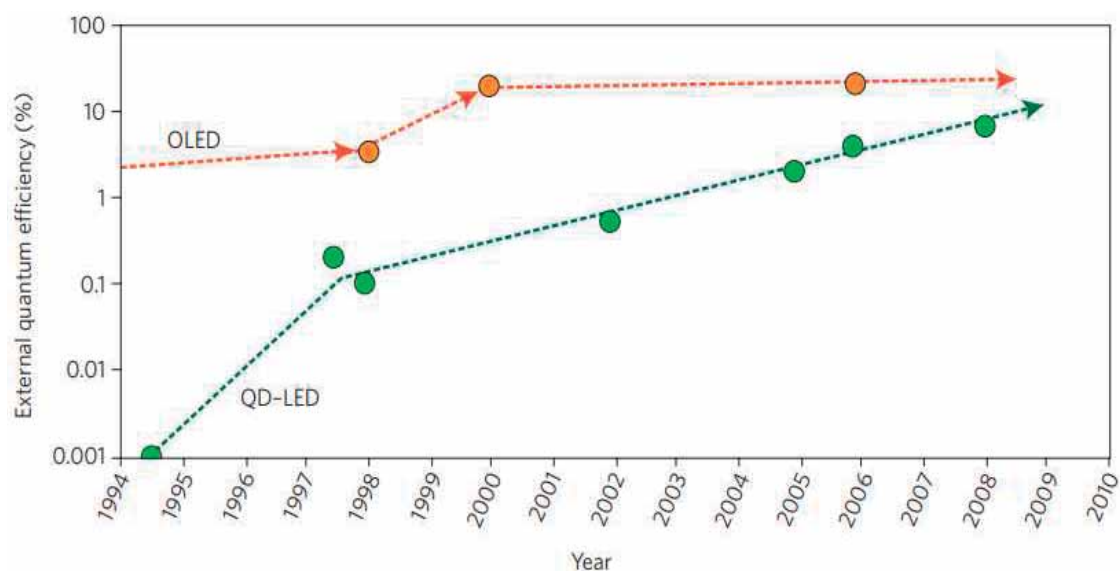


Figura 2.22 Evolución de la eficiencia de los puntos cuánticos LED (círculos verdes) arriba de ellos la historia, y comparación con LED orgánicos [8].

Los LEDs basados en perovskitas de haluro de plomo surgieron hace más de una década. Sin embargo, no se informó de electroluminiscencia en ese momento debido a la débil emisión de luz de las perovskitas de haluros de plomo [10].

Sin embargo, en los últimos años, ha habido desarrollos significativos y las perovskitas de haluro de plomo, por lo cual, han vuelto a ser el centro de atención, no solo como absorbentes de fotones altamente eficientes en las células solares, sino también como emisores de fotones eficientes en los LED [10].

Las eficiencias cuánticas externas de los LED de perovskitas de haluro de plomo alcanzaron el mismo nivel que los LED orgánicos y los LED puntos cuánticos de seleniuro de cadmio coloidal de más del 20 % en solo 5 años. En los dispositivos QLED típicos están compuestos de ITO/ PEDOT: PSS/ PVK/ QDs / TPBi / LiF/ Al, el cual consta de múltiples capas de óxido de indio y estaño (ITO), poli (etilendioxitiofeno), poliestireno sulfonato (PEDOT: PSS, 40 nm), poli (9- vinilcarbazol) (PVK, 10 nm), perovskita puntos cuánticos (10 nm), TPBi (40 nm) y LiF/Al (1/100 nm), como se muestra en la Fig. 2.23 [10].

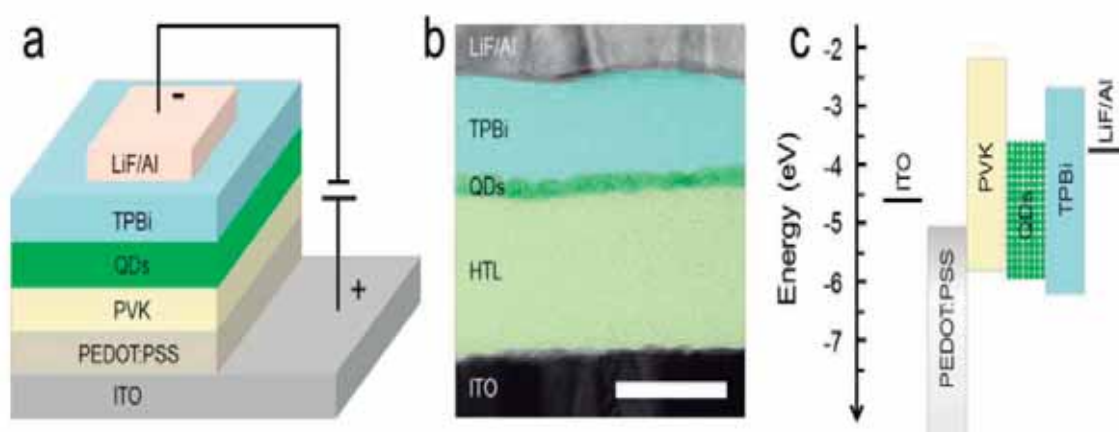


Figura 2.23 Ilustración de un dispositivo multicapa de perovskita. (a) Estructura del dispositivo. (b) sección transversal vista con microscopio electrónico de transmisión de la multicapa del material con distinto contraste a una escala de 50 nm. (c) Diagrama de nivel de energía de banda plana [8].

Por lo tanto, exhibe electroluminiscencia (EL) azul, verde y naranja, lo que demuestra que las puntos cuánticos de perovskita totalmente inorgánicas tienen potencial para convertirse en una nueva clase de candidatos para aplicaciones de comunicación óptica, iluminación y visualización de bajo costo (Fig. 2.24) [20].

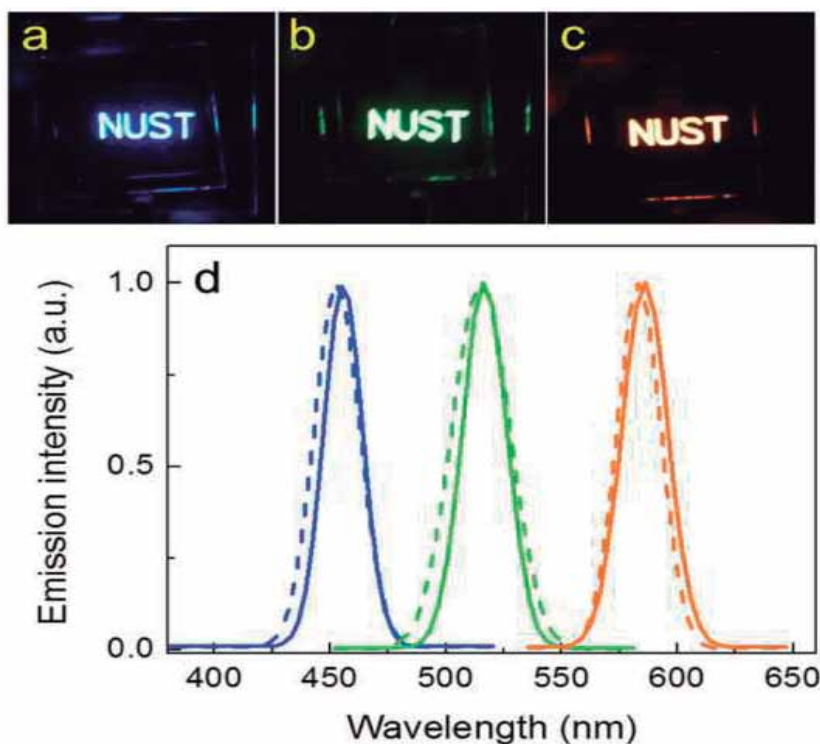


Figura 2.24 (a–c) Fotografías de dispositivos QLED con el logotipo de la Universidad de Ciencia y Tecnología de Nanjing (NUST). (d) Los espectros EL (línea recta) de muestra que se muestra en (ac) bajo un voltaje aplicado de 5,5 V, y los espectros PL (línea discontinua) de los puntos cuánticos dispersos en hexano [14].

