

Síntesis y caracterización de puntos cuánticos de Perovskita

Ana Lilia Dibert Elizarraras, Jesus Manuel Rivas Martínez
& Diego Esparza Salazar

Unidad Académica Ingeniería Eléctrica
Universidad Autónoma de Zacatecas
Av. Ramón López Velarde s/n, Zacatecas, Zac.

Resumen

La perovskita de haluro organometálico ha sido un punto de atracción debido a su excelente rendimiento en la conversión de energía solar y diodos emisores de luz (LED). Los nanocristales de perovskita tienen un tamaño promedio de ~ 10 nm con morfología esférica uniforme [4]. Los puntos cuánticos (QD) son materiales semiconductores cuyo diámetro de partícula es menor que el radio de Bohr, este fenómeno es conocido como confinamiento cuántico. El confinamiento se produce conduciendo a una transición de niveles de energía continua a discreta. Los nanocristales muestran un alto rendimiento cuántico de fotoluminiscencia de aproximadamente el 80% . Debido a sus propiedades ópticas y electrónicas únicas, los QD tienen aplicaciones en biosensores, diodos emisores de luz (LED), imágenes médicas, computación cuántica y dispositivos fotovoltaicos. En este trabajo, se sintetizaron puntos cuánticos de haluro organometálico (PeQD) basados en bromuro de metilamonio de plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) en condiciones ambientales. Se utilizó el método de LARP (por sus siglas en inglés Ligand Assited by Recipritation). El espectro de emisión correspondiente a los PeQD (por sus siglas en inglés Perovskite Quantum Dots) en la región visible es una emisión verde (~ 515 nm). El objetivo principal de este trabajo de investigación es analizar las propiedades ópticas y estructurales de los puntos de cuánticos de pe- rovskita, incluyendo los orgánicos (que serían los de estructura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb} - \text{X}_3$) e inorgánicos (como serían los de estructura $\text{CsPb} - \text{X}_3$) para mejorar la estabilidad de los puntos cuánticos tanto en celdas solares, como en recubrimientos de LEDs.

Palabras clave: Pevoskita, puntos cuánticos, nanocristales; LEDs; celdas solares.

1.- INTRODUCCIÓN

Debido a la demanda energética producida por el aumento de la población en los últimos años y a un deseo de calidad de vida alto, el cual depende en gran medida del uso de dispositivos electrónicos se ha incrementado de manera enorme el consumo eléctrico.

Esto ha ocasionado un mayor índice de contaminación y calentamiento global. Para estos problemas se ha propuesto una solución sustentable, como son las energías renovables. Una de las opciones sustentables que ha tenido mayor auge para este tipo de energías es la energía fotovoltaica. La generación de este tipo de energía renovable en México es considerablemente baja, para las grandes cantidades de radiación que se recibe en el país, ya que México se encuentra en una franja con una alta radiación solar, aún más intensa que en el desierto del Sahara. Un ejemplo del enorme potencial que tiene México en energía solar, como indicó el doctor Camilo Arancibia, investigador del Instituto de Energía Renovable de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), si se aprovechara el uno por ciento de la radiación solar que recibe del territorio del estado de Sonora, se podría abastecer de energía eléctrica a todo el país [1].

El potencial solar que incide sobre México lo posiciona como uno de los mejores candidatos en energía fotovoltaica. Sin embargo la infraestructura aún no está a la medida del aprovechamiento de este recurso natural, por lo que se debe desarrollar tecnología fotovoltaica para poder aprovechar la radiación solar.

Para aprovechar la energía solar se utilizan celdas fotovoltaicas para convertir la energía del sol en energía eléctrica, que es el “efecto fotovoltaico”. Este efecto consiste en convertir la energía solar que pasa a través de una celda solar hecha de una unión de semiconductores, tipo P y N, que al pasar por éstos genera una diferencia de potencial. La energía solar puede proporcionar 10^4 veces más de las energías existentes [3]. En la literatura encontramos que las celdas solares de silicio (*Si*) exhiben un 20 % de eficiencia; sin embargo, el costo de fabricación es alto debido a las características específicas del material [4]. Por lo que se ha trabajado en conseguir celdas solares a menor costo y con una eficiencia competitiva. Con estos desarrollos se divide a las celdas solares en generaciones, a partir de cómo fueron

evolucionando, se muestra una relación entre su eficiencia y costo en la Fig. 1.

