



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA
07/2013-06/2017
07/2017-06/2021
2023-2026



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Propiedades ópticas y eléctricas de monocristales de materiales híbridos

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Elena Segura Sanchis

Dirigida por:

Dr. Pedro Enrique Atienzar Corvillo

Dr. Fernando Ramiro manzano

Valencia, noviembre 2023



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA

07/2013-06/2017
07/2017-06/2021
2023-2026



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

D. PEDRO ENRIQUE ATIENZAR CORVILLO, científico titular en el Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) y D. FERNANDO RAMIRO MANZANO, científico titular en el Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC).

CERTIFICAN, que la presente tesis doctoral, titulada: “**Propiedades ópticas y eléctricas de monocristales de materiales híbridos**”, ha sido desarrollada por ELENA SEGURA SANCHIS, en el marco del programa de doctorado de Química Sostenible, bajo su dirección, en el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC) de la Universitat Politècnica de València.

D. Pedro Atienzar Corvillo

D. Fernando Ramiro Manzano

Listado de abreviaturas y símbolos

A	Amperio
<i>a</i>	Apical
A	Catión orgánico
A'	Catión orgánico de mayor tamaño
ABX₃	Fórmula general de perovskita
AN	Apertura numérica
B	Catión divalente
BMIMBF₄	1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato
<i>c</i>	Velocidad de la luz
C°	Celsius
CCD	Dispositivo de carga acoplada
CM	Clúster de molibdeno octaédrico
D	Difusión de portadores
DCPB	Distancia corta de punta a borde
DLPB	Distancia larga de punta a borde
DMF	Dimetilformamida
DTA	Análisis térmico diferencial
E_g	Energía de la banda prohibida
eV	Electronvoltio
FESEM	Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo
<i>i</i>	Interno
I	Intensidad de corriente
I_{sc}	Intensidad de corriente de cortocircuito
ITO	Óxido de indio y estaño (Indium-tin oxide)

<i>J</i>	Densidad de fotocorriente
<i>k₀</i>	Número de onda en el espacio libre
<i>kΩ</i>	Kiloohmio
<i>L</i>	Espesor medio del cristal
<i>Lⁿ</i>	Ligando
<i>L_d</i>	Distancia de difusión
<i>LED</i>	Diodo emisor de luz (Light emitting diode)
<i>λ</i>	Longitud de onda
<i>M</i>	Metal
<i>MA</i>	Metilamonio
<i>MABr</i>	Bromuro de metilamonio
<i>MAPbX₃</i>	Fórmula general para perovskitas híbridas
<i>MOF</i>	Marco metal-orgánico (Metal organic framework)
<i>MoBr</i>	Clúster con composición (H ₃ O) ₂ [Mo ₆ Br ₈ (OH) ^a ₆]·10H ₂ O
<i>MoCl</i>	Clúster con composición [₆ MoCl ₈](OH) ^a (H ₂ O) ^a ₂]·12H ₂ O
<i>mL</i>	Mililitro
<i>μA</i>	Microamperio
<i>μm</i>	Micrómetro
<i>μs</i>	Microsegundos
<i>n</i>	Distancia interlaminar
<i>n</i>	Número de valencias del clúster
<i>n_r</i>	Parte real del índice de refracción
<i>n_i</i>	Parte imaginaria del índice de refracción
<i>nm</i>	Nanómetro
<i>ns</i>	Nanosegundo
<i>θ</i>	Theta (grados)

PDMS	Polidimetilsiloxano
PL	Fotoluminiscencia
PTD	Terapia fotodinámica
PL	Fotoluminiscencia
PEA	Feniletilamonio
PEABr	Bromuro de Feniletilamonio
$(PEA)_2(MA)_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$	Fórmula general para las perovskitas Ruddlesden-Popper
RX	Rayos X
r_{ij}	Coefficiente de transmitancia
s	Segundo
SPCM	Microscopía confocal de barrido de fotocorriente
TBA	Tetrabutilamonio
TD-DFT	Teoría del funcional de la densidad tiempo-dependiente
TEA	Trietilamina
TG	Termogravimetría
THF	Tetrahidrofurano
TO	Transmitancia óptica
τ	Tiempo de vida
t	Tiempo
t_{ij}	Coefficiente de reflexión
u.a	Unidades arbitrarias
UV	Ultravioleta
UV-Visible	Ultravioleta-Visible
V	Voltio
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto
X	Halógeno

Resumen

Uno de los retos más importantes de la sociedad actual es la obtención de energía de forma sostenible, limpia y eficiente. Por ello, gran parte de la investigación actual en el campo de la química y la ciencia de los materiales centra sus esfuerzos en la búsqueda y estudio de nuevas generaciones de materiales que permitan una transición energética desde el modelo energético tradicional hacia un modelo más sostenible. En este contexto, las propiedades eléctricas de los materiales, relacionadas con la generación y transformación de energía, juegan un papel esencial.

En esta tesis se estudian dos tipos de materiales híbridos con distinta estructura y composición, pero que combinan excelentes propiedades eléctricas y ópticas. Por una parte, los clústeres octaédricos de molibdeno, ya conocidos desde hace décadas, han demostrado ser excelentes materiales en catálisis. En los últimos tiempos, la investigación alrededor de este material se ha centrado en el estudio de sus propiedades ópticas y electrónicas y sus aplicaciones en sensores y dispositivos emisores de luz. Por otra parte, las perovskitas híbridas halogenadas son ampliamente conocidas en el campo de la generación energética por sus elevadas eficiencias, movilidad de cargas y alta eficiencia de emisión de luz. Se han estudiado dos estructuras de perovskita híbrida halogenada: una 3D, cuyas propiedades son ampliamente conocidas, y otra con estructura multidimensional 2D-3D, donde el carácter laminar le confiere una mejora en la estabilidad. Con el propósito de comprender mejor su interacción luz-materia, en los trabajos desarrollados en la presente tesis, se han realizado mediciones optoelectrónicas a nivel monocristalino. Esto incluye un análisis combinando de medidas de emisión, fotocolectión y transporte de carga. Además, se ha investigado su comportamiento como cavidad resonante, así como sus propiedades como generador de energía. Por lo tanto, se ha corroborado que los materiales objeto de estudio, presentan unas propiedades que les confieren diferentes posibilidades de aplicación en diversos ámbitos dentro del campo de la generación energética.

Resum

Un dels reptes més importants de la societat actual és obtenir energia de forma sostenible, neta i eficient. Per això, gran part de la investigació actual en el camp de la química i la ciència dels materials centra els seus esforços en la cerca i l'estudi de noves generacions de materials que permeten una transició energètica des del model energètic tradicional cap a un model més sostenible. En aquest context, les propietats elèctriques dels materials, relacionades amb la generació i la transformació d'energia juguen un paper essencial.

En aquesta tesi s'estudien dos tipus de materials híbrids amb diferent estructura i composició, però que combinen propietats elèctriques i òptiques excel·lents. D'una banda, els clústers octaèdrics de molibdè, ja coneguts des de fa dècades, han demostrat ser materials idonis en catàlisi. De fet, en els darrers temps, la recerca al voltant d'aquest material s'ha centrat en l'estudi de les propietats òptiques i electròniques i les aplicacions en sensors i dispositius emissors de llum. D'altra banda, les perovskites híbrides halogenades són àmpliament conegudes al camp de la generació energètica per les seues elevades eficiències, mobilitat de càrregues i alta eficiència d'emissió de llum. S'han estudiat dues estructures de perovskita híbrida halogenada: una de 3D, les propietats de la qual són àmpliament conegudes, i una altra amb estructura multidimensional 2D-3D, el caràcter laminar de la qual li confereix una millora en l'estabilitat. Amb el propòsit de comprendre millor la seua interacció llum-matèria, en els treballs desenvolupats en aquesta tesi, s'han realitzat mesuraments optoelectrònics a nivell monocristal·lí. Això inclou una anàlisi que combina mesures d'emissió, fotocoll·lecció i transport de càrrega. A més, s'ha investigat el seu comportament com a cavitat ressonant, així com les seues propietats com a generador d'energia. Per tant, s'ha corroborat que els materials objecte d'estudi presenten unes propietats que els confereixen diferents possibilitats d'aplicació en diversos àmbits dins del camp de la generació energètica.

Abstract

One of the most important challenges of today's society is obtaining energy in a sustainable, clean, and efficient way. For this reason, much of the current research in the field of chemistry and materials science focuses its efforts on the search and study of new generations of materials that allow an energy transition from the traditional energy model to a more sustainable model. In this context, the electrical properties of materials, related to the generation and transformation of energy, play an essential role.