Estos sistemas tienen un gran potencial para futuras aplicaciones tecnológicas, en el área de la optoelectrónica, los dispositivos emisores de luz de perovskita de haluro de plomo (PeLED) han atraído un gran interés para aplicaciones en pantallas de película delgada e iluminación de estado sólido, debido a sus emisiones de banda estrecha, propiedades de color sintonizables, facilidad de procesamiento de la solución [20], la alta eficiencia de fotoluminiscencia y la emisión de luz sintonizable que cubren todo el rango de longitud de

onda visible, los puntos cuánticos de perovskita de haluro de plomo y cesio tienen un enorme potencial en LEDs [8].

Para cumplir con los requisitos comerciales de pantallas e iluminación, se ha invertido una gran cantidad de esfuerzo en mejorar la eficiencia cuántica externa (EQE) de los diodos emisores de luz de perovskita, y se ha logrado una mejora significativa para los PeLED, con EQE aumentando desde menos del 1% en 2014 a más del 21% en 2020 [43]. Lo cual es probable que la tecnología de puntos cuánticos se comercialice primero en aplicaciones donde el color, la potencia y el diseño son más importantes. En las pantallas, se trata de mejorar la eficiencia, la vida útil de los dispositivos individuales y en el desarrollo de técnicas de fabricación que escalarán a las grandes áreas necesarias para la competencia de costos con las pantallas LCD [10].

En fotodetectores, mantener la eficiencia de los dispositivos mientras se aumenta su absorción es importante para lograr el éxito general [10]. Inspirados por láser y LED recientes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, estos puntos cuánticos de perovskita totalmente inorgánicos tienen un enorme potencial para convertirse en una nueva clase de materiales emisores en futuros QLED prácticos. Hasta ahora, no se han reportado QLEDs basados en nanocristales de haluro de plomo de cesio y perovskita totalmente inorgánicos [6]. La tecnología se está acercando rápidamente a la eficiencia de los LED orgánicos, Samsung informó que su pantalla tiene una vida útil de 50 horas con un brillo de 1,000 nits (el de un televisor típico), un logro que fue posible gracias a la selección cuidadosa de materiales de transporte de carga inorgánicos, así como al control cuidadoso de las condiciones de procesamiento. La saturación de color demostrada es mucho mejor que la que se puede lograr con LED orgánicos o LCD con unidades de retroiluminación convencionales [10].

Otra aplicación para puntos cuánticos de perovskita coloidal está en láseres, en los cuales existe un aumento en las actividades de investigación y desarrollo de láseres, basados en nanocristales de perovskita de alto rendimiento porque los nanocristales de perovskita combinan las ventajas que se pueden derivar de nanocristales coloidales y materiales de perovskita de haluro, a saber, fácil procesabilidad de la solución, sintonizabilidad de banda

prohibida, grandes secciones transversales de absorción y bajas tasas de recombinación no radiativa. En general, hay dos tipos de nanocristales de perovskita de haluro, es decir, los nanocristales de perovskita de haluro híbrido orgánico-inorgánico (OIHP) y los nanocristales de perovskita de haluro totalmente inorgánicas (IHPN) [9].

Los nanocristales de perovskita de haluro totalmente inorgánica manifiestan una mejor estabilidad frente a la humedad y el oxígeno que los nanocristales de perovskita de haluro totalmente orgánico-inorgánica ya que los compuestos orgánicos tienden a disociarse cuando se exponen a las condiciones ambientales. Hasta ahora, tanto los nanocristales de perovskita de haluro totalmente inorgánica como los nanocristales de perovskita de haluro totalmente orgánico-inorgánica, los nanocristales han mostrado un excelente rendimiento de ganancia óptica y se han utilizado en una variedad de dispositivos láser, incluidos los láseres aleatorios, láseres de modo de galería susurrante (WGM), láseres de retroalimentación distribuida (DFB), láseres emisores de superficie de cavidad vertical (VCSEL), e incluso conjuntos de láser de área grande de alta resolución con salidas multicolores [9].

2.11 Otras áreas de estudio de los puntos cuánticos

En el área de biología y medicina los puntos cuánticos han encontrado una salida popular en etiquetas y marcadores fluorescentes. En biología, gran parte de la I + D se centra ahora en garantizar que los materiales sean seguros para su uso en organismos vivos y en abrir usos en la medicina de diagnóstico. Las preocupaciones sobre la salud y la seguridad humanas son un obstáculo para la comercialización en esta área [25].

En la área fotovoltaica, los informes más recientes sobre dispositivos fotovoltaicos altamente eficientes, con eficiencias de conversión de energía certificadas cercanas al 20% que utilizan haluros de plomo híbridos orgánicos-inorgánicos MAPbX_3 ($\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3$, $\text{X} = \text{Cl, Br e I}$) como capas absorbentes semiconductoras [25].

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y reactivos

La Tabla 3.1 muestra los nombres de los reactivos, fórmula química, estado de agregación en el que se utilizó el reactivo, peso molecular y los peligros o advertencias de su uso (pictogramas) que se encuentran representados en la Fig 3.1.

Tabla 3.1 Antecedentes de reactivos empleados.

Reactivo	Fórmula química	Estado de agregación	Peso molecular (g/mol)	Peligros y advertencias de uso
Bromuro de Cesio	CsBr	Sólido	212.81	Fig. 25
Bromuro de Plomo	PbBr ₂	Sólido	367.01	Fig. 25
Ácido oléico (OA)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH.	Líquido, soluble en alcohol	282.46	No es para uso doméstico
Oleilamina (OLA)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ CH ₂ NH ₂	Líquido	267.49	Fig. 25
Octadeceno (ODE)	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH=CH ₂	Líquido	254.48	Fig. 25
Cloruro de Europio	EuCl ₃ · 6 H ₂ O	Sólido	258.32	No es para uso doméstico



Figura 3.1 Pictogramas de los reactivos utilizados.

La Tabla 3.2 exhibe las especificaciones de marca y pureza de los reactivos empleados en la síntesis.

Tabla 3.2 Especificaciones de marca y pureza de los reactivos empleados.

Reactivo	Marca	Pureza	Número de Lote
Bromuro de cesio	Sigma Aldrich (S.A.)	99.999% base de trazas de metales	0000068929
Bromuro de plomo	S.A.	99.999% base de trazas de metales	MKCJ8146
Ácido oléico	S.A.	90%, grado técnico	MKCF0982
Oleilamina	S.A.	70%, grado técnico	STBH1921
Octadeceno	S.A.	90%, grado técnico	SHBK4349
Cloruro de Europio	S.A.	99.999% base de trazas de metales	MKBC7054V

3.2 Síntesis de puntos cuánticos coloidales de CsPbBr₃ puro y dopado por inyección en caliente

La Fig 3.2 exhibe la metodología experimental para la síntesis de los puntos cuánticos por el método de inyección en caliente. El cual consistió en la obtención del precursor de cesio, en una cámara de guantes de atmósfera inerte de nitrógeno, se pesaron 0.17 g de CsBr y se colocaron en matraz de tres bocas con un agitador magnético. El matraz se selló para evitar el contacto con el aire y se le inyectaron 10 mL octadeceno y 0.65 mL de ácido oleico. Posteriormente, se elevó la temperatura de la solución resultante hasta 120 °C y se mantuvo en agitación en la parrilla magnética (la temperatura fue monitoreada con un termopar). Se controló la atmósfera dentro del matraz, primero se conectó al vacío y después se introdujo gas de nitrógeno. Con la atmósfera de gas inerte, se elevó la temperatura de la solución a 150 °C, y se obtuvo el Cs-precursor (matraz A).