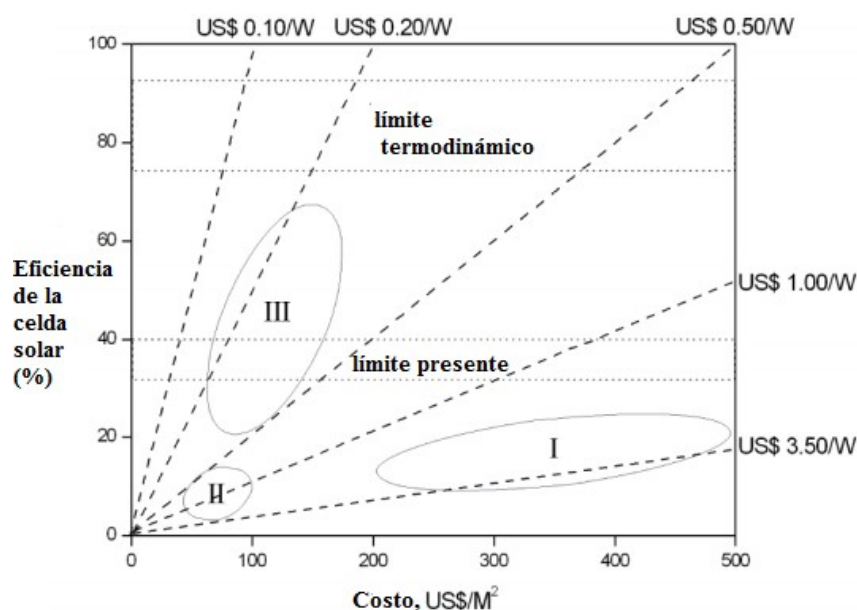


Figura 1. Relación entre eficiencia y costo para las diferentes generaciones fotovoltaicas [2].

Resumiendo, la 1ra generación solar hace referencia a la calidad, es decir, dispositivos fotovoltaicos libres de impurezas; la segunda, está relacionada con el uso de procesos y técnicas orientados a reducir tanto el costo económico como energético en la producción de celdas solares; y por último, la tercera generación fotovoltaica se centra en la búsqueda de dispositivos capaces de exceder el límite de eficiencia definido para celdas de una sola banda prohibida (30 % sin concentrador y 40.7 % con concentrador ideal) [8].

Actualmente estamos en la tercera generación de las celdas solares. Este tipo de celdas permiten eficiencias de conversión eléctrica teóricas mucho mayores que las actuales y a un precio de producción mucho menor. Debido a que se usan materiales más abundantes en la Tierra, lo que ocasiona que su precio sea menor.

El estudio de los puntos cuánticos de perovskita ha atraído mucho la atención, debido a sus propiedades ópticas como lo son una alta pureza del color, longitud de emisión sintonizable que cubre todo el espectro visible, fotoluminiscencia ultra-alta del rendimiento cuántico,

presentan confinamiento cuántico esférico en tres dimensiones y retardan el proceso de recombinación del par electrón-hueco [9], [11], [12]. Por estas características se espera que sean candidatos para la siguiente generación de iluminación a menor costo, fuentes de display, celdas solares e incluso aplicaciones biomédicas, entre otras.

La aplicación de los QDs en los LEDs ha atraído mucha atención en los últimos años ya que poseen propiedades únicas como longitud de onda de emisión sintonizable controlando el tamaño de la partícula, emisión altamente saturada, es decir, cuasi-monocromática, y compatible con sustratos flexibles [7]. Se han desarrollado QD-LEDs blancos cálidos que se asimilan a la calidad de color de iluminación de las lámparas incandescentes, teniendo gran potencial para iluminación de estado sólido y pantallas [6].

1.1.- Teoría

Para comprender que son los puntos cuánticos y en sí el confinamiento cuántico, necesitamos partir desde conceptos fundamentales. Se da una breve introducción de lo necesario para comprender estos conceptos.

1.1.2 Pozo rectangular infinito

Debido a que los QDs son pozos de potencial confinados en las tres dimensiones se necesita comprender que es un pozo cuántico de potencial. Para entender física y matemáticamente el concepto de los QDs se analizan como pozos cuánticos rectangulares de potencial infinito, debido a que es el caso más sencillo, para después analizar el caso de los pozos cuánticos de potencial con simetría esférica.