In this thesis, two types of hybrid materials with different structure and composition, but which combine excellent electrical and optical properties, are studied. On the one hand, octahedral molybdenum clusters have been known for decades and have proven to be excellent materials in catalysis. In fact, in recent times, research around this material has focused on the study of its optical and electronic properties and its applications in sensors and light-emitting devices. On the other hand, halogenated hybrid perovskites are widely known in the field of energy generation for their high efficiencies, charge mobility and high light emission efficiency. Two halogenated hybrid perovskite structures were studied: one 3D, whose properties are widely known, and another with a 2D-3D multidimensional structure, where the laminar character confers an improvement in stability. To better understand its light-matter interaction, in the work developed in this thesis, optoelectronic measurements have been carried out at the monocrystalline level. This includes a combined analysis of emission, photocollection and charge transport measurements. In addition, its behavior as a resonant cavity has been investigated, as well as its properties as an energy generator. Therefore, it has been confirmed that the materials under study have properties that give them different application possibilities in various areas within the field of energy generation.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1.INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Definición general	4
1.2. Clasificación de materiales híbridos.....	6
1.2.1. Clústeres octaédricos de halogenuros de molibdeno.....	8
1.2.1.1. Descripción general.....	8
1.2.1.2. Estructura de los clústeres octaédricos de Molibdeno.....	9
1.2.1.3. Propiedades.....	11
1.2.1.4. Aplicaciones.....	12
1.2.2. Perovskitas híbridas.....	14
1.2.2.1. Descripción general.....	14
1.2.2.2. Estructura de las perovskitas.....	16
1.2.2.3. Propiedades.....	20
1.2.2.4. Aplicaciones.....	25
1.3. Medidas en monocristal.....	26
1.4. Bibliografía.....	28
CAPÍTULO 2.OBJETIVOS	41
CAPÍTULO 3.Clústeres octaédricos de molibdeno monocristalinos como microresonadores Fabry-Pérot	49
3.1. Introducción	51
3.2. Síntesis y caracterización.....	56
3.2.1. Síntesis.....	56
3.2.2. Caracterización.....	58

3.3. Resultados y discusión.....	63
3.4 Conclusiones.....	72
3.5. Bibliografía.....	73
CAPÍTULO 4. Propiedades eléctricas de monocristales de clústeres octaédricos de molibdeno	83
4.1. Introducción	85
4.2. Síntesis y caracterización.....	87
4.2.1 Síntesis.....	87
4.2.2. Caracterización	88
4.3. Resultados y discusión.....	99
4.4. Conclusiones.....	108
4.5. Bibliografía.....	110
CAPÍTULO 5. Microscopía de fotocorriente de barrido en perovskitas híbridas multidimensionales	117
5.1 Introducción	119
5.2 Síntesis y caracterización.....	124
5.2.1 Síntesis.....	124
5.2.2. Caracterización	125
5.3. Resultados y discusión.....	132
5.4. Conclusiones.....	140
5.5. Bibliografía.....	141
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....	149
CAPÍTULO 7. EXPERIMENTAL	157
7.1. Síntesis de monocristales de $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	159

7.2. Síntesis de monocristales de $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	160
7.3. Síntesis de perovskita 3D y 2D-3D.....	160
7.4. Instrumentación	162
7.4.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible.....	162
7.4.2 Espectroscopía de reflectancia difusa	163
7.4.3. Espectroscopía de fluorescencia	164
7.4.4. Termogravimetría.....	166
7.4.5. Perfilómetro óptico	167
7.4.6. Difracción de Rayos X	168
7.4.7. Espectroscopía Raman	169
7.4.8. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	171
7.4.9. Microscopía electroóptica de barrido	172
7.5. Bibliografía.....	176
ANEXO I.....	179
ANEXO II.....	181

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

1. Introducción

La sociedad actual se enfrenta al reto de obtener energía de forma sostenible, limpia y eficiente debido a los problemas del cambio climático anunciados por la ciencia desde hace décadas. De hecho, la ciencia desempeña un papel crucial en cuanto a la búsqueda de nuevas soluciones que permitan cambiar el paradigma energético. Es decir, substituir la dependencia de las energías no renovables y contaminantes por un modelo sostenible y respetuoso con el medio ambiente además de económicamente viable. Por ello, gran parte de la investigación actual en el campo de la química y la ciencia de los materiales centra sus esfuerzos en la búsqueda y estudio de nuevas generaciones de materiales que permitan esa ambiciosa y necesaria transición energética. En este contexto, las propiedades eléctricas de los materiales, relacionadas con la generación, transformación, transporte y almacenamiento juegan un papel esencial.

Un extenso campo dentro de la ciencia de materiales es la búsqueda y el estudio de los materiales híbridos con composición orgánica-inorgánica, ya que esta familia de materiales representa un prometedor salto tecnológico y generacional frente a los materiales de generación de energía existentes en la actualidad.

La principal característica de estos materiales reside en su composición estructural, ya que combinan componentes orgánicos e inorgánicos para aprovechar sus características individuales. Desde el punto de vista de la síntesis combinan, por ejemplo, la flexibilidad de composición de su parte orgánica y la riqueza de su parte inorgánica en cuanto a la capacidad de generar estructuras cristalinas. Esta versatilidad se plasma en su polivalencia y excelencia tanto en sus propiedades fisicoquímicas como en sus posibles aplicaciones. Como ejemplos en este grupo de materiales se incluyen perovskitas híbridas, materiales orgánico-inorgánicos funcionalizados, entre otros. La búsqueda y estudio de las aplicaciones más sobresalientes de estos

Capítulo 1

materiales se encuentra en los retos principales de la ciencia actual, el campo de la generación y el almacenamiento de energía.

Sin embargo, aunque se hayan realizado importantes avances en este campo, siguen siendo un desafío el desarrollo de aspectos tales como controlar su síntesis para que sea limpia y a su vez de bajo coste o controlar su morfología para optimizar sus características.

Existen muchas familias de materiales híbridos dependiendo de su estructura y composiciones.

En la presente tesis se van a profundizar en el estudio de principalmente 2 grandes grupos: Perovskitas híbridas halogenadas y clústeres de Molibdeno octaédricos.

A lo largo del desarrollo de esta tesis se pretende estudiar este tipo de materiales y remarcar la importancia de estos mismos en los campos de la optoelectrónica y la generación energética, temáticas de gran interés en la actualidad. En particular se estudiarán los materiales a nivel monocristal ya que de esta manera se pueden investigar las propiedades intrínsecas del material, evitando así las interferencias que puedan producir los bordes de grano o las impurezas propias de un material policristalino.

1.1. Definición general

En el sentido más general, un material híbrido es aquel que incluye al menos dos tipos de sustancias de diferente naturaleza, siendo normalmente una sustancia orgánica y otra inorgánica, los cuales se combinan a escala nanométrica o molecular. Este término es muy amplio e incluye numerosos tipos de sólidos de diversa índole desde polímeros cristalinos hasta materiales amorfos obtenidos por procesos sol-gel.

Es sabido que los materiales tradicionales como metales, cerámicas o plásticos no cubren las necesidades de las demandas actuales de materiales que ofrezcan nuevas propiedades y funciones para aplicaciones tecnológicas. En este sentido, la combinación de estos materiales y sustancias pueden dar lugar a nuevos compuestos con propiedades superiores comparadas con sus precursores o sustancias de partida.

Un buen ejemplo pueden ser los composites, formados por un material que se ha incorporado a una estructura base o matriz. Normalmente, estos sistemas incluyen estructuras de tipo fibras, lamelas, partículas o capas. Un ejemplo de este tipo de sistemas o nuevos materiales podrían ser los polímeros reforzados por fibras inorgánicas. Actualmente, los nanocomposites y materiales de composición híbrida se emplean en aplicaciones de fabricación de vehículos o equipamiento deportivo¹.

Un campo en auge en la investigación actual es la nanotecnología, que es la rama tecnológica y científica que estudia las nuevas propiedades que surgen a raíz de reducir dimensionalmente un material, regularmente a escala nanométrica. En este sentido, los materiales híbridos nanoestructurados juegan un papel muy importante ya que se han postulado como importantes candidatos de sobresalientes propiedades en áreas como fotocatalisis, fotónica, microelectrónica, óptica no lineal y sensores².

Los materiales híbridos pueden clasificarse de distintas formas atendiendo a su estructura. En concreto, se pueden clasificar dependiendo de las interacciones que tengan los elementos orgánicos e inorgánicos entre sí³.