Por otro lado, en la cámara de guantes de atmósfera inerte de nitrógeno se pesaron 0.069g de PbBr₂ y esta sal se colocó en otro matraz de tres bocas (matraz B). De la misma manera, se adicionaron 0.55 mL de oleilamina y 1 mL de ácido oleico con el propósito de solubilizar la sal y estabilizar los puntos cuánticos coloidalmente.

Para la síntesis de los puntos cuánticos de CsPbBr₃ dopados al 0.1 %mol de EuCl₃, se tomaron 4.68 mL de la solución patrón (0.0387 g de EuCl₃ aforado en 50 mL de octadeceno) con 0.32 mL de octadeceno para completar 5 mL. Mientras que, para la síntesis de puntos cuánticos de CsPbBr₃ sin dopar, se adicionaron únicamente 5 mL de octadeceno. Posteriormente, el procedimiento fue el mismo para ambos casos (dopado y sin dopar), hasta llegar a la temperatura de 120 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, se procedió a generar la atmósfera inerte dentro del matraz de tres bocas, para lo cual, primero se realizó vacío y, después, se inyectó el gas de nitrógeno. Con estas condiciones de temperatura y atmósfera controladas, se introdujeron 0.55 mL de oleilamina y 1 mL de ácido oleico. Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 165 °C.

El cs-precursor previamente obtenido (matraz A) se mantuvo a una temperatura de 150 °C.

Se inyectaron rápidamente 0.4 mL de este precursor de Cs al matraz B. La temperatura del matraz se mantuvo entre 150 °C-165 °C, debido a que el tamaño de los puntos cuánticos incrementa proporcionalmente con la temperatura de reacción [19]. Por último, la solución se enfrió inmediatamente.

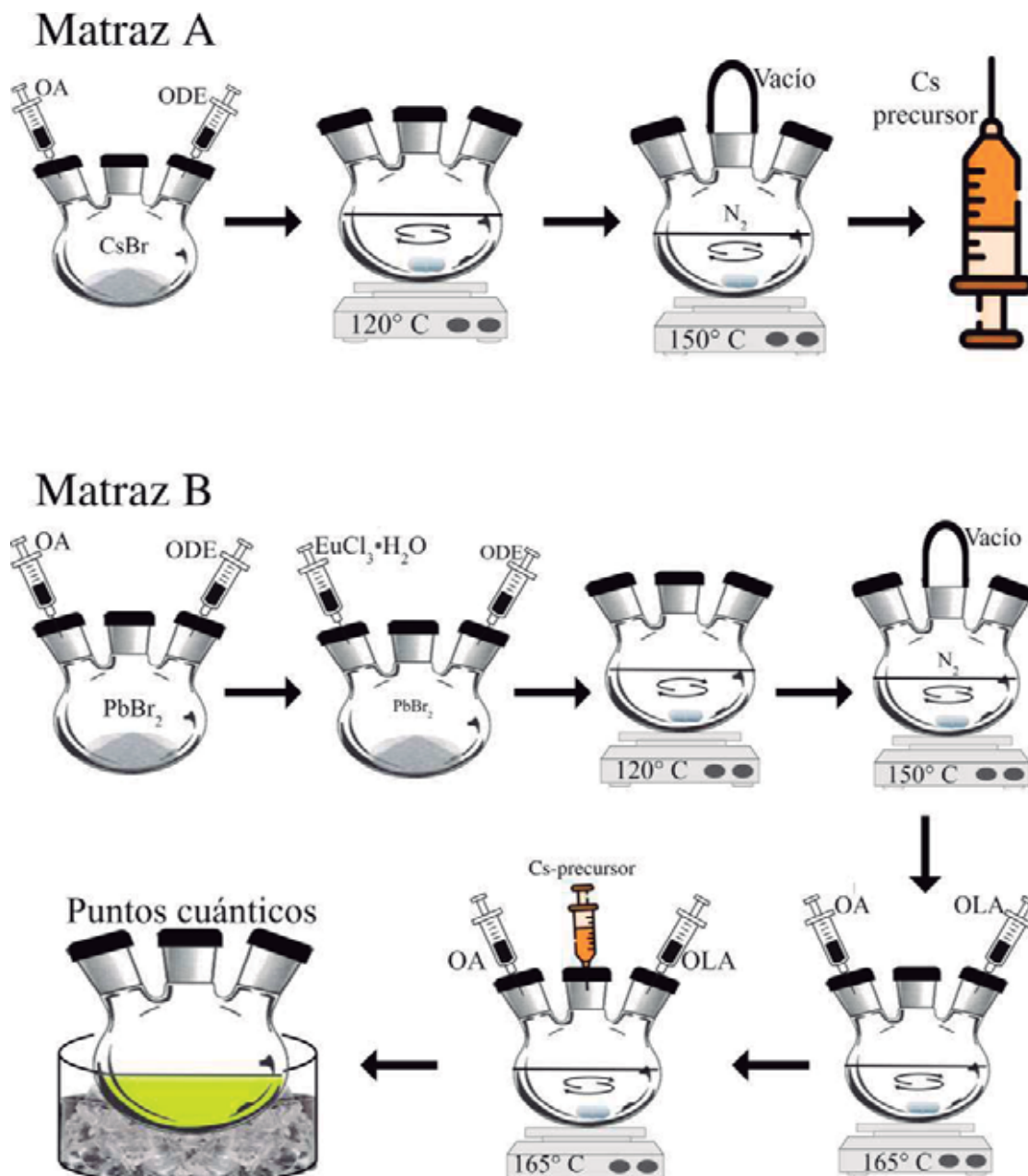


Figura 3.2 Método de síntesis de inyección en caliente de puntos cuánticos de CsPbBr₃ dopado con EuCl₃

Una vez completada la reacción de los puntos cuánticos, la solución coloidal obtenida fue colocada en un vial y fue excitada con una lámpara de luz ultravioleta, como se ejemplifica en la Fig. 3.3.



Figura 3.3 Fluorescencia de los puntos cuánticos excitados con luz ultravioleta

3.3 Caracterización de los puntos cuánticos

La caracterización estructural y morfológica, así como, la evaluación de las propiedades ópticas de los puntos cuánticos de CsPbBr_3 puros y dopados se llevó a cabo mediante diferentes técnicas complementarias entre sí. Difracción de rayos X (DRX) permitió identificar las estructuras cristalinas que presentan los puntos cuánticos sintetizados. Las muestras fueron secadas en una atmósfera. Se utilizó un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance. Mediante la técnica de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) se elucidó la morfología y tamaño de los puntos cuánticos sintetizados. Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM modelo 2100F. Los espectros de absorción de UV-VIS se obtuvieron con el espectrofotómetro UV-VIS-NIR de la serie Cary de Agilent Technologies (Cary 5000). La emisión se analizó con el espectrógrafo Spectra Pro 2300i, se utilizó una lámpara de xenón, el monocromador 2300i de Acton Research y el tubo fotomultiplicador R955 de Hamamatsu [46-48].

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados de los puntos cuánticos puros y dopados con EuCl_3 sintetizados por el método de inyección en caliente, así como su caracterización mediante las técnicas de DRX, MET, espectroscopía de absorción y emisión.

4.1 Fotografías de los puntos cuánticos excitados con luz ultravioleta

Los puntos cuánticos obtenidos por el método de inyección en caliente, se observaron con la lámpara de luz ultravioleta en una longitud de onda de 370 nm, mostrando luminiscencia. (Fig. 4.1) Las fotografías son claramente distintas, debido a que los puntos cuánticos dopados con EuCl_3 son excitados con la luz ultravioleta y sin excitar, es decir ponerlos bajo la luz ultravioleta.