Primero se analiza el caso clásico de un pozo del potencial cuadrado infinito para después hacer la consideración para el caso cuántico, que en sí es la consideración de la discretización de la energía, es decir, que no son valores continuos, sólo se toman ciertos valores.

Dentro del caso clásico, se comienza analizando el caso de una partícula dentro de un pozo, y debido al movimiento elástico se supone como un oscilador armónico simple. Para lo cual se

plantea su solución matemática, como una ecuación diferencial de segundo orden, con las consideraciones que implica.

Una partícula en este potencial ver fig. 2 es completamente libre de moverse, excepto en los extremos ($x = 0$ y $x = a$), donde la fuerza prevé de que se escape. Un efecto clásico sería un modelo clásico sería un carro en una pista de aire horizontal sin fricción, con unos parachoques perfectamente elásticos -se la pasaría yendo y viniendo por siempre- [5].

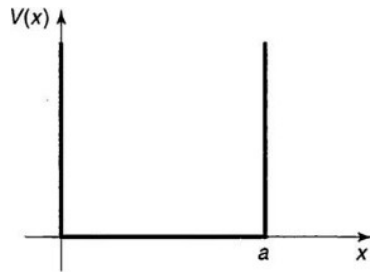


Figura 2. El pozo rectangular infinito de potencial [5].

Fuera del pozo, donde la función de onda es cero; $\psi(x) = 0$, es decir, que la posibilidad de encontrar a la partícula es nula. Dentro del pozo, donde $V = 0$, la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo, así queda como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E \psi \quad (1)$$

Esta es la ecuación de Schrodinger para una dimensión y en estado estacionario. Resolviendola se obtiene la función de onda de la partícula dentro del pozo de potencial que se muestra en la ecuación 2.

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \quad (2)$$

1.1.3 Puntos cuánticos

Los QDs son semiconductores de un material cristalino, su radio está en un rango de

2 – 10nm. Presentan confinamiento cuántico espacial en tres direcciones.

1.1.4 Confinamiento cuántico

El efecto de confinamiento cuántico se debe principalmente a los cambios en la estructura atómica como resultado de la influencia directa de la escala de longitud ultra pequeña en la estructura de la banda de energía. La escala de longitud corresponde al régimen de confinamiento cuántico entre 1 y 25 nm para los semiconductores típicos de los grupos IV, III-V y II-VI. En el que la extensión espacial de la función de onda electrónica es comparable con el tamaño de partícula. Como resultado de estas constricciones geométricas, los electrones “sienten” la presencia de los límites de las partículas y responden a los cambios en el tamaño de las partículas ajustando su energía, conocido como efecto de tamaño cuántico.

El confinamiento cuántico conduce a un colapso de las bandas de energía continua de un material en bulto en discreto, atómico como niveles de energía. La estructura discreta de los estados de energía conduce a un espectro de absorción discreto, que contrasta con el espectro de absorción continua de un semiconductor en bulto. Basado en la dirección de confinamiento, una estructura cuántica confinada será clasificada en tres categorías, que se muestran en la tabla 1.

Tabla1. Clasificación del confinamiento cuántico de diversas estructuras.

Estructura	Confinamiento cuántico	Número de dimensiones libres
Bulto	0	3
Pozos cuánticos/ súper-redes	1	2
Alambres cuánticos	2	1
Puntos cuánticos/ nanocristales	3	0

En los QDs, los portadores de carga están confinados en tres dimensiones, donde los electrones exhiben un espectro de energía discreto. El efecto de confinamiento cuántico correspondiente al tamaño de la nanoestructura se puede estimar mediante un modelo simple de aproximación de masa efectiva [29].

2.- MATERIALES Y METODOS

2.1 Metodología

Sintetizar QD de perovskita a través del método de LARP, el cual consiste en formar la perovskita con metilamonio, plomo con halogenuro (Bromo) y los disolventes, se mezclan. Se obtiene una solución con la estructura $CH_3NH_3Pb - X_3$.

Después esta solución se inyecta en tolueno que este en agitación y de golpe se forman los puntos cuánticos de Bromo. Como último paso se 'lavan' los puntos cuánticos, para tener una solución mas pura al centrifugar los puntos cuánticos.