De esta forma, se denominan materiales híbridos de Clase I a aquellos en los que la conexión o unión entre las distintas unidades estructurales es a través de enlaces de Van der Waals, puentes de hidrógeno o cualquier interacción electrostática. Es decir, están conectados entre sí por uniones o fuerzas débiles. Por el contrario, están dentro de la Clase II aquellos materiales híbridos cuyos componentes están unidos con interacciones fuertes (enlaces iónicos, metálicos o covalentes)⁴.

Capítulo 1

Como ejemplos de materiales híbridos de Clase I se pueden mencionar las mezclas de redes poliméricas cruzadas entre sí o polímeros orgánicos combinados con partículas metálicas⁴.

Por otro lado, en el grupo de materiales híbridos de Clase II se encuentran los clústeres metálicos conectados a moléculas y polímeros orgánicos o láminas inorgánicas o metálicas separadas moléculas orgánicas interlaminares. Estas estructuras están constituidas por unidades orgánicas e inorgánicas unidas entre sí por enlaces covalente o por enlaces de coordinación. En algunos casos se pueden dar estructuras de naturaleza iónica, como es el caso de las perovskitas híbridas.

1.2. Clasificación de materiales híbridos

Existen una gran variedad de grupos de materiales híbridos dependiendo de las características de sus componentes, desde composites hasta cerámicas. Como ejemplo de estos sólidos, se pueden mencionar los MOFs (materiales marcos órgano-metálicos), que son sólidos porosos que poseen cristalinidad y su estructura está constituida por redes tridimensionales basadas en clústeres metálicos (nodos) conectados a través de ligandos orgánicos denominados espaciadores⁵. La distribución ordenada de estas unidades forma un sistema de canales y cavidades nanométricas, similar a los que se encuentran en los materiales zeolíticos. Las unidades estructurales fundamentales de los MOFs son los nodos inorgánicos y los espaciadores orgánicos (ligandos). Estos últimos elementos se distinguen por el tipo, cantidad, y disposición de los grupos funcionales que contienen, los cuales tienen la capacidad de interactuar con otras unidades de la propia estructura o con otros elementos externos. Los nodos, que generalmente están conformados por metales de transición o clústeres metálicos polinucleares, exhiben diferentes índices de coordinación y morfologías⁶.

Otro ejemplo de material con parte orgánica e inorgánica que conforma su nanoestructura, son los materiales híbridos organosilíceos funcionalizados con moléculas o estructuras orgánicas insertadas en su estructura, están basados en unidades estructurales denominadas disilanos, los cuales, son el resultado de la asociación previa entre moléculas orgánicas y alcoxisilanos. Las propiedades finales del material dependen de las condiciones en que se haya sintetizado y de los precursores empleados⁷.

Otro grupo muy amplio de materiales con nanoestructura híbridas son los sólidos laminares o bidimensionales. Estos materiales están constituidos por átomos ligados fuertemente entre ellos en un plano del espacio dando lugar estructuras planares, las cuales interaccionan perpendicularmente entre sí. La región existente entre láminas, en la que se establecen dichas interacciones débiles, recibe el nombre de espacio interlaminar, siendo la zona donde se ubican (ya sea por anclaje o adsorción) los diferentes compuestos orgánicos para generar materiales híbridos⁸. Las características finales de los materiales orgánicos-inorgánicos obtenidos dependen tanto de las características físico-químicas del precursor inicial, así como de la facilidad que tienen dichos precursores para facilitar el anclaje de especies orgánicas estabilizadas y así modificar el espacio interlaminar⁹.

Por la heterogeneidad de los materiales que se obtienen al combinar diferentes componentes orgánicos e inorgánicos, los sólidos híbridos resultantes poseen un gran número de propiedades y características específicas, con potenciales aplicaciones tanto en catálisis, fotocatalisis, adsorción o separación, como en procesos más nanotecnológicos relacionados con el transporte de cargas, emisión de luz o en el campo de los sensores¹⁰. Tradicionalmente, es en el área de catálisis y fotocatalisis donde los materiales híbridos han sido empleados con mayor frecuencia debido a las características sobresalientes que poseen¹¹.

A pesar de esto, actualmente los materiales híbridos están destacando en el campo de la optoelectrónica y de la generación energética para ser

Capítulo 1

empleados en dispositivos fotovoltaicos y en dispositivos ópticos emisores de luz o láseres². Como ejemplo de estos materiales, se pueden nombrar las perovskitas híbridas y los clústeres octaédricos de molibdeno, materiales que se describen a continuación y que se estudiarán en la presente tesis.

1.2.1. Clústeres octaédricos de halogenuros de molibdeno

1.2.1.1. Descripción general

A principios de la década de 1960, el químico estadounidense F.A. Cotton introdujo el término "clúster" para describir compuestos que contienen enlaces metal-metal. Un clúster se define como un compuesto formado por dos o más átomos metálicos con la presencia de enlaces metálicos^{12,13}.

Los compuestos clúster de metales de transición pueden contener átomos no metálicos o moléculas orgánicas (llamadas en este caso ligandos) alrededor de cada átomo metálico¹⁴. Los clústeres se forman cuando la proporción no metal/metal está por debajo de la necesaria para que el número de coordinación sea el preferido por el metal, cuando los orbitales "d" son relativamente grandes y cuando se dispone de un número suficiente de electrones en la banda de valencia para formar los enlaces metal-metal. En general, se habla de unidad clúster a la parte del compuesto en la que están involucrados los enlaces M-M. El tipo de clústeres que se van a estudiar en los capítulos 3 y 4 de esta tesis son, concretamente, los clústeres metálicos de halogenuros, que se describirán más adelante en esta sección. En este caso específico, sólo una parte de los ligandos del compuesto clúster, concretamente los que están involucrados en la primera esfera de coordinación, resultan ser químicamente inertes y a la vez son los responsables de proporcionar una mayor estabilidad y robustez a la propia unidad. La estructura bien definida de estas unidades y su elevada simetría los convierte en bloques de construcción idóneos para la obtención de una

gran variedad de estructuras cristalinas¹⁵. Por otra parte, genera gran interés en cómo el tamaño de clúster cambia las propiedades físicas, químicas y estructurales¹⁶.

Dentro de clústeres metálicos, se encuentra una gran variedad de composiciones dependiendo de los ligandos que contengan. Estos son aquellos elementos o moléculas que los estabilizan. Los ligandos estabilizantes más comunes suelen ser: el carbonilo, los halogenuros, los isocianuros, los alquenos y los hidruros^{14,17,18}. Este grupo (el de los clústeres metálicos) está dominado por la presencia de compuestos hexanucleares de metales como tántalo, wolframio o molibdeno, los cuales forman clústeres octaédricos. Estos metales también pueden conformar compuestos trinucleares (Re_3Cl_9) y tetranucleares como el $\text{W}_4(\text{OCH}_3)$. Entre estos compuestos hexanucleares, los cuales forman estructuras octaédricas, se encuentra como ejemplo el $((\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4)$, el cual se tratará más adelante.

1.2.1.2. Estructura de los clústeres octaédricos de Molibdeno

Los haluros de Mo (II) se describieron por primera vez en 1859 mientras que sus análogos de wolframio se reportaron poco tiempo después^{19,20}. No fue hasta 1945 cuando se identificó cristalográficamente el compuesto $\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, cuya estructura contiene una unidad central hexanuclear de molibdeno cuyos átomos están dispuestos en los vértices del octaedro que conforman²¹.

Desde el descubrimiento del primer clúster octaédrico de molibdeno, se han preparado un amplio abanico de complejos clúster de fórmula general $[\text{M}_6\text{X}_8\text{L}_6]^n$ ($\text{M} = \text{Mo}$ o W). En estos sólidos los ligandos están constituidos por $\text{X}^i =$ halógeno (Cl , Br o I) y $\text{L}^a =$ ligando donante o terminal, que normalmente están constituidos por ligandos inorgánicos, tales como halógenos o azidas, o ligandos orgánicos, como alcóxidos, carboxilatos o piridina, entre otros. Los superíndices "i" y "a" se refieren al ligando interno que cubre la

Capítulo 1

cara del octaedro y al ligando en posición apical terminal, respectivamente²²⁻²⁵.

Los ligandos internos están coordinados a tres centros metálicos (molibdeno en este caso), mientras que los ligandos apicales se corresponden con los vértices del octaedro, tal como se ilustra en la Figura 1.1. Los enlaces Mo-L^a muestran un carácter iónico o covalente en función de la composición del ligando apical, mientras que los enlaces Mo-Xⁱ poseen un carácter covalente²⁶.