Figura 4.1 Fotografías comparativas de los puntos cuánticos: A) Sin excitar, B) Excitados.

Los puntos cuánticos de perovskitas de CsPbBr_3 sin dopar y dopado obtenidos, se colocaron en viales (Fig. 4.2 y Fig. 4.3), los cuales permiten observar su emisión, al ser excitados con la lámpara comercial a la longitud de onda en 370 nm. En la Fig. 4.2 se observa una emisión de los puntos cuánticos sin dopar en color verde, la cual es menos

intensa a simple vista en comparación a los puntos cuánticos dopados con EuCl_3 (Fig. 4.3) los cuales presentan un color verde intenso.



Figura 4.2 Puntos cuánticos de perovskita CsPbBr_3 sin dopar, excitados con luz UV, con una longitud de onda de 370 nm.



Figura 4.3 Puntos cuánticos de perovskita dopado con CsPbBr_3 con EuCl_3 , excitados con lámpara UV, con una longitud de onda 370 nm.

La Fig. 4.4, se muestra de mejor manera la comparación entre los puntos cuánticos sintetizados de CsPbBr_3 , los cuales son puro de lado izquierdo y dopado con EuCl_3 del lado en la derecha, en dicha imagen se puede ver con claridad como los puntos cuánticos de perovskita CsPbBr_3 dopado, tienen un color verde más intenso en comparación con los puntos cuánticos de CsPbBr_3 puro.



Figura 4.4 Comparación de puntos cuánticos de perovskitas de CsPbBr_3 puro (izquierda) y dopado (derecha) excitados con lámpara en una longitud de onda 370 nm.

Con la Fig. 4.4 se puede apreciar a simple vista un incremento en la emisión en los puntos cuánticos de perovskitas de CsPbBr_3 dopado con EuCl_3 .

Lo anterior es debido a que los puntos cuánticos de CsPbX_3 completamente inorgánicos ($\text{X}=\text{Cl}$, Br o I , o una mezcla de los mismos) presentan una gran estabilidad fotoluminiscencia ampliamente ajustable (PL, 400–700 nm) y altos rendimientos cuánticos de fotoluminiscente, por lo tanto, el dopaje de impurezas introduce funcionalidades novedosas en los puntos cuánticos tradicionales, donde se utiliza para impartir comportamientos de semiconductor de tipo p y n, magnetismo y fotoluminiscencias relacionadas con impurezas [24].

4.2 Resultados de difracción con rayos X (DRX)

En la Fig. 4.5, se muestra el difractograma con los resultados de cada pico importante para la muestra de $\text{CsPbBr}_3/\text{CsPb}_2\text{Br}_5/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ correspondiente a la muestra sin dopar y la muestra dopada de $\text{CsPbBr}_3/\text{CsPb}_2\text{Br}_5/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6:\text{EuCl}_3$ 0.1% mol. En la cual, se muestran los sistemas cristalinos, tetragonal (T) CsPb_2Br_5 , #JCPDS 04-015-9683, ortorrómbica (O) CsPbBr_3 , #JCPDS 00-025-0211 y romboédrica (R) Cs_4PbBr_6 #JCPDS 01-074-2251.

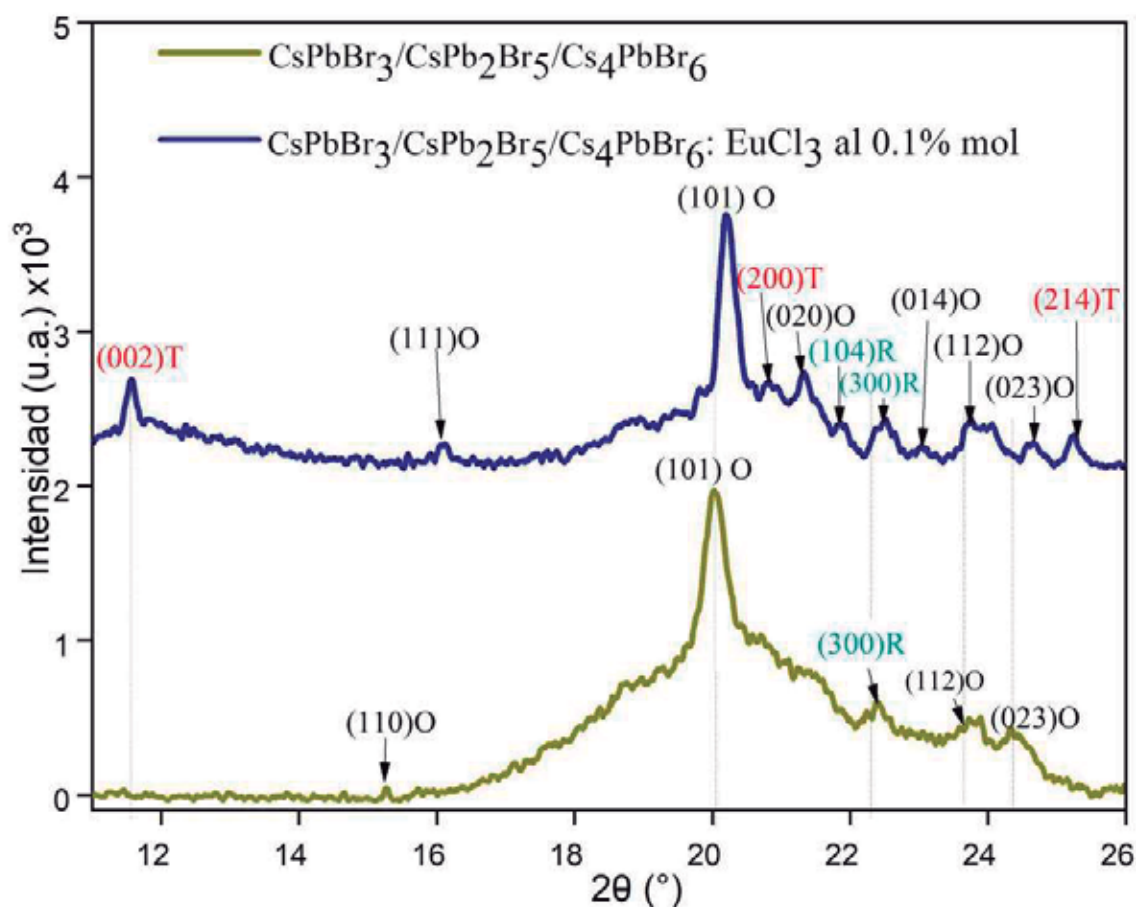


Figura 4.5 Difractograma de los puntos cuánticos puro y dopado

El patrón de DRX de la muestra sin dopaje presentó los siguientes planos cristalinos: (110), (101), (300), (121) y (023), correspondientes a la fase ortorrómbica CsPbBr_3 . Además, se observó la fase romboédrica Cs_4PbBr_6 , a partir de la existencia del plano 100%, el cual es (300). En referencia a la muestra dopada el patrón de DRX, presentó los planos cristalinos

(002), (200) y (214), los cuales son los más importantes, de la fase tetragonal CsPb_2Br_5 . Además mostró la fase romboédrica Cs_4PbBr_6 , cuyos planos cristalinos más significativos son (104) y (300). Por último también se observó, la fase ortorrómbica CsPbBr_3 cuyos planos cristalográficos son (111), (101), (020), (112) y (023).

La fase en mayor proporción fue la ortorrómbica (CsPbBr_3), sin embargo, se sabe que CsPbX_3 cristaliza en los polimorfos ortorrómbico, tetragonal y cúbico de la red de perovskita, por lo cual, se confirma la presencia de la estructura perovskita de los puntos cuánticos sintetizados [44-45]. De igual manera, se observa en la Fig 4.5 un corrimiento de los picos hacia la derecha para la muestra dopada, esto atribuido al dopaje de EuCl_3 , lo que indica una alteración en la red cristalina, debido que al ir hacia un mayor 2θ presenta una contracción de la red [48].