2.2 Materiales

Los insumos químicos necesarios, parrilla de calentamiento, balanza analítica, centrifugadora y cristalería de laboratorio.

3.- RESULTADOS

Se muestra el espectro de emisión de los puntos cuánticos de perovskita de Bromo irradiados por luz UV, como se muestra en la Fig. 2. Se muestran algunas variantes, como fue el LED recubierto por los puntos cuanticos usando una resina de silicon, y al fabricar una lámpara para el LED donde fueron depositados los puntos cuánticos por el método de Spin Coating. En la Fig. 3. se puede observar el espectro de emisión entre los ~515 nm, lo cual concuerda con la literatura. Se presentan en la grafica varios picos adicionales en la grafica, que pueden ser debidos a otros factores.

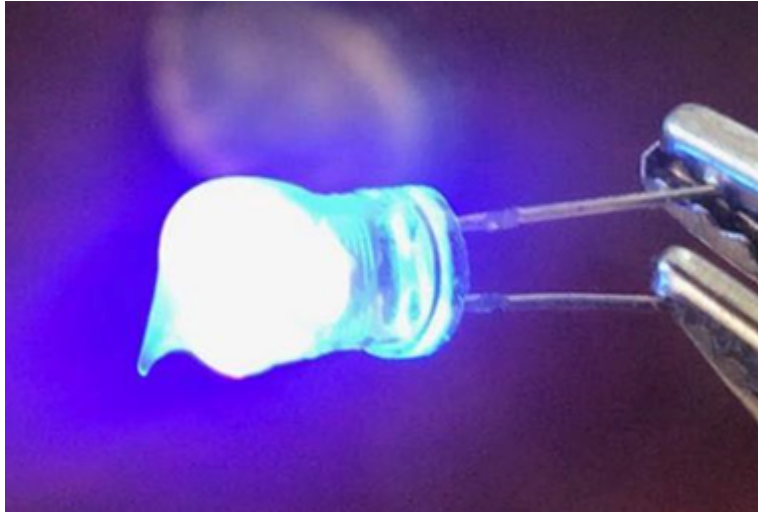


Fig. 2. LED UV recubierto por puntos cuánticos de perovskita adheridos con una resina de silicón.