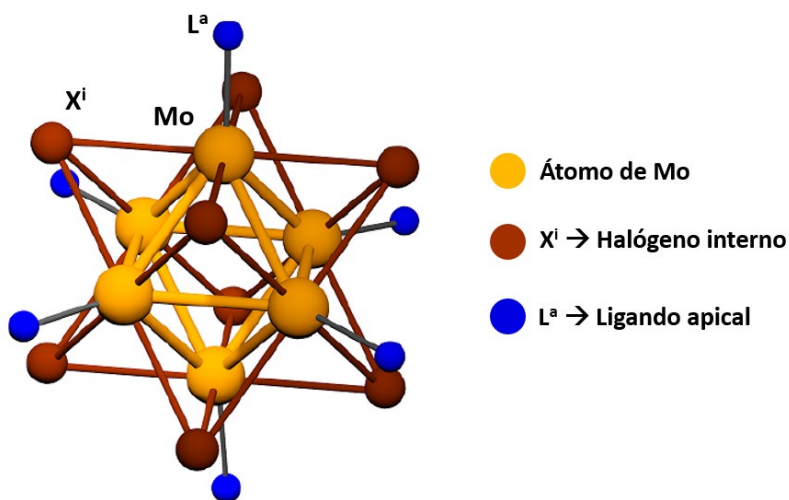


Figura 1.1: Estructura atómica de un clúster octaédrico. Se observa la estructura hexanuclear rodeada por los ligandos apicales e interiores.

Los complejos clúster $[M_6X_8L_6]^n$ pueden existir como especies poliméricas Mo_6X_{12} , denominadas fases extendidas cuya fórmula es $Mo_6X_8L^{a-a}_{4/2}L^a_2$ ²⁷. Estas fases extendidas (especies poliméricas de Mo_6X_{12}) se dan cuando L^a es un halógeno. Esta estructura se ilustra en la Figura 1.2, donde se observa que las unidades clúster comparten cuatro halógenos apicales con cuatro unidades clúster adyacentes en el plano ecuatorial para formar una red bidimensional de clústeres interpenetrados²⁷.

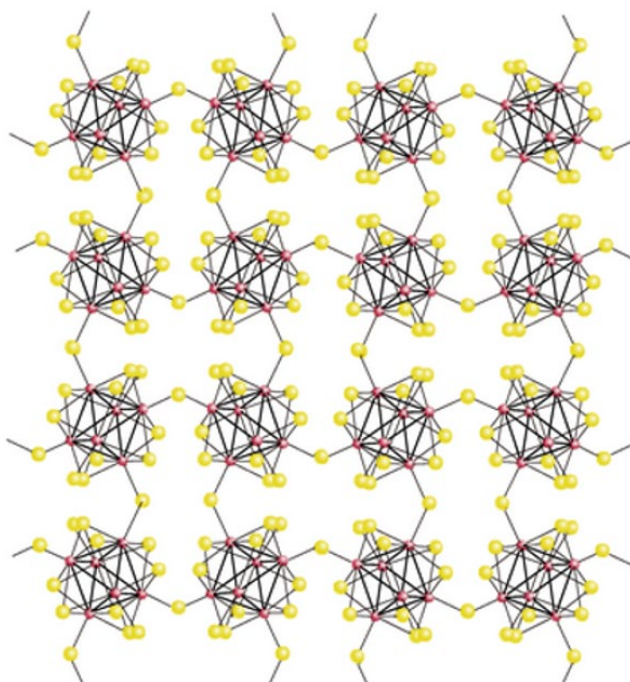


Figura 1.2: Estructura de la fase extendida $\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}^{a-a}_{4/2}\text{L}^a_2$ ²⁷.

1.2.1.3. Propiedades

Los complejos clúster con fórmula $[\text{M}_6\text{X}_8\text{L}^a_6]$ están constituidos por metales de transición con bajos estados de oxidación y 12 enlaces metal-metal. Estos compuestos utilizan los orbitales d para obtener sus orbitales de enlace²⁸. Esta característica hace que posean 24 electrones de valencia deslocalizados entre los seis núcleos metálicos de la estructura octaédrica²². La deslocalización de los electrones hace que estos complejos posean unas propiedades redox y unas características luminiscentes intrínsecas de la unidad clúster y que son moduladas por sus átomos de coordinación (ligandos)^{29,30}. En el caso de los complejos clúster de molibdeno, estos poseen una emisión en la región del visible, principalmente cerca de la región

Capítulo 1

del infrarrojo cercano (550–950 nm) cuando son excitados en un rango de longitud de onda desde 300 a 550nm^{31–33}.

Este tipo de compuestos muestran una elevada estabilidad en el estado de triplete, poseen elevados rendimientos cuánticos y tiempos de vida media de cientos de microsegundos. Estas características les confieren propiedades como fotosensibilizadores y por ello exhiben un elevado rendimiento de generación de oxígeno singulete (¹O₂)^{34–37}.

1.2.1.4. Aplicaciones

Los compuestos [Mo₆X₈L^a₆] conforman un grupo de materiales moleculares híbridos atractivos para la formación de nanocomposites, pero su comportamiento cerámico, fragilidad, baja plasticidad y solubilidad limita su uso como componente funcional en algunos dispositivos.

Entre las aplicaciones más comunes de los clústeres metálicos es su empleo en catálisis y fotocatalisis. Esto es debido a que sus estados de oxidación son fácilmente accesibles y por ello forman fácilmente sales de transferencia de carga. Además, los clústeres metálicos hexanucleares exhiben una estructura electrónica única, similares a orbitales moleculares^{22,24,25}.

Actualmente, se han desarrollado complejos clúster [Mo₆X₈L^a₆] funcionalizados con ligandos apicales orgánicos (tales como tiolatos o carboxilatos) que aportan estabilidad a estos complejos^{24,32,38,39}. Además, la adición de ligandos N-dadores abre la puerta a aplicaciones en química supramolecular de clústeres Mo₆X₈⁴⁰. De igual forma, se ha investigado la obtención de materiales híbridos mediante la inmovilización de la unidad Mo₆X₈ en cristales líquidos, en polímeros y en superficies semiconductoras (soportes silíceos, ZnO)^{24,38}.

En ciertas composiciones de unidades clúster, como por ejemplo la [Mo₆I₈]⁴⁺, la funcionalización con determinados carboxilatos orgánicos ha resultado en

complejos altamente fotoestables, capaces de emitir en el rango de 500–900 nm. Esta ventana de longitudes de onda permite trabajar con tejidos biológicos. Al poseer un elevado rendimiento cuántico y reaccionar con el oxígeno molecular para producir oxígeno singlete, estos compuestos se convierten en fotosensibilizadores con usos en fotocatálisis, en terapia fotodinámica (PTD) para combatir tejidos tumorales y en la inactivación fotodinámica de microorganismos, es decir tienen un amplio campo de aplicación en medicina. Por ejemplo, los clústeres hexanucleares se pueden encapsular e introducir en el seno de matrices inertes tales como nanopartículas de sílice o polímeros^{24,32,38}.

Algunos de los materiales híbridos obtenidos han resultado se han aplicado como fotosensibilizadores o en terapia fotodinámica con resultados prometedores ya que se presentan baja toxicidad^{25,41}. Como ejemplo se puede mostrar el clúster $(TBA)_2Mo_6I_8(CH_3COO)_6$, que inmovilizado sobre un polímero actúa como fotosensibilizador de oxígeno singlete mostrando actividad fotodinámica contra infecciones y bacterias⁴².

Con respecto a las propiedades ópticas, se ha demostrado que estos materiales se están postulando como candidatos a dispositivos emisores de luz de alta eficiencia y con posibilidad de sintonización de su banda espectral. A nivel monocristalino³⁰, se han estudiado algunas composiciones como la $Cs_2[Mo_6X_8X^a_6]$. Estos cristales presentan un facetado característico que permite la obtención de propiedades de cavidad óptica. De este modo se potencia la interacción luz-materia y se habilita la posibilidad de la fabricación de dispositivos láser sin la necesidad de emplear cavidades externas. De un modo recíproco, en cuanto a su generación de fotocorriente, este material muestra aplicaciones como sensor y célula solar^{43–45}.

