

## Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Máster en Ingeniería en Materiales 2024

## COMBINACIÓN DE NANOCRISTALES LUMINISCENTES DE PEROVSKITA DE HALURO CON NANOPARTÍCULAS PLASMÓNICAS

*Marta Zarzuela<sup>1</sup>, Sol Carretero<sup>2</sup>, Miguel Anaya<sup>3</sup>, Marta Quintanilla<sup>1</sup>*<sup>1</sup>Departamento de Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid, España.[marta.zarzuela@uam.es](mailto:marta.zarzuela@uam.es)<sup>2</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICMM-CSIC, 28049, Madrid, España.<sup>3</sup>Departamento de Física de la Materia Condensada, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Universidad de Sevilla-CIC, Sevilla, 41012, España

**Resumen:** La urgente necesidad de desarrollar dispositivos optoelectrónicos eficientes para reducir el consumo energético ha posicionado a los diodos emisores de luz basados en perovskita (PeLEDs) como soluciones prometedoras. Estos dispositivos ofrecen alto rendimiento cuántico, ajuste preciso de la longitud de onda y un ancho de emisión estrecho. No obstante, aún presentan limitaciones en cuanto a rendimiento cuántico, pureza de color y control angular. El uso de nanopartículas plasmónicas ha demostrado mejorar la luminiscencia al incrementar la recombinación radiativa, aunque su integración en dispositivos con perovskitas es compleja por diferencias de polaridad en los disolventes. En esta tesis, se sintetizaron nanocristales de perovskita mediante inyección en caliente, logrando una emisión verde (520 nm) y una morfología cúbica (10-15 nm), junto con nanopartículas de plata esféricas (20-90 nm) por el método de Turkevich. Finalmente, se desarrolló un método que supera las diferencias de polaridad, demostrado mediante mediciones de extinción y microscopía electrónica.

**Palabras clave:** diodos emisores de luz (LEDs), nanocristales de perovskita (PeNCs), nanopartículas plasmónicas de plata (Ag NPs).

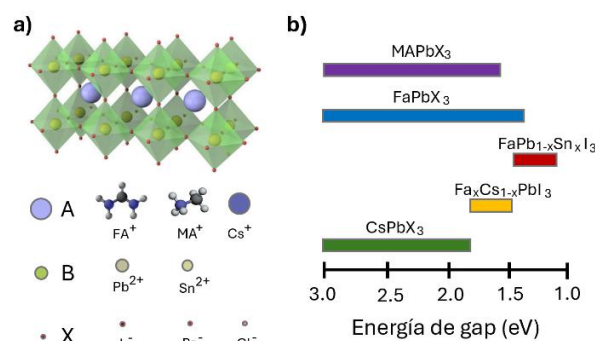
## 1. INTRODUCCIÓN.

El consumo global de energía destinado a la iluminación representa actualmente aproximadamente el 20%, con proyecciones que indican un posible incremento hasta el 60% para 2030 si no se implementan medidas inmediatas. En este contexto, la comunidad científica se ha centrado en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos más eficientes, destacando los diodos emisores de luz (LEDs). En particular, los LEDs basados en perovskitas (PeLEDs) se presentan como una solución prometedora, gracias a su alta eficiencia cuántica y la capacidad de ajustar la longitud de onda de emisión mediante modificaciones en su composición química.

Los materiales de perovskita halógena comparten una estructura cristalina  $ABX_3$  (Figura 1), donde los átomos de halógeno ( $X = Cl, Br, I$ , o mezclas) ocupan los vértices de octaedros, con cationes metálicos ( $B = Pb, Sn$ ) en el centro [1]. Otros cationes ( $A = MA, FA, Cs$ , o mezclas) llenan los espacios intersticiales. Esta disposición permite la optimización de las energías de banda y los espectros de emisión a través de modulaciones composicionales. Además, la síntesis de perovskitas en forma de puntos cuánticos mejora el control sobre las longitudes de onda de emisión, un concepto galardonado con el Premio Nobel en 2023.