4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Los puntos cuánticos fueron analizados mediante MET. La Fig 4.6 muestra dos imágenes a altas ampliificaciones.

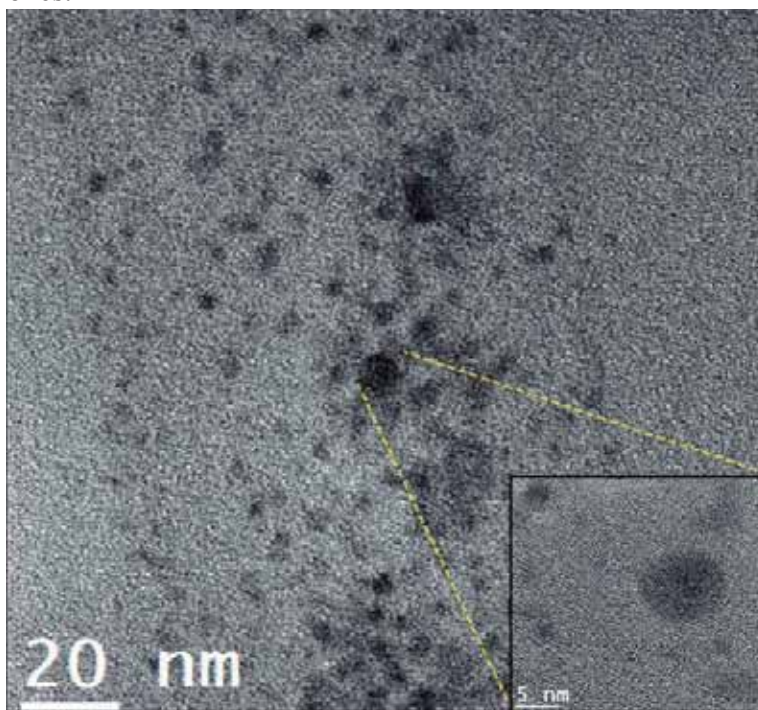


Figura 4.6 Imágen de los puntos cuánticos obtenidas mediante MET

La Fig 4.6 muestra la morfología de los puntos cuánticos, los cuales son esféricos y para conocer su tamaño de partícula promedio se realizó un histograma el cual se muestra en la Fig 4.7.

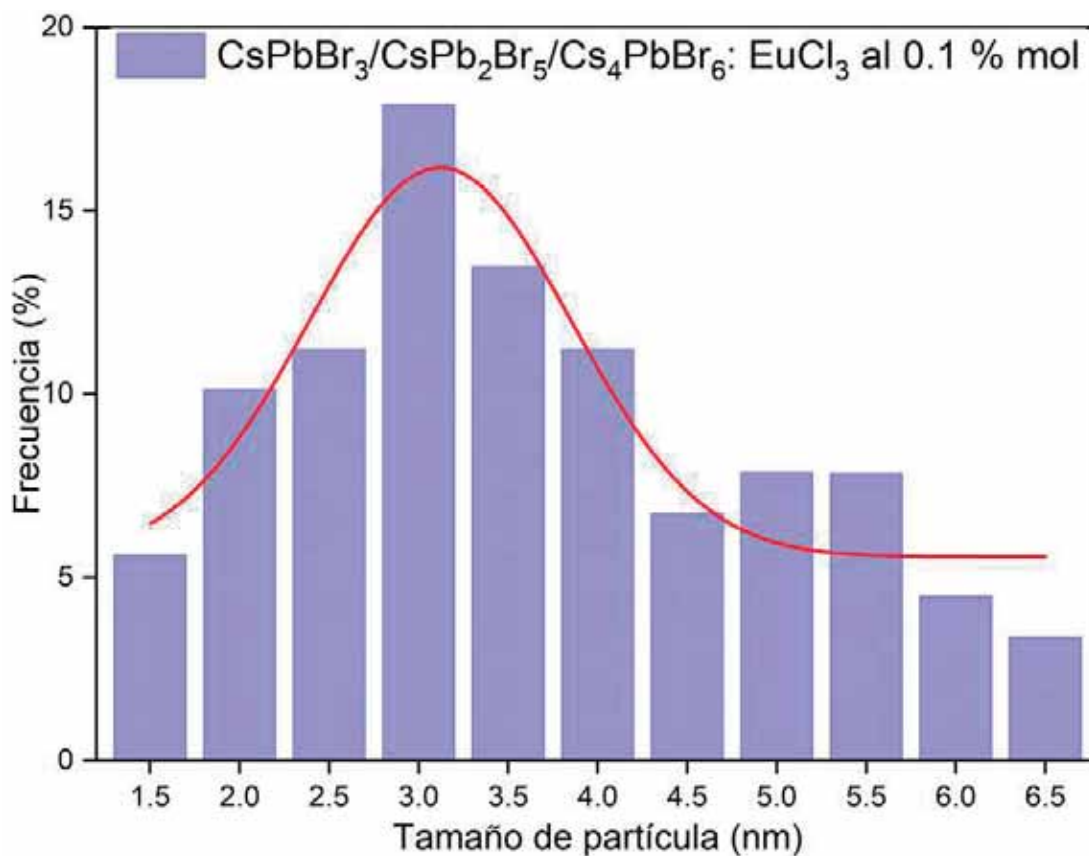


Figura 4.7 histograma para la muestra dopada

El tamaño de partícula promedio para la muestra dopada es de 3.5 nm, el cual pertenece al tamaño de partícula responsable del color verde el cual tiene un rango de diámetro entre 3nm-4nm [4].

4.4 Absorción de UV-VIS

Para conocer la absorción de radiación UV-VIS de los puntos cuánticos, se realizaron las mediciones en función a la longitud de onda, los resultados se muestran en la Fig. 4.8.