Capítulo 1

1.2.2. Perovskitas híbridas

1.2.2.1. Descripción general

Las perovskitas fueron descubiertas en 1839 por el mineralogista L. Perovski (1792-1856). El mineral hallado en los Urales estaba compuesto por titanato de calcio (CaTiO_3). Este compuesto presenta una estructura cristalina iónica, formada por dos cationes de distinto tamaño, generalmente llamados A y B, junto con un anión denominado X. Por ello, cualquier material o familia de materiales que compartan esta fórmula genérica (ABX_3) y su estructura cristalina, se denominará también con este nombre.⁴⁶

Los óxidos como el CaTiO_3 son el tipo de perovskita más utilizadas y estudiadas ya que en la posición de los cationes A y B puede colocarse cualquier elemento de la tabla periódica^{47,48}. Los peróxidos que contienen oxígeno en su estructura (concretamente en la posición X), son muy versátiles en cuanto a sus propiedades se refiere, como sus propiedades catalíticas y fotocatalíticas, además de presentar gran estabilidad térmica y ambiental. Por estas razones han sido estudiadas durante décadas.^{49,50} Sin embargo, a pesar de todas estas excelentes características, este tipo de composiciones conllevan algunos inconvenientes en su preparación y síntesis como la necesidad de emplear altas temperaturas, lo que implica altos costes de fabricación⁵¹⁻⁵³.

Por esto en los últimos tiempos, la investigación se ha centrado en desarrollar perovskitas con composiciones que sean más sencillas y menos costosas de sintetizar.

En los últimos años, las composiciones que presentan gran interés por sus características son aquellas que contienen haluros metálicos, es decir, en la posición "X" se sitúa un halógeno (Cl^- , Br^- , I^-), en la posición B un catión divalente (Pb^{2+} , Sn^{2+} , etc...) y en la posición del contraión se pueden situar elementos inorgánicos metálicos como el Cs u iones orgánicos como el

metilamonio o el formamidinio. A esta última familia de composiciones se las denomina “perovskitas híbridas de haluro metálico”, ya que el compuesto orgánico es el que les confiere el carácter orgánico-inorgánico (híbrido).

La versatilidad de estos compuestos reside en que cambiando sus componentes se pueden modular sus propiedades fotofísicas para destinarlas a distintos usos. Esto también es debido a su composición híbrida, que les confiere una variedad estructural que no se puede conseguir con perovskitas totalmente inorgánicas. Además, una de las características más importantes de estas estructuras es que se pueden obtener mediante métodos sencillos y con bajo coste⁵⁴.

Una de las primeras perovskitas híbridas sintéticas fue la estructura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (donde X es un haluro). Se trata de una estructura 3D que se convirtió en un descubrimiento prometedor para aplicaciones en distintos campos, especialmente en el de generación de energía⁵⁵.

Las estructuras 2D basadas en la estructura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ llegarían un tiempo después, cuando Mitzi y otros investigadores⁵⁶⁻⁵⁸ habían desarrollado y caracterizado dispositivos optoelectrónicos con perovskitas^{59,60}. Ambas estructuras se utilizaron para sintetizar también dispositivos emisores de luz (LEDs, “light emitting diode” en inglés)⁶¹.

Como se ha mencionado, gracias a este tipo de compuestos se lograron desarrollar dispositivos optoelectrónicos tanto de emisión de luz (LEDs), como dispositivos de recolección, es decir, celdas solares. La primera celda solar no llegaría hasta 2009, cuando Kojima y colaboradores desarrollaron una celda solar basadas en nanopartículas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sobre una capa mesoporosa de TiO_2 , logrando una eficiencia del 3.8%⁶².

También se desarrolló su potencial como emisor láser (no fue hasta 2014)⁶³ y su aplicación como fotocatalizador⁶⁴.

1.2.2.2. Estructura de las perovskitas

Como se ha explicado al principio de esta sección, las perovskitas poseen una fórmula general ABX_3 donde A es un catión voluminoso, B un catión más pequeño y X un anión^{65,66}.

La estructura cristalina (Figura 1.3) puede definirse como una red tridimensional de octaedros, formados por un catión y seis haluros (BX_6), unidos por los vértices. El catión A se sitúa en el hueco formado entre los octaedros, formando una pseudoestructura cúbica centrada en el cuerpo.

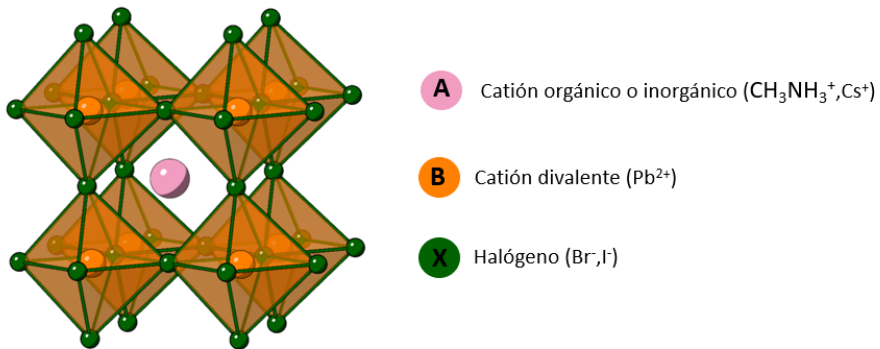


Figura 1.3: Estructura cristalina de una perovskita con fórmula ABX_3 .

La estabilidad estructural de las perovskitas se basa en los tamaños de iones que las conforman, es decir, el tamaño de los iones influye en las posibles distorsiones que pueda sufrir la estructura 3D e incluso puede disminuir el número de coordinación de cada anión. Estas modificaciones en la estructura dan lugar a configuraciones inestables⁶⁷.

Para determinar la estabilidad de las perovskitas dependiendo del radio iónico de los iones que las conforman, V.M Goldschmidt creó a principios del siglo XX un modelo que predice tanto la estabilidad como la distorsión que se produce en la estructura cristalina. A este modelo o fórmula se le llama factor de tolerancia de Goldschmidt (t)⁶⁸.

$$t = \frac{r_a + r_x}{\sqrt{2}(r_b + r_x)}$$

En la fórmula, aparecen los términos r_a y r_b que son los radios iónicos de los cationes A y B respectivamente. El término r_x corresponde al radio iónico del halógeno.

Se puede afirmar que dependiendo del valor de t (que depende de los radios iónicos) se obtendrán distintos tipos de estructura. Para factores de tolerancia (t) altos, se obtienen estructuras en dos dimensiones (de tipo laminar), para factores de tolerancia medios se obtienen estructuras tridimensionales (3D) mientras que para factores bajos se obtienen otro tipo de geometrías que serán comentadas a continuación.

Cuando el factor t tiene un valor igual a 1, se espera tener una simetría cúbica ideal, aunque en la mayoría de los casos está comprendido entre 0.8 y 0.9. Cuando el valor t va disminuyendo, los enlaces entre los iones B y X se comprimen haciendo que los enlaces entre A y X se elonguen. Este fenómeno provoca el giro de los octaedros en la estructura para aliviar las tensiones provocadas por el desajuste en los tamaños de los cationes. Estas distorsiones en la red cristalina pueden dar lugar a otras simetrías como tetragonal, ortorrómbica y monoclinica⁶⁹.

Finalmente, si el valor de t es mayor que 1, los enlaces BX se alargan y los de AX se comprimen, dando lugar a una geometría hexagonal, siendo la más estable.

Existen otro tipo de estructuras denominadas perovskitas de baja dimensionalidad. Esto sucede cuando el valor del factor de tolerancia es más elevado que 1. Este fenómeno se da cuando se añaden cationes orgánicos de gran tamaño o longitud sustituyen (total o parcialmente) al catión A. Esto produce como consecuencia la formación de planos de octaedros que dividen el cristal 3D, es decir, se forman capas de octaedros y capas de catión orgánico dando lugar a una estructura laminar. A este tipo de estructuras se

Capítulo 1

les denomina 2D-3D o cuasi-2D⁶⁹. En este tipo de configuraciones, la cohesión estructural se mantiene a través de interacciones π - π o fuerzas de Wan der Waals.

En el caso donde todo el catión A se sustituya completamente, la estructura sería completamente laminar, o 2D y su fórmula pasaría a ser A'_2BX_4 . Esta nueva estructura consiste en una monocapa de octaedros separada por una bicapa de cationes orgánicos A' (Figura 1.4).

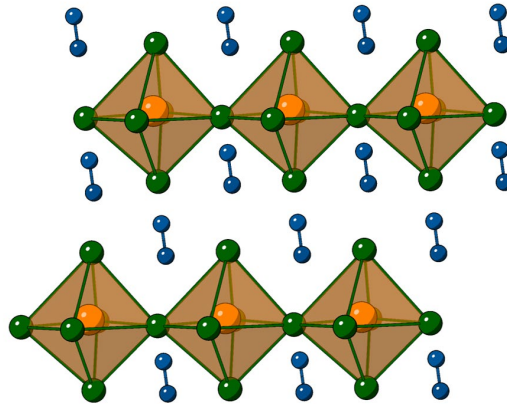


Figura 1.4: Estructura laminar de perovskita con el catión A sustituido por un catión orgánico.