Recientes investigaciones han demostrado que los PeLEDs inorgánicos logran eficiencias cuánticas externas (EQE) superiores al 20%, compitiendo así con

los OLEDs de última generación y los QD-LEDs de cadmio. Sin embargo, todavía existe un amplio margen para mejorar la eficiencia de los dispositivos, la pureza del color y la distribución angular. Las nanoestructuras plasmónicas emergen como una estrategia prometedora para avanzar en este campo.



**Figura 1.** a) Ilustración esquemática de una perovskita  $ABX_3$ . b) Ejemplos de energías de banda para diferentes combinaciones de elementos en una estructura de perovskita  $ABX_3$ . [Adaptado de la tesis doctoral “Optical design of perovskite materials and solar cells”, Miguel Anaya Martín, Universidad de Sevilla, 2018].

Las nanopartículas plasmónicas presentan propiedades notables debido a su interacción con la luz, induciendo resonancias que generan campos eléctricos intensos cerca de sus superficies. Estas características pueden mejorar la captura de fotones por parte de las perovskitas,

aumentando así la eficiencia del dispositivo. Aunque los mecanismos exactos de estos efectos aún son objeto de debate, hay consenso sobre el papel de la dispersión en el campo lejano y el refuerzo en el campo cercano [2].

A pesar de los avances teóricos y experimentales, la integración de nanopartículas plasmónicas con nanocristales de perovskita sigue siendo un desafío, principalmente debido a problemas de incompatibilidad y el uso de capas protectoras que interrumpen las resonancias.

Este trabajo de tesis se centra en la fabricación de los materiales necesarios para el proyecto. Se ha realizado la síntesis de nanocristales de perovskita halógena de cesio y plomo ( $\text{CsPbBr}_3$ ) y se han investigado sus propiedades morfológicas y ópticas. Además, se han producido nanopartículas esféricas de plata de diversas dimensiones para ajustar la longitud de onda del plasmón y superponerla con la emisión de las perovskitas, mejorando así su eficiencia. Por último, se ha desarrollado un método para abordar la inestabilidad en la mezcla mediante la encapsulación de los PeNCs en micelas, utilizando bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como molécula protectora.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

### 2.1. Síntesis de nanocristales de $\text{CsPbBr}_3$ .

Los nanocristales de  $\text{CsPbBr}_3$  se sintetizaron mediante el método de inyección en caliente propuesto por L. Protesescu et al. [3] Este procedimiento implica la rápida inyección de precursores en una solución precalentada para garantizar una distribución uniforme del tamaño de las partículas.

La síntesis comienza con la preparación de oleato de cesio, mezclando 0.814 g de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  con 40 mL de octadeceno (ODE) y 2.5 mL de ácido oleico (OA) en un matraz de tres bocas. Esta mezcla se desgasifica a 120°C y se calienta a 150°C en una atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se disuelven 0.069 g de  $\text{PbBr}_2$  en 5 mL de ODE a 120°C bajo vacío, seguido de la introducción de argón. Se añade 1 mL de una mezcla desgasificada de OA y oleilamina (OLA) para estabilizar los nanocristales. La temperatura se ajusta entre 140 y 200°C, dependiendo del tamaño deseado, y se inyectan 0.4 mL de oleato de cesio, lo que induce la formación de nanocristales de  $\text{CsPbBr}_3$ . La reacción se detiene mediante enfriamiento rápido con un baño de hielo, y el producto se centrifuga a 2000g durante 30 minutos, redistribuyéndose en 40 mL de hexano.

### 2.2. Síntesis de nanopartículas de plata.

Las nanopartículas de plata se sintetizaron utilizando el método de Turkevich [4], mediante la reducción de nitrato de plata con citrato de sodio y ácido tánico. Para ello, se prepara una solución de 5 mM de citrato de sodio y 0.1 mM de ácido tánico en 100 mL de agua Milli-Q, que se calienta a 100°C. Al hervir, se añade 1 mL de  $\text{AgNO}_3$  (25 mM), resultando en nanopartículas de plata. Se purifican a través de dos ciclos de centrifugación a 3600g durante una hora, redistribuyéndose en 100 mL de agua Milli-Q.