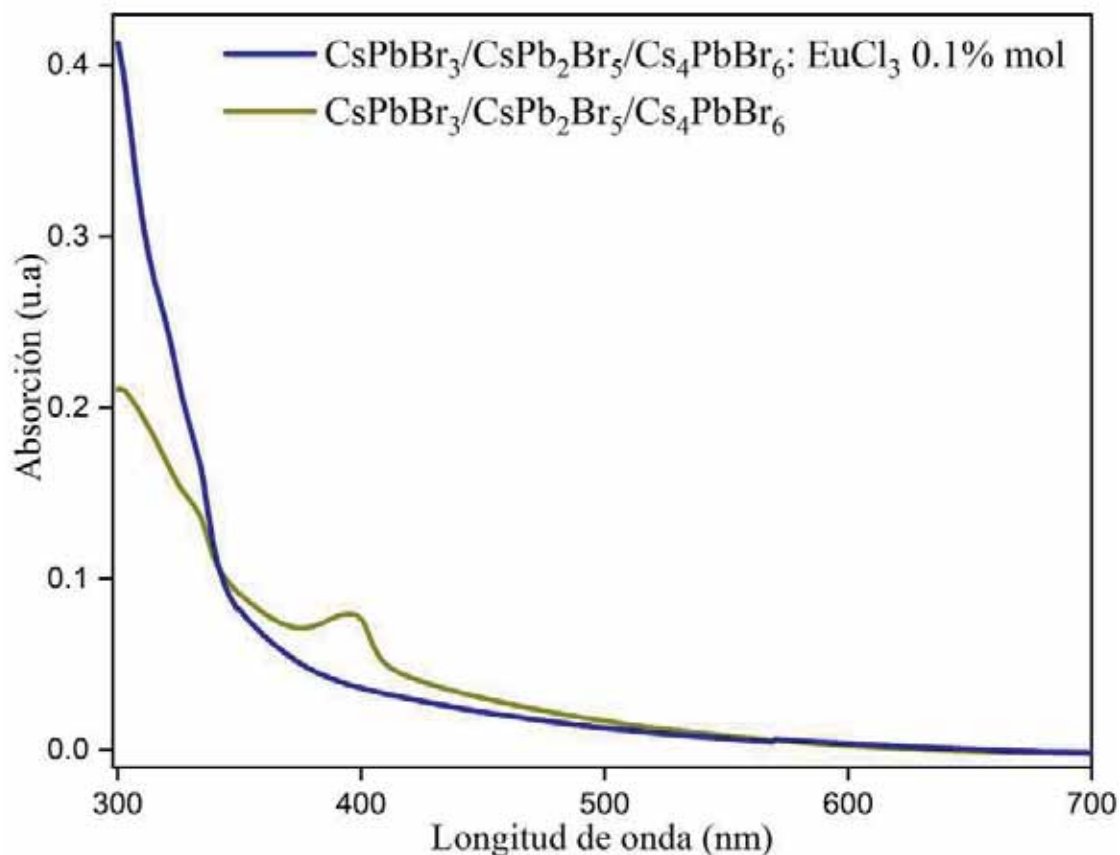


Figura 4.8 Espectro de UV-VIS de absorción.

Los resultados de los espectros de absorción indican que es predominante la absorción por debajo de 400 nm para las dos muestras. Sin embargo, la muestra pura, presenta un pico en la longitud de onda de 396 nm, indicando que absorbe más en dicha longitud de onda, debido a que la interferencia de la muestra debido al tamaño de partícula más pequeño al resto de la muestra [49].

4.5 Fotoluminiscencia

Los espectro de fotoluminiscencia (Fig. 4.9 y Fig 4.10) muestran los resultados al ser excitados con una fuente de luz monocromática en el rango de 400 nm a 600 nm centrada en la longitud de onda 400 nm.

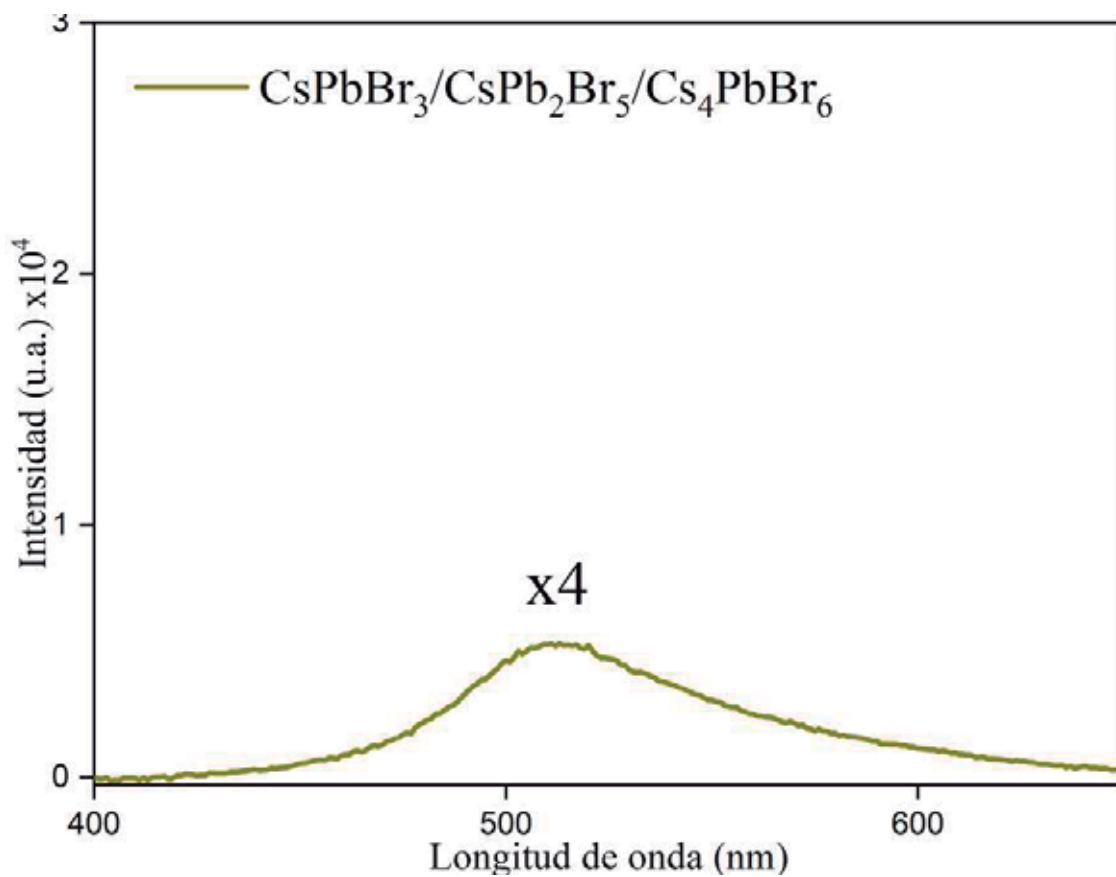


Figura 4.9 Espectro de fotoluminiscencia de la muestra de puntos cuánticos sin dopar al ser excitados con una fuente de luz centrada en 400 nm.

Debido a que la fotoluminiscencia en la muestra sin dopar es baja, es mostrada con amplificación (Fig. 4.9), su longitud de onda está en 506 nm correspondiente al color verde y su intensidad se encuentra en 5 247 unidades arbitrarias. Por otro lado, la Fig. 4.10, muestra la fotoluminiscencia de los puntos cuánticos CsPbBr₃ dopados.

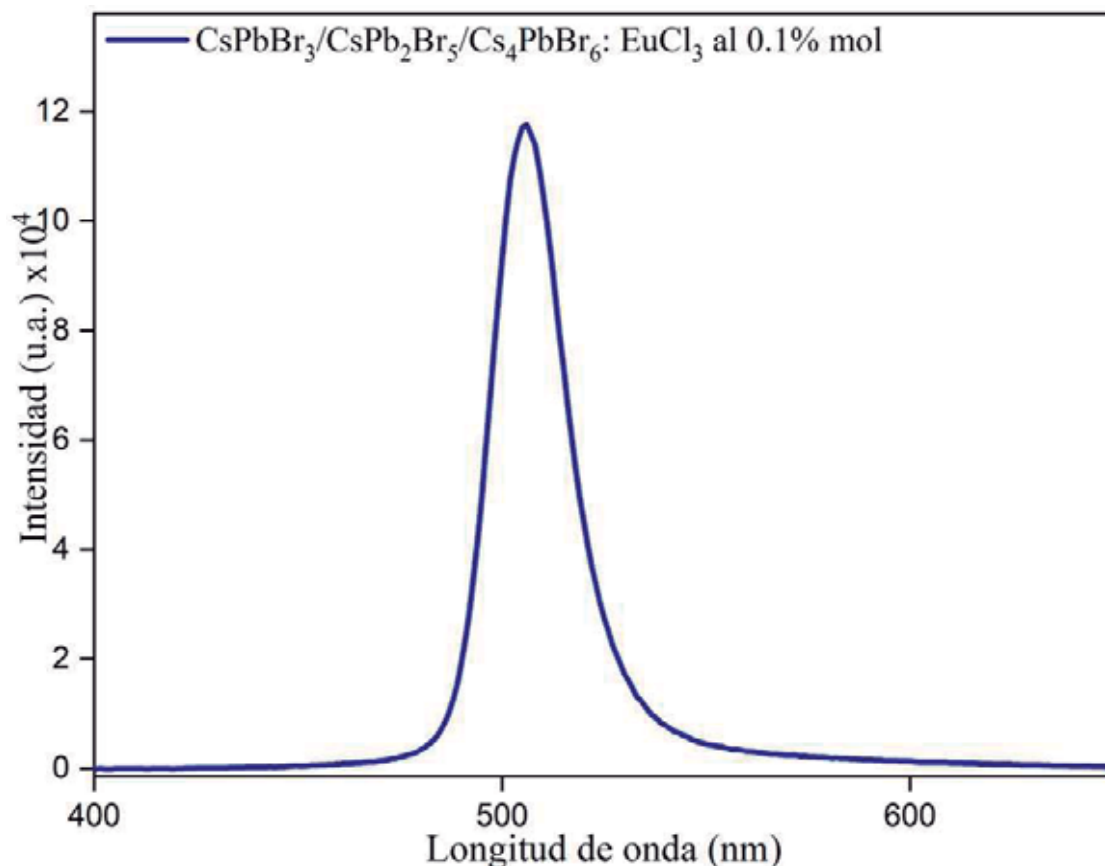


Figura 4.10 Espectro de emisión de los puntos cuánticos dopados al ser excitados con una fuente de luz centrada en 400 nm.