De la unión entre láminas de A' y capas de octaedros dependerá el espaciamiento interlaminar y la alineación y rotación de los octaedros, parámetros que afectarán de manera directa a las propiedades físicas del material⁵⁸.

Un ejemplo de estructuras 2D-3D (fase intermedia entre una estructura 2D y otra 3D) son las llamadas fases de Ruddlesden-Popper⁷⁰. Este tipo de redes estructurales presentan la fórmula general $A'_2A_n-1B_nX_{3n+1}$ donde A y A' son dos cationes orgánicos de tamaños distintos y n es un número entero que indica el número de octaedros en cada lámina (Figura 1.5).

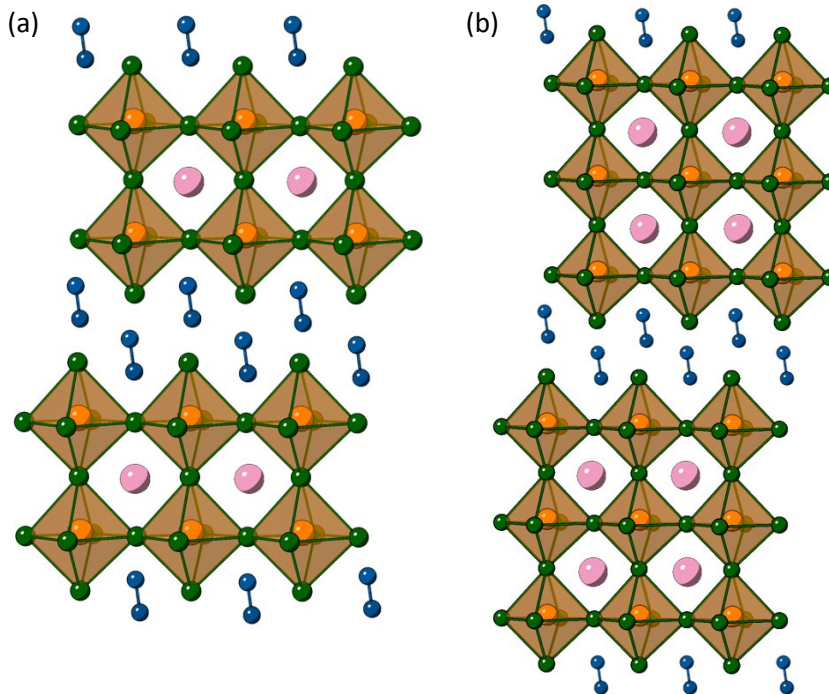


Figura 1.5: Estructuras de Ruddlesden-Popper para diferentes “n”: (a) $n=2$, (b) $n=3$.

Estos cationes orgánicos actúan como espaciadores entre los octaedros, dando lugar a la formación de capas orgánicas e inorgánicas apiladas en una dirección. La distancia entre láminas y el espesor de la capa de octaedros (n) se pueden modular ajustando la relación entre ambos cationes en el proceso de síntesis⁷¹. Esto significa que se pueden ajustar las propiedades ópticas y eléctricas modificando la composición.

Por último, cuando t toma un valor muy elevado ($t \gg 1$), es posible otro tipo de estructuras de baja dimensionalidad (Figura 1.6). En concreto, la estructura monodimensional (1D) o con dimensionalidad cero (0D). Los sistemas 1D están conformados por cadenas de octaedros que comparten un solo vértice con un octaedro adyacente (Figura 1.6a), mientras que los sistemas 0D presentan los octaedros totalmente aislados entre ellos (Figura 1.6b).

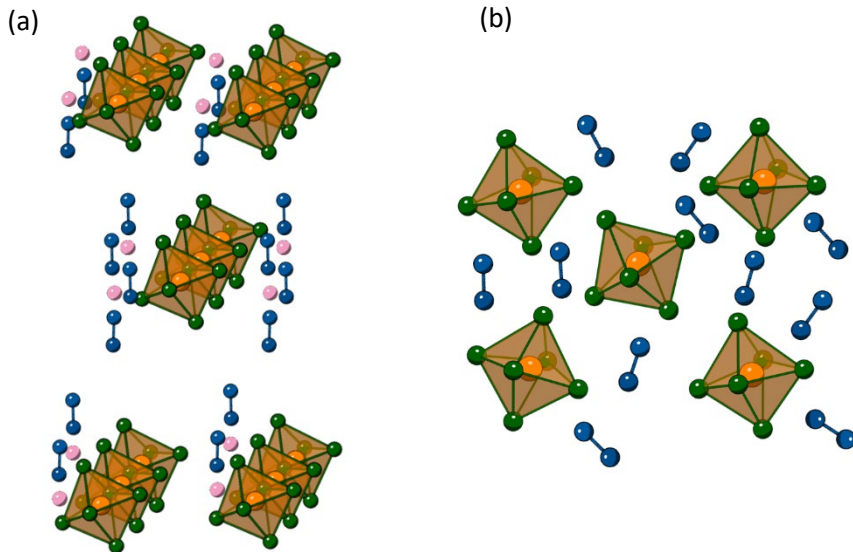


Figura 1.6: Sistemas de baja dimensionalidad (a)monodimensional, (b) dimensionalidad cero.

En ambos sistemas, tanto la estructura orgánica como la inorgánica se encuentran aisladas, lo que implica un mayor confinamiento de cargas, es decir, menor movilidad de portadores (electrones o huecos) comprometiendo su futura aplicabilidad⁷².

1.2.2.3. Propiedades

Como se ha mostrado en el apartado anterior, las propiedades de las perovskitas híbridas están ligadas a su composición, ya que esta característica determina su estructura y morfología. Por esta razón, variando los elementos que componen estas estructuras se pueden modular las propiedades optoelectrónicas del material⁶⁹.

Entre estas propiedades optoelectrónicas se encuentran el comportamiento como semiconductor y la emisión de luz. Este comportamiento viene dado

por la posición de sus bandas de energía (Figura 1.7), donde la banda de conducción viene dada por los orbitales p de los átomos metálicos, mientras que la banda de valencia la conforman por los orbitales p del halógeno. Es por esta razón que cualquier cambio que se realice en la composición supondrá un cambio en los niveles de energía, modulando así la energía de la banda prohibida^{58,69}.

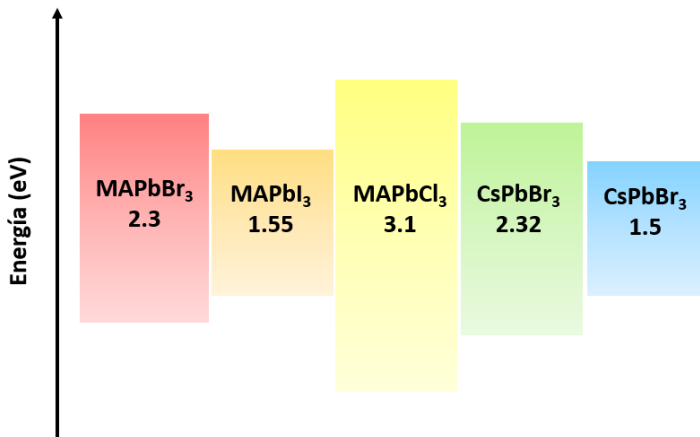


Figura 1.7: Posición de las bandas de energía dependiendo de la composición de perovskita 3D⁶⁹.

Esto hace que también cambie la longitud de onda de emisión, así como la de absorción. En el caso de las estructuras 3D, se puede desplazar la banda emisión desde la región azul hasta el rojo, pasando por las longitudes de onda intermedia en el espectro visible (Figura 1.8). Si se modifica el elemento metálico se puede ampliar esta región del espectro incluso hasta el infrarrojo cercano⁶⁹.

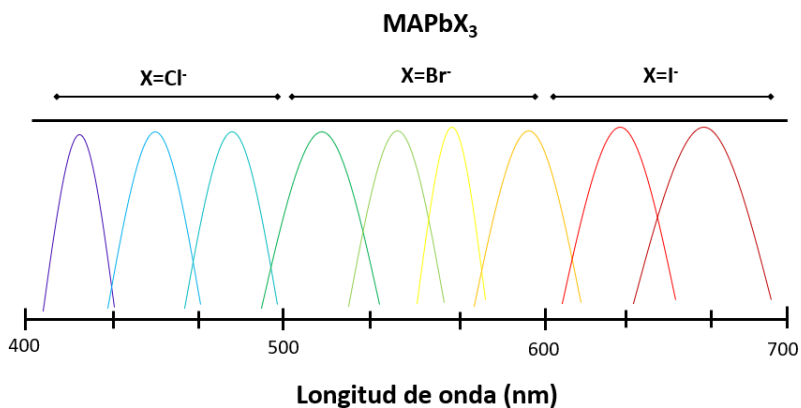


Figura 1.8: Regiones de las bandas de emisión dependiendo del halógeno albergado en la estructura MAPbX₃.