Para aumentar el tamaño de las nanopartículas, se repite el proceso de crecimiento de semillas, diluyendo la solución inicial y añadiendo secuencialmente los reactivos.

### 2.3. Funcionalización de los nanocristales de perovskita

Con el objetivo de abordar el desafío de mezclar perovskitas (en un disolvente no polar) con nanopartículas de plata (en un disolvente polar), se llevó a cabo la encapsulación de los nanocristales de perovskita en micelas usando bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB). Para ello, se prepara una solución de 10 mM de CTAB en 5 mL de isopropanol y se mezcla con 3 mL de la solución de perovskita en hexano. Tras centrifugación a 500g durante 5 minutos, la mezcla se redistribuye en isopropanol o etanol.

### 2.4. Pasivación de la superficie de las nanopartículas de plata.

Para prevenir la oxidación de las nanopartículas de plata, se llevó a cabo un proceso de pasivación utilizando polietilenglicol tiolado (PEG-SH) [5]. Para ello, se disuelven 0.6 mg de PEG-SH en 2 mL de diclorometano, y se mezclan con 2 mL de la solución acuosa de nanopartículas de plata y 2 mL de isopropanol, agitando durante tres horas. Esta emulsión permite la transferencia de las nanopartículas a la fase de diclorometano, que se centrifuga a 2700 g durante 20 min y se redistribuye en 3 mL de isopropanol o etanol.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 3.1. Nanocristales de perovskita.

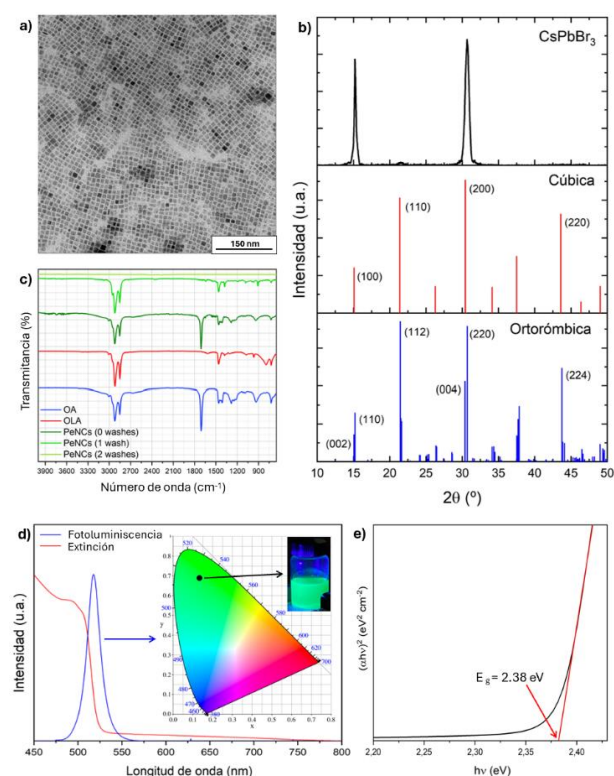
Se llevó a cabo un análisis detallado mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con el objetivo de determinar las dimensiones de los nanocristales de  $\text{CsPbBr}_3$ . Los resultados obtenidos revelan que los nanocristales adoptan una morfología de nanoplaqueta cúbica, con un tamaño diagonal uniforme de  $(13 \pm 1)$  nm (ver Figura 2a). Se calculó el índice de polidispersidad (PDI), que es una medida del grado de homogeneidad en la distribución del tamaño de las partículas, obteniendo un valor de 0.08, significativamente inferior al umbral de 0.2, lo que indica una notable uniformidad en la muestra. Además, se observaron manchas oscuras en las imágenes de TEM, las cuales se atribuyen a la rápida degradación de los nanocristales bajo la irradiación del haz electrónico. Este fenómeno implica un proceso de radiólisis, resultando en la desorción de átomos de bromo y la reducción de iones  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Pb}^0$ .