El pico de fotoluminiscencia de los puntos cuánticos dopados tiene una intensidad de 117 595 unidades arbitrarias y su longitud de onda se encuentra en 513 nm.

Para determinar el aumento de la emisión de la muestra dopada en comparación a la muestra sin dopar, se calculó la área bajo la curva de los espectros de emisión (Fig. 4.9 y Fig. 4.10), el cual, resultó de un aumento de un 672 %.

Las longitudes de onda de 506 nm y 513 nm corresponden al color verde, sin embargo las muestras presentaron un ligero cambio en sus longitudes de onda debido al dopaje en la muestra esto debido a que los picos de emisión de la perovskita se ensanchan y se produce un corrimiento al azul (513 nm→506 nm) [18].

5. CONCLUSIONES

Los puntos cuánticos sintetizados en este trabajo por el método de inyección en caliente, gracias a la caracterización de las propiedades ópticas, se comprobó que su estructura si es perovskita es ortorrómbica en mayor proporción , pero también existe la presencia de las fases tetragonales y romboédricas, lo cual convierte a las dos muestras de puntos cuánticos en polimorfos.

También con los resultados de difracción por rayos X indicaron que los puntos cuánticos sintetizados de perovskitas con dopaje (0.1% mol de EuCl_3) en la composición (CsPbBr_3), provocó un corrimiento hacia la derecha lo que indica que hay una alteración en la red, debido que al ir hacia un mayor 2θ presenta una expansión de la red [44-45, 48].

En la caracterización de su morfología los puntos cuánticos de perovskita se obtuvo como resultado un diámetro promedio de 3 nm. Así mismo, los resultados de espectroscopia de absorción dieron como resultado por debajo de 370 nm para las dos muestras.

La emisión en la longitud de onda en 513 nm para la muestra sin dopar y 506 nm para la muestra dopada con EuCl_3 , dichas longitudes de onda corresponden al rango en el color verde, sin embargo este corrimiento en sus longitudes de onda es debido a que los picos de emisión de la perovskita se ensanchan y se produce un corrimiento al azul (513 nm→506 nm) [18].

Dichos resultados los convierte a estos puntos cuánticos en perfectos candidatos para aplicaciones optoelectrónicas, debido las propiedades ópticas similares a las de los octaedros individuales por lo que se espera que el aislamiento completo de los octaedros, conduzca a un fuerte confinamiento cuántico e interacciones electrón-fonón que pueden causar la localización del excitón, el auto-atrapamiento, así como la formación de pequeños polarones al cargar [40].

6. REFERENCIAS

- [1] Mendoza Uribe, Guadalupe y Rodriguez-Lopez, José Luis. *La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso*. vol.14, n.29, p.161-186. **Perf. latinoam.** 2007.
- [2] Gomez-Gualdron DA, Burgos JC, Yu J, Balbuena PB. *Carbon nanotubes: Engineering biomedical applications*. vol. 104, p. 175-245. **Progr Mol Biol Transl Sci.** 2011
- [3] Takabait, Fatah. Mahtout, Laila; Pérez Villarejo, Luis; Carrasco Hurtado, Bartolomé, Sánchez Soto, Pedro José. *Obtención de nanopartículas de carbonato de calcio a partir de precursores inorgánicos y sacarosa como aditivo con potencial utilización como biomaterial*. vol. 55, n.5, p. 179-184. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.** 2016
- [4] Song, J., Li, J., Li, X., Xu, L., Dong, Y., & Zeng, H. *Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX₃)*. vol. 44, n.44, p. 7162–7167. **Advanced Materials.** 2015.
- [5] A.J. Nozik, M.C. Beard, J.M. Luther, M. Law, R.J. Ellingson, J.C. Johnson. *Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells*. vol. 110, n. 11, p. 6873-6890. **Chem. Rev.** 2010.
- [6] Wenshuo Hou, Yuxiang Yang, Li Fang, Yuqiong Mao, Wang Sun, Yu Bai, Kening Sun, Zhenhua Wang. *Perovskite with in situ exsolved cobalt nanometal heterostructures for high rate and stable lithium-sulfur batteries*. vol. 409, p. 128079. **Chemical Engineering Journal.** 2021.
- [7] Jayalekshmy N.L., Jijimon K Thomas, Sam Solomon. *Structure and properties of Ln₆MoO₁₂ (Ln = Nd, Sm, Gd, Dy) optoelectronic nanoceramics*. vol. 54, n. 3. **Materials Today: Proceedings.** 2021.
- [8] Coe-Sullivan, S. *Quantum dot developments*. vol. 3, p. 315–316. **Nature Photon.** 2009.

- [9] Dey, A., Ye, Debroye, Wang, Y. *Review: State of the Art and Prospects for Halide Perovskite Nanocrystals*. vol. 15, n.7, p. 10775-10981. **ACS Nano**. 2021.
- [10] Salar Khaledian, Farhad Nalaini, Mahmood Mehrbakhsh. *Applications of novel quantum dots derived from layered materials in cancer cell imaging*. vol. 27, p. 100246. **FlatChem**. 2021
- [11] J. Cui, A. P. Beyler, L. F. Marshall, Chen, D. K. Harris, D. D. Wanger, X. Brokmann, and M. G. Bawendi. *Direct probe of spectral inhomogeneity reveals synthetic tunability of single-nanocrystal spectral linewidths*. vol. 5, n.7, p. 602-6. **Nature Chemistry**. 2013.
- [12] Jong-Min Lee, Jin Woo Choi, Il Jeon. *High quantum efficiency and stability of biohybrid quantum dots nanojunctions in bacteriophage-constructed perovskite*. vol. 13, p. 100099. **Materials Today Nano**. 2021
- [13] Pham QP, Sharma U, Mikos AG. *Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: A review*. vol. 12, p. 1197-211. **Tissue Eng**. 2006
- [14] XIA, Mengling y COL. *Semiconductor Quantum Dots-Embedded Inorganic Glasses: Fabrication, Luminescent Properties, and Potential Applications*. vol. 7, n. 21, p. 1900851. **Advanced Optical Materials**. 2019.
- [15] Donald R. Askeland. *Ciencia de los materiales*. 6ta edición p. 756-900. **Ed. cengage learning**. 2011
- [16] T. Chakraborty. *Quantum Dots 1st Edition A Survey of the Properties of Artificial Atoms*. **Elsevier Science**. 1999.
- [17] Vasala S., Karppinen, M., $A_2B'B''O_6$ perovskites: A review, *Progress in Solid State*. vol. 43, n. 1-2, p. 1-36. **Chemistry**. 2015.
- [18] Jiang Wu, Haowen Bai, Wenjie Qu, Guanying Cao, Yanjie Zhang, Jingjie Yu. *Preparation of Eu^{3+} -doped $CsPbBr_3$ quantum-dot microcrystals and their luminescence properties*. vol. 97, p. 109454. **Optical Materials**. 2019.