La posición de las bandas de emisión para las estructuras 2D se puede modular ajustando tanto la composición como el número de capas de octaedros (Figura 1.9). También se puede ajustar la separación entre capas cambiando los cationes orgánicos⁶⁹.

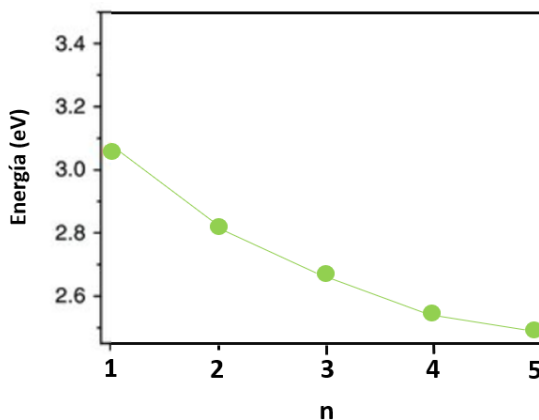


Figura 1.9: Banda prohibida para perovskita 2D cuya composición es PEAMAPbBr₃ en función de n⁷³.

Las perovskitas son semiconductores que poseen una estructura iónica. Esta característica les confiere importantes propiedades electrónicas como una movilidad de cargas alta. Esto sucede debido a que las cargas que se generan en el seno del material (huecos y electrones) sufren una separación muy efectiva, lo que conlleva la posibilidad de movilidad de cargas muy eficiente. De hecho, la velocidad de recombinación de pares electrón-hueco es menor respecto a otros semiconductores⁷⁴ y también se obtienen mayores longitudes de difusión⁷⁵.

Otras características excelentes de las perovskitas híbridas frente a otros materiales optoelectrónicos, son sus altos coeficientes de absorción y su baja energía de excitación⁷⁶. Estas dos propiedades le confieren al material una alta y eficiente generación de portadores⁷⁷.

Como se ha remarcado anteriormente, al ser materiales iónicos, las perovskitas son altamente solubles en agua y disolventes polares, por ello, poseen una baja energía de formación de cristales permitiendo que su síntesis se pueda llevar a cabo en pocos minutos, para obtener un material altamente cristalino⁷⁸. Siguiendo los métodos adecuados, se pueden obtener monocristales de perovskita de hasta tamaños milimétricos. Estas fases monocristalinas ayudan a revelar información sobre procesos de transporte, como movilidad de portadores y distancias de difusión^{75,79}, ya que se ha demostrado que estos parámetros son mucho más altos en un cristal aislado que los registrados en capas policristalinas delgadas⁸⁰. Esto es debido a la ausencia de bordes de grano, mejorando sustancialmente las propiedades de transporte de carga⁸¹.

Un factor remarcable y crítico en la movilidad y difusión de portadores en estos materiales es su tolerancia a la presencia de defectos. Éstos afectan negativamente a la recombinación y al rendimiento obtenido en diversas aplicaciones⁸². En este caso, que presente tolerancia a la presencia de estos defectos significa que forma pocos defectos que en su mayoría son vacantes en la estructura. Estos defectos (intrínsecos, estructurales), funcionan como

Capítulo 1

trampas superficiales y son de baja energía, por ello pueden ser eliminados fácilmente, así que no tienen efectos significativos sobre la movilidad de las cargas.

Debido a su naturaleza, que la estructura de la perovskita permite la interdifusión iónica, en concreto la de aniones (haluros) que se produce más fácilmente que la de cationes⁸³. Gracias a este fenómeno el material puede servir como modelo para el estudio de mecanismos de difusión e intercambio de iones en sólidos⁸⁴. Esta difusión iónica trae consigo la presencia de histéresis en dispositivos solares y además constituye uno de sus principales mecanismos de autorreparación o eliminación dinámica de defectos⁸⁵.

Unos de los inconvenientes más remarcables de las perovskitas híbridas es su baja estabilidad a condiciones ambientales (grado de humedad, temperatura y presencia de oxígeno)⁸⁶. Esta predisposición a la degradación (tanto química como estructural) en las estructuras 3D es consecuencia de la baja energía de formación del material y de la predisposición a reconfigurar la red cristalina con otra composición. Para paliar estos efectos existen varias alternativas como el cambio del catión orgánico A. Al sustituir el metilamonio por un catión de mayor tamaño como es el formamidinio⁸⁷ se consigue un mayor carácter hidrofóbico del material, aumentando su estabilidad frente al grado de humedad. Otra opción es sustituir el catión orgánico por otro inorgánico (cesio)⁸⁸, ya que esto aporta estabilidad frente a la temperatura. También se pueden combinar ambos cationes para aumentar la resistencia a la degradación frente a ambos factores (resistencia al agua y oxígeno ambiental y temperatura).

Otra posibilidad es el empleo de estructuras 2D. Al contener cationes orgánicos con largas cadenas alquílicas le confieren a la perovskita cierto carácter hidrofóbico, protegiendo al material de los factores ambientales antes mencionados^{89,90}. Además, este tipo de configuración presenta menos vacantes y defectos en la estructura, lo que hace más difícil su degradación. Esto hace que en general las perovskitas 2D presenten unas propiedades

mecánicas remarcables, aunque tiene inconvenientes en cuanto a emisión y recolección de luz debido a que presentan apantallamiento entre láminas y una alta energía de enlace de excitones debido al confinamiento cuántico, reduciendo su eficiencia⁹¹.

Además de su baja estabilidad frente a condiciones ambientales, otro problema derivado de su composición es su toxicidad. Las composiciones más eficientes en producción de corriente contienen plomo, metal pesado que conlleva riesgos para la salud y el medio ambiente⁹². Esto no supone un grave problema ya que se está investigando en alternativas a este catión, como el estaño, con el cual se están consiguiendo eficiencias del 6%⁹³ aunque siguen siendo bajas comparadas con la eficiencia conseguida con las composiciones que contienen plomo.

1.2.2.4. Aplicaciones

Una de las principales aplicaciones de las perovskitas híbridas es en el campo de la energía. Esto es debido a la cada vez mayor demanda de energías renovables y particularmente el uso de dispositivos solares.

Aunque en la actualidad el silicio es el material referente tanto en el mercado como patrón de valores de eficiencia, a partir del 2001 surgió la célula solar de colorante, más conocida como célula de Grätzel⁹⁴. Este acontecimiento supuso todo un avance en el campo de las células solares debida a su fácil síntesis y bajo coste y eficiencia cercana a las células policristalinas de silicio (aproximadamente un 12%)⁶⁴. Sin embargo, pese a sus remarcables características como flexibilidad o fácil modificación de sus componentes, presenta una eficiencia menor que las células monocristales de silicio u otros semiconductores como por ejemplo el GaAs. Otro inconveniente es la degradación del componente orgánico y del electrolito que la conforman, que limitaba su aplicación en condiciones reales, y aunque se modificó para aumentar su estabilidad, esto suponía la disminución de su eficiencia. Por

Capítulo 1

estas razones la perovskita híbrida se convirtió en una buena alternativa gracias a sus características, tanto físicas como de bajo coste.

Las primeras células de perovskita híbrida que surgieron en 2009 contaban sólo con una eficiencia del 3.8%⁶², pero en 2016 se consiguió que las eficiencias fuesen superiores al 25%⁹⁵.

Como se ha dicho anteriormente, una de las ventajas de las perovskitas híbridas es el poder variar su composición para modular sus propiedades de emisión, además de tener una alta eficiencia de luminiscencia. Por estas razones tienen una potencial aplicación en diodos emisores de luz (LEDs)⁹⁶. La mayoría de los materiales que se emplean en fotovoltaica o en la fabricación de LEDs también son aptos para fotodetectores.

Para este tipo de aplicaciones hay que reducir al máximo las impurezas del material al mismo tiempo que se consiguen regiones activas ultrafinas de manera que se consiga un mayor confinamiento de portadores para obtener una mejora de recombinación radiativa⁹⁷.