Para investigar las propiedades cristalinas de la muestra, se realizó un análisis de Difracción de Rayos X (XRD), como se puede ver en la Figura 2b. El patrón de difracción obtenido indica la formación de una estructura cúbica, coherente con los patrones estándar correspondientes a esta fase (ICSD 29073). La estructura cúbica muestra picos que se asemejan a los de la forma ortorrómbica (ICSD 97851), aunque presentan una anchura mayor, característica de las nanopartículas. La síntesis se llevó a cabo a 170 °C, temperatura que favorece la formación de esta fase cúbica, conocida por su estabilidad a altas temperaturas.

En el análisis mediante espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), se observó una disminución significativa de la intensidad de los picos en el espectro tras la realización de dos lavados (Figura 2c), lo que sugiere una desorción eficaz de los ligandos presentes en la superficie de los nanocristales, aumentando así su tendencia a la agregación.

En cuanto a las propiedades ópticas, se constató que los nanocristales de  $\text{CsPbBr}_3$  exhiben un color verde vivo. En el espectro de extinción, se identificó un borde de banda en el rango de 500-525 nm y un pico de emisión bien definido centrado en  $(521 \pm 1)$  nm, con un ancho de banda completo a la mitad de la altura (FWHM) de  $(18 \pm 1)$  nm. Las coordenadas de color CIE de la emisión se representaron en el diagrama de la Figura 2d como un punto negro, con coordenadas (0.153, 0.672).

El ancho de banda de este material semiconductor se determinó utilizando gráficos de Tauc (ver Figura 2e), obteniendo un valor de energía de banda prohibida de  $E_g = (2.38 \pm 0.02)$  eV, correspondiente a una longitud de onda de  $(521 \pm 4)$  nm, con un desplazamiento de Stokes despreciable. Este valor es consistente con los reportados en la literatura para nanocristales de  $\text{CsPbBr}_3$  de dimensiones similares, lo que valida la calidad de los nanocristales sintetizados [6].

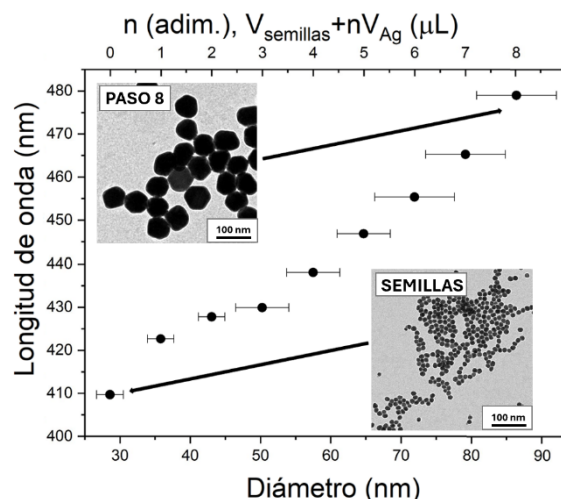


**Figura 2.** a) Imagen de TEM. b) Patrón de XRD: NCs de  $\text{CsPbBr}_3$  (negro), cúbico simulado (rojo), ortorrómbico simulado (azul). c) Espectro de FTIR. d) Espectro de extinción (rojo) y espectro de emisión (azul), con una imagen de la solución y las coordenadas CIE correspondientes. e) Gráfico de Tauc del espectro de absorción UV-Vis y cálculo de la energía de banda.