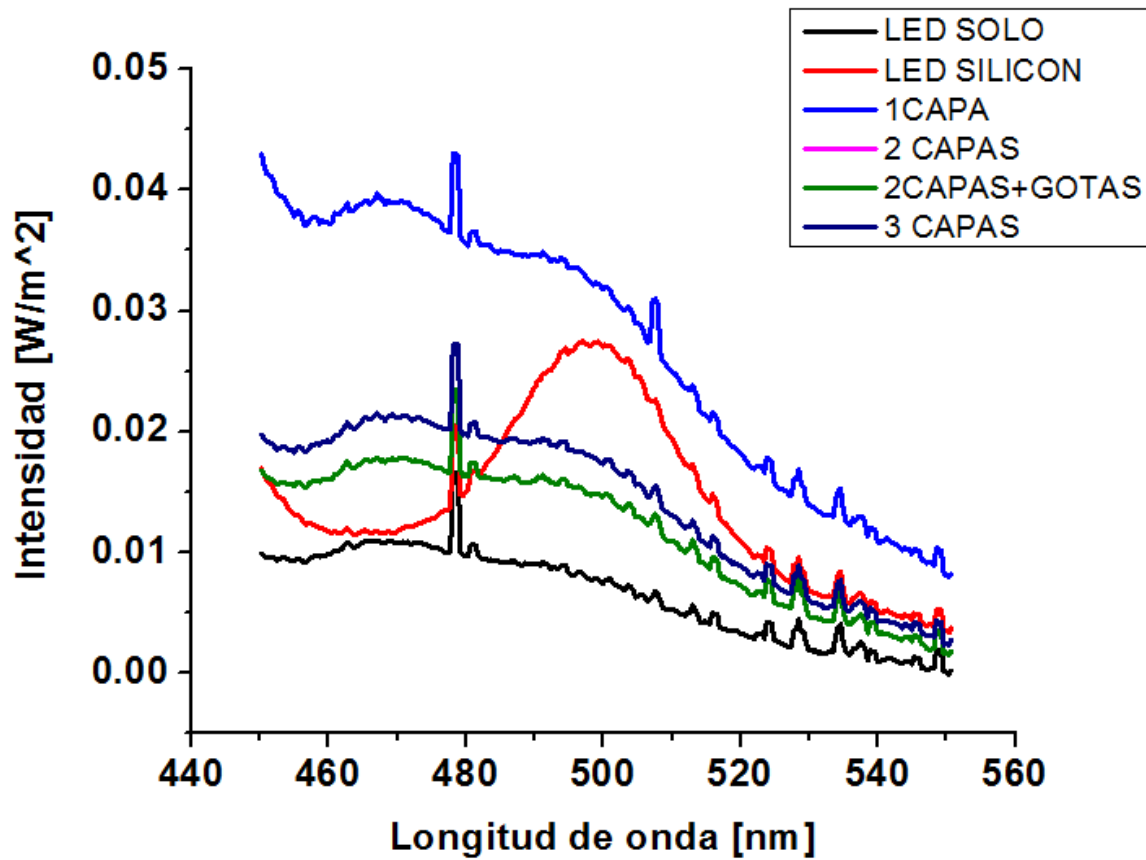


Fig. 3. Espectro de emisión de los puntos cuánticos de perovskita irradiados por luz UV con diferentes variantes.

4.- CONCLUSIONES

Se presenta la síntesis y caracterización de los puntos cuánticos de perovskita. Se observa el espectro de emisión de los QD localizándose en los ~512 nm. Este tipo de puntos cuánticos exhiben un alto rendimiento cuántico de ~ 80%. Con este rendimiento cuántico, estos puntos cuánticos pueden tener aplicaciones importantes en diodos emisores de luz y celdas solares.

Agradecimientos

Al Grupo de Investigación de Materiales Fotovoltaicos de la Universidad Autónoma de Zacatecas y al programa PRODEP

REFERENCIAS

- Arancibia C. [Online]. Sonora podría abastecer de energía a todo México con tecnología fotovoltaica, (2014). < <http://conacytprensa.mx> >.
- Díaz C. (2009). Desarrollo de técnicas de caracterización para materiales de banda intermedia : Development of characterization techniques for intermediate band materials, oai:oa.upm.es:1787.
- Esparza D; Zarazúa I; López-Luke T; Carriles R.; Torres-Castro A; De la Rosa E. (2015). Photovoltaic Properties of Bi_2S_3 and CdS Quantum Dots Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta*, 180, 486-492.
- Esparza D; Oliva J; López-Luke T; Carriles R; Zarazúa I; De la Rosa E. (2015). Current improvement in hybrid quantum dot sensitized solar cells by increased light-scattering with a polymer layer. *RSC Advances*, 5(45), 36140-36148.
- Griffiths, D., "Introduction of Quantum Mechanics", Prentice Hall, Inc., 1995.
- Jang E; Jun S; Jang H; Lim J; Kim B; Kim Y. (2010). White Light Emitting Diodes with Quantum Dot Color Converters for Display Backlights, *Advanced Materials*, 22 3076-3080.

- Kim T; Cho K; Lee E; Lee S; Chae J; Kim W; Kim D; Kwon J; Amaratunga G; Lee S. (2016). Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing, *Nature Photonics*, 5 (2011) 176-182.
- Miranda D; (2009), Breve Descripción de la Celdas Fotovoltaicas de Mono Unión y de Banda Intermedia.
- Leitao M; Islim F; Yin L; Viola S; Watson S; Kelly A; Haas
- H. (2017). MicroLED pumped perovskite quantum dot color converter for visible light communications. In *Photonics Conference (IPC), 2017 IEEE* (pp. 69-70). IEEE.
- Sidhik S; Esparza D; López-Luke T; De la Rosa E. (2017). Study of ethoxyethane deposition time and Co (III) complex doping on the performance of mesoscopic perovskite based solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 163, 224-230.
- Shi Z; Li X; Shan C. (2017). Perovskite Quantum Dot Light Emitting Diodes. In *Quantum-dot Based Light emitting Diodes*. InTech.
- Song J; Li J; Li X.; Xu L; Dong, Y; Zeng, H. (2015). Quantum dot light emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides ($CsPbX_3$). *Advanced Materials*, 27(44), 7162-7167. 12.