- [19] Ana Sánchez-Solís, D.E., J. M. R., T. López-Luke. *Light-emitting diodes based on quaternary CdZnSeS quantum dots*. vol. 235, p. 118025. **Journal of Luminescence**. 2021.
- [20] Mei, A., Li, X., Liu, L., Ku, Z., Liu, T., Rong, Y., ... & Han, H. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. vol. 345, n. 6194, p. 295-298. **Science**. 2014.
- [21] Green, Martin A., Anita Ho-Baillie, and Henry J. Snaith. *The emergence of perovskite solar cells*. vol. 8, p. 506-514. **Nature Photonics** 2014.
- [22] McGehee M.D. *Perovskite Solar Cells Continuing to solar*. vol. 13, n. 9, p. 845-846. **Nature Materials**. 2014.
- [23] Grätzel, M. *The light and shade of perovskite solar cells*. vol. 13, p. 838-842. **Nature materials**. 2014
- [24] Franziska Krieg, Stefan T. Ochsenbein, Sergii Yakunin, Stephanie ten Brinck, Philipp Aellen, Adrian Süess, Baptiste Clerc, Dominic Guggisberg, Olga Nazarenko, Yevhen Shynkarenko, Sudhir Kumar, Chih-Jen Shih, Ivan Infante, and Maksym V. Kovalenko. *Colloidal CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) Nanocrystals 2.0: Zwitterionic Capping Ligands for Improved Durability and Stability*. vol.3, n. 3, p. 641-646. **ACS Energy Letters**. 2018
- [25] Protesescu, L., Yakunin, S., Bodnarchuk. 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*. vol. 15, n. 6, p. 3692–3696. **Nano Letters**. 2015.
- [26] Saallah, Suryani & Lenggoro, Wuled. *Nanoparticles Carrying Biological Molecules: Recent Advances and Applications*. vol. 35, p. 89-111. **KONA Powder and Particle Journal**. 2018.
- [27] Gómez-Garzón, M. *Nanomateriales, Nanopartículas y Síntesis verde*. vol. 27, n. 2. **Revista Repertorio De Medicina Y Cirugía**. 2018.

- [28] Schodek Daniel L., Ferreira Paulo, Ashby Michael F. *Nanomaterials Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers and Architects*. 1° Edición. **Elsevier**. 2009.
- [29] Hari Singh Nalwa. *Nanostructured Materials and Nanotechnology*. p.1-56. **Academic Press**. 2002.
- [30] Guozhong Cao. *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, Properties & Applications*. 2° edición, vol. 2, p. 30-596. **Imperial College Press**. 2004.
- [31] Kenneth J. Klabunde. *Nanoscale Materials in Chemistry*. **John Wiley & Sons, Inc.** 2001.
- [32] Wang, X., He, J., Li, J., Lu, G., Dong, F., Majima, T., & Zhu, M. *Immobilizing perovskite CsPbBr₃ nanocrystals on Black phosphorus nanosheets for boosting charge separation and photocatalytic CO₂ reduction.* vol. 277, p. 119230. **Applied Catalysis B: Environmental**. 2020.
- [33] José Carlos Basilio Ortiz. *Tesis: Desarrollo y caracterización de diodos emisores de luz orgánicos y orgánicos-puntos cuánticos*. **CIO**. 2015.
- [34] X. Li, Y. Wu, D. Steel, D. Gammon, T.H. Stievater, D.S. Katzer, D. Park, C. Piermarocchi, L.J. Sham. *An all-optical quantum gate in a semiconductor quantum dot*. vol. 301, n. 5634, p. 809-811. **Science**. 2003.
- [34] Richard T. Weidner & Robert L. Sells. *Modern physics*. **College Physics Series/Allyn and Bacon**. 1963.
- [35] Arthur Beiser. *Concepts of modern physics*. **McGraw-Hill Book Company**. 1967.
- [36] Gonzalez-Carrero, Soranyel; Espallargas, Guillermo Mínguez; Galian, Raquel E.; Pérez-Prieto, Julia. *Blue-luminescent organic lead bromide perovskites: highly dispersible and photostable materials*. vol. 3, n. 26, p. 14039–14045. **J. Mater. Chem**. 2015.
- [38] Jack L. Koenig, *Raman spectroscopy of polymers (Second Edition)*. Chapter 5, p. 207-254. **Elsevier Science**. 1999.

- [39] Zhang, Meng; Yu, Hua; Lyu, Miaoqiang; Wang, Qiong; Yun, Jung-Ho; Wang, Lianzhou. *Composition-dependent photoluminescence intensity and prolonged recombination lifetime of perovskite*. vol. 50, n. 79, p. 11727–11730. **Chem. Commun.** 2014.
- [40] Jun yin, partha maity, michele de bastiani, ibrahim dursun. *Molecular behavior of zero-dimensional perovskites*. vol. 3, n.12, e. 1701793. **Science advances**. 2017.
- [41] Boixeda, P., Feltes, F., Santiago, J. L., & Paoli, J. *Perspectivas de futuro en láseres, nuevas tecnologías y nanotecnología en dermatología*. vol. 106, n. 3, p. 168–179. **Actas Dermo-Sifiliográficas**. 2015.
- [42] Hunbo Zheng, Xin Zheng, Chen Feng. *High-brightness perovskite quantum dot light-emitting devices using inkjet printing*. vol. 93, p. 106168. **Organic Electronics**. 2021.
- [43] Zhou, D.; Sun, R.; Xu, W.; Ding, N.; Li, D.; Chen, X.; Pan, G.; Bai, X.; Song, H. *Impact of Host Composition, Codoping, or Tridoping on Quantum-Cutting Emission of Ytterbium in Halide Perovskite Quantum Dots and Solar Cell Applications*. vol. 19, p. 6904– 6913. **Nano Lett.** 2019.
- [44] Luo, B.; Li, F.; Xu, K.; Guo, Y.; Liu, Y.; Xia, Z.; Zhang, J. Z. *B-Site Doped Lead Halide Perovskites: Synthesis, Band Engineering, Photophysics, and Light Emission Applications*. vol. 7, p. 2781– 2808, **J. Mater. Chem.** 2019.
- [45] Pan, G.; Bai, X.; Yang, D.; Chen, X.; Jing, P.; Qu, S.; Zhang, L.; Zhou, D.; Zhu, J.; Xu, W.; Dong, B.; Song, H. *Doping Lanthanide into Perovskite Nanocrystals: Highly Improved and Expanded Optical Properties*. vol. 17, p. 8005– 8011. **Nano Lett.** 2017.
- [46] Zhou, S., y colaboradores. *Highly active NiCo alloy hexagonal nanoplates with crystal plane selective dehydrogenation and visible-light photocatalysis*. vol. 22, p. 16858-16864. **J. Mater. Chem.** 2012.

- [47] Mendoza Ramirez, M., & Avalos Borja, M. *Nanoestructuras y su caracterización por medio de microscopía electrónica de transmisión; ciencia y arte. Mundo Nano.* vol. 13, n. 25, p. 61-78. **Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología.** 2020.
- [48] Liu, Z. K.; Bekenstein, Y.; Ye, X. C.; Nguyen, S. C.; Swabeck, J.; Zhang, D. D.; Lee, S. T.; Yang, P. D.; Ma, W. L.; Alivisatos, A. P. *Ligand Mediated Transformation of Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals to Lead Depleted Cs₄PbBr₆ Nanocrystals.* vol. 139, n. 15, p. 5309-5312. **J. Am. Chem. Soc.** 2017.
- [49] Li Liu, Keliang Pan, Ke Xu and Jin Z. Zhang. *Impact of Molecular Ligands in the Synthesis and Transformation between Metal Halide Perovskite Quantum Dots and Magic Sized Clusters,* **ACS Physical Chemistry** Au 0, 0, pp