### 3.2. Nanopartículas de plata.

Las muestras de las nanopartículas de plata obtenidas fueron caracterizadas morfológica y ópticamente. Los resultados mostraron un desplazamiento al rojo de las longitudes de onda plasmónicas, que varían de 410 a 480 nm a medida que el diámetro de las nanopartículas aumenta de  $(25 \pm 2)$  nm a  $(87 \pm 6)$  nm, en concordancia con las predicciones de la teoría de Mie (Figura 3). El índice de polidispersidad se situó entre 0.07 y 0.08, lo que indica una alta homogeneidad en el tamaño de las partículas.

Durante el crecimiento, las nanopartículas presentaron una morfología esférica con gran uniformidad en tamaño y forma. El análisis estadístico de las dimensiones obtenidas de las imágenes de TEM revela que la desviación estándar aumenta con el número de pasos de crecimiento, lo que coincide con el mecanismo de crecimiento capa por capa de las nanopartículas. Este incremento en la variación de tamaño se refleja también en un ensanchamiento de los espectros de extinción.



**Figura 3.** Esquema de la longitud de onda del plasmón en función del tamaño de las nanopartículas de plata, acompañado de imágenes de microscopía electrónica de las muestras iniciales y finales.

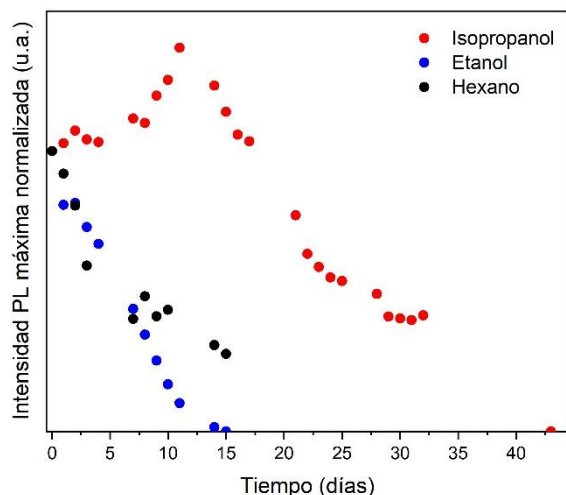
### 3.3. Combinación de los nanocristales de perovskita y las nanopartículas plasmónicas.

Una vez sintetizados los nanocristales de perovskita en una solución de hexano, es imprescindible llevar a cabo un intercambio de disolvente hacia uno más polar que facilite su mezclado con nanopartículas de plata. En este estudio, se emplearon isopropanol y etanol como disolventes orgánicos, dado que la alta polaridad del agua la convierte en una opción no viable. Para evaluar la estabilidad de los nanocristales en estos disolventes, se realizó un seguimiento de la fotoluminiscencia a lo largo del tiempo. Los resultados, representados en la Figura 4 indicaron que los nanocristales conservan su estabilidad durante aproximadamente un mes en isopropanol, en comparación con alrededor de dos semanas en etanol, lo cual se atribuye a la mayor polaridad del etanol.

La estabilidad prolongada de los nanocristales de perovskita en disolventes orgánicos polares, lograda mediante encapsulación con CTAB, permite su integración con nanopartículas plasmónicas en un medio en el que ambos materiales permanecen intactos. Por esta

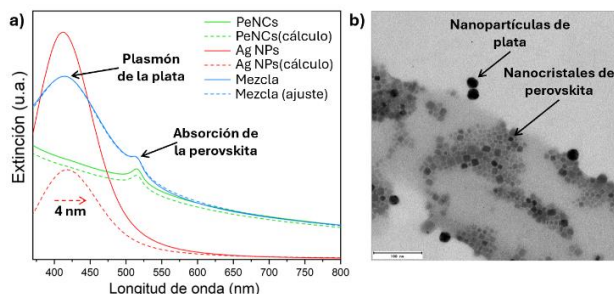


razón, se seleccionó isopropanol debido a su mayor compatibilidad con las perovskitas.



**Figura 4.** Estabilidad de las perovskitas de  $\text{CsPbBr}_3$  a lo largo del tiempo en disolventes orgánicos polares (isopropanol y etanol) y en hexano.