También se ha reportado en la literatura que la perovskita híbrida puede actuar como emisor láser⁹⁸ debido a su alto rendimiento cuántico. De hecho, se ha demostrado emisión laser mediante la cavidad formada por los límites de los monocristales, los cuales presentan un contraste de índice de refracción moderado⁹⁹. Inclusive las composiciones CsPbI_3 o CsPbBr_3 , demuestran tener altas eficiencias láser a temperatura ambiente en la región del azul o ultravioleta (UV)¹⁰⁰.

1.3. Medidas en monocristal

Se define como monocristal aquel material cuya red cristalina no está interrumpida por bordes de grano, es decir, es un cristal continuo hasta los bordes de la muestra. En cambio, una muestra policristalina está formada por un gran número de monocristales, con sus bordes de grano y distinto tamaño y orientación.

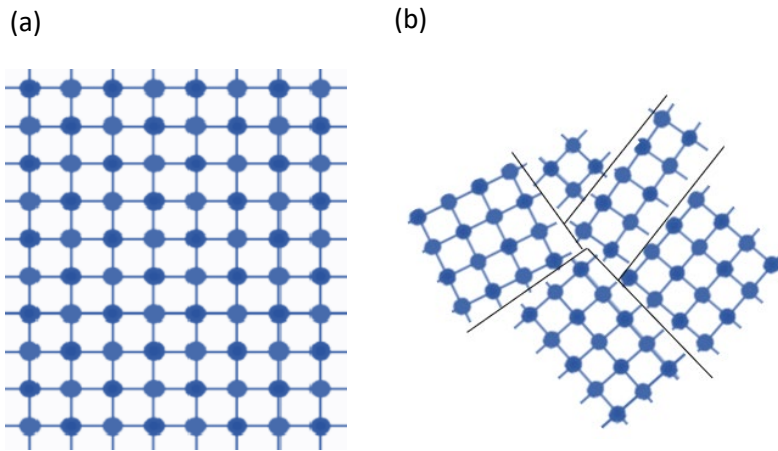


Figura 1.10: Esquema de la disposición de átomos en un monocristal (a) y una muestra policristalina (b).

Debido a que los bordes de grano e impurezas de las muestras policristalinas pueden tener efectos significativos en las propiedades físicas y eléctricas de un material, los monocristales son de interés para la industria y tienen importantes aplicaciones industriales. Por ejemplo, uno de los más notables de ellos es el uso de silicio monocristalino en la fabricación de semiconductores.

En el caso de los estudios que se van a realizar en la presente tesis, se necesita que las muestras sean monocristales aislados, ya que las propiedades que se pretenden medir se encuentran exentas de posibles interferencias con las posibles respuestas de otros cristales. De esa manera se pretende evitar registrar una respuesta colectiva que pudiera oscurecer las características de ciertas señales individuales. Al mismo tiempo se pretende minimizar posibles defectos superficiales característicos de bordes de grano. Además, también se van a emplear los monocristales como cavidades o resonadores, por lo que se necesita que el material tenga unas condiciones morfológicas geométricas, tanto de espesor como de calidad de sus facetas muy específicas.

1.4. Bibliografía

1. Kickelbick, G. *Hybrid Materials Edited by*.
2. Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P. & Popall, M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *J Mater Chem* **15**, 3559 (2005).
3. Judeinstein, P. & Sanchez, C. Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary. *J. Mater. Chem.* **6**, 511–525 (1996).
4. Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P. & Popall, M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *J Mater Chem* **15**, 3559 (2005).
5. Das, M. C. *et al.* Interplay of Metalloligand and Organic Ligand to Tune Micropores within Isostructural Mixed-Metal Organic Frameworks (M'MOFs) for Their Highly Selective Separation of Chiral and Achiral Small Molecules. *J Am Chem Soc* **134**, 8703–8710 (2012).
6. Natarajan, S. & Mahata, P. Metal–organic framework structures – how closely are they related to classical inorganic structures? *Chem Soc Rev* **38**, 2304 (2009).
7. Mehdi, A., Reye, C. & Corriu, R. From molecular chemistry to hybrid nanomaterials. Design and functionalization. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 563–574 (2011).
8. An introduction to clay colloid chemistry. By H van Olphen. Interscience Publishers, Div. of John Wiley & Sons, 605 Third Ave., New York 16, N. Y, 1963. *J Pharm Sci* **53**, 230 (1964).
9. Kovtyukhova, N. I. *et al.* Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. *Chemistry of Materials* **11**, 771–778 (1999).
10. Kapoor, M. P. & Inagaki, S. Highly Ordered Mesoporous Organosilica Hybrid Materials. *Bull Chem Soc Jpn* **79**, 1463–1475 (2006).
11. Corma, A. Attempts to Fill the Gap Between Enzymatic, Homogeneous, and Heterogeneous Catalysis. *Catalysis Reviews* **46**, 369–417 (2004).

12. Cotton, F. A. Metal Atom Clusters in Oxide Systems. *Inorg Chem* **3**, 1217–1220 (1964).
13. *Metal Clusters in Chemistry*. (Wiley, 1999).
14. *Metal-Ligand Interactions: From Atoms, to Clusters, to Surfaces*. (Springer Netherlands, 1992).
15. Perrin, C. Octahedral clusters in transition element chemistry. *J Alloys Compd* **262–263**, 10–21 (1997).
16. Daigre, G. *et al.* Metal Atom Clusters as Building Blocks for Multifunctional Proton-Conducting Materials: Theoretical and Experimental Characterization. *Inorg Chem* **57**, 9814–9825 (2018).
17. Paolieri, M., Ciabatti, I. & Fontani, M. Paolo Chini: The Chemical Architect of Metal Carbonyl Clusters. *J Clust Sci* **30**, 1623–1631 (2019).
18. The physical and chemical properties of iron carbonyl. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **76**, 558–577 (1905).
19. Blomstrand, W. J. *Journal fur Praktische Chemie*. (1859).
20. McCarley, R. E. & Brown, T. M. The Preparation and Reactions of Some Tungsten(II) and Tungsten (IV) Halides. *Inorg Chem* **3**, 1232–1236 (1964).
21. Chevrel, R., Sergent, M. & Prigent, J. Sur de nouvelles phases sulfurées ternaires du molybdène. *J Solid State Chem* **3**, 515–519 (1971).
22. Mikhaylov, M. A. & Sokolov, M. N. Molybdenum Iodides – from Obscurity to Bright Luminescence. *Eur J Inorg Chem* **2019**, 4181–4197 (2019).
23. Kirakci, K. *et al.* A comparative study of the redox and excited state properties of (nBu₄N)₂[Mo₆X₁₄] and (nBu₄N)₂[Mo₆X₈(CF₃COO)₆] (X = Cl, Br, or I). *Dalton Transactions* **42**, 7224 (2013).
24. Mikhailov, M. A. *et al.* Synthetic Tuning of Redox, Spectroscopic, and Photophysical Properties of {Mo₆I₈}₄₊ Core Cluster Complexes by Terminal Carboxylate Ligands. *Inorg Chem* **55**, 8437–8445 (2016).

Capítulo 1

25. Evtushok, D. V. *et al.* A comparative study of optical properties and X-ray induced luminescence of octahedral molybdenum and tungsten cluster complexes. *Dalton Transactions* **46**, 11738–11747 (2017).
26. Cordier, S., Kirakci, K., Méry, D., Perrin, C. & Astruc, D. Nanocluster cores (X=Br, I): From inorganic solid state compounds to hybrids. *Inorganica Chim Acta* **359**, 1705–1709 (2006).
27. Kamiguchi, S., Nagashima, S. & Chihara, T. Characterization of Catalytically Active Octahedral Metal Halide Cluster Complexes. *Metals (Basel)* **4**, 84–107 (2014).
28. Spitsyn, V. I., Kuzina, A. F., Oblova, A. A. & Kryuchkov, S. V. The Chemistry of the Cluster Compounds of Technetium. *Russian Chemical Reviews* **54**, 373–393 (1985).
29. Maverick, A. W. & Gray, H. B. Luminescence and redox photochemistry of the molybdenum(II) cluster Mo₆Cl₁₄²⁻. *J Am Chem Soc* **103**, 1298–1300 (1981).
30. Grasset, F. *et al.* Water-in-Oil Microemulsion Preparation and Characterization of Cs₂[Mo₆X₁₄]@SiO₂ Phosphor Nanoparticles Based on Transition Metal Clusters (X = Cl, Br, and I). *Advanced Materials* **20**, 143–148 (2008).
31. Pronin, A. S. *et al.* Cyanide Complexes Based on {Mo₆I₈}⁴⁺ and {W₆I₈}⁴⁺ Cluster Cores. *Molecules* **25**, 5796 (2020).
32. Sokolov, M. N. *et al.* Highly luminescent complexes [Mo₆X₈(n-C₃F₇COO