En la Figura 5b se presenta el espectro de extinción de los nanocristales de perovskita funcionalizados con CTAB (línea continua verde) y el de las nanopartículas de plata (línea continua roja). Asimismo, se incluye el espectro de extinción de una solución que contiene una mezcla de ambos (línea continua azul), con concentraciones elegidas para identificar claramente las firmas de extinción de cada nanopartícula.



**Figura 5.** a) Espectro de extinción de la mezcla de la solución de nanocristales de perovskita mezclada con nanopartículas de plata. b) Imagen de TEM que muestra la coexistencia de ambos materiales.

Para evaluar la estabilidad de esta mezcla, se convolucionaron las curvas de referencia de los nanocristales de perovskita y las nanopartículas de plata, ajustadas según su concentración en la mezcla final, simulando la curva experimental (línea punteada azul). Los resultados mostraron un desplazamiento al rojo de 4 nm en la curva plasmónica calculada (línea punteada roja), lo cual se atribuye a un cambio en el índice de refracción del medio. Finalmente, en la Figura 5c se presentan imágenes de TEM que ilustran los nanocristales de perovskita junto a las nanopartículas de plata, confirmando su coexistencia, con el CTAB visible como una capa grisácea que provocó una ligera aglomeración en las rejillas de TEM.

#### 4. CONCLUSIONES.

En resumen, se han sintetizado con éxito nanocristales coloidales de  $\text{CsPbBr}_3$  luminiscentes utilizando el método de inyección en caliente. Estos nanocristales han sido caracterizados exhaustivamente, revelando una forma cúbica y una estructura cristalina, con un pico de emisión relativamente estrecho y una energía de banda de 2.38 eV, consistente con los informes de la literatura. Además, se han sintetizado nanopartículas plasmónicas de plata de diversos diámetros, observándose un aumento en la longitud de onda de resonancia plasmónica con el tamaño.

Por otro lado, se ha introducido un protocolo de intercambio de solvente para transferir los nanocristales de perovskita a un solvente polar, lo que ha permitido su mezcla con las nanopartículas de plata. Este proceso incluyó la funcionalización de los nanocristales de  $\text{CsPbBr}_3$  con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), logrando una estabilidad relativamente prolongada de dos semanas en etanol y un mes en isopropanol.

La mezcla exitosa de los nanocristales de perovskita y las nanopartículas de plata se confirmó mediante la presencia tanto de la banda de absorción de la perovskita como del pico plasmónico de la plata en el espectro de extinción de la mezcla. Adicionalmente, las imágenes de TEM corroboraron aún más la coexistencia de ambos materiales.

Estos resultados evidencian la viabilidad de integrar en el futuro estos dos tipos de materiales con el objetivo de modificar y, potencialmente, mejorar las propiedades y eficiencias de los dispositivos en los que se utilicen.

#### 5. REFERENCIAS

- [1] Anaya, M., "ABX<sub>3</sub> perovskites for tandem solar cells", *Joule* 1, 769-793, Elsevier Inc. Ed., 2017.
- [2] Yu, R., "Universal analytical modeling of plasmonic nanoparticles", *Chem. Soc. Rev.*, 46, 6710, 2017.
- [3] Protesescu, L., "Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ( $\text{CsPbX}_3$ , X = Cl, Br, and I)", *Nano Lett.* 15, 3692-3696, 2015.
- [4] Bastus, N. G., "Synthesis of highly monodisperse citrate stabilized silver nanoparticles of up to 200 nm", *Chem. Mater.* 26, 9, 2836-2846, 2014.
- [5] Alkilany, A. M., "Facile phase transfer of gold nanoparticles from aqueous solution to organic solvents with thiolated poly(ethylene glycol)", *RSC Adv.* 4, 52676, 2014.
- [6] Kim, S. H., "Growth kinetics and optical properties of  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite nanocrystals", *Energies*, 14, 275, 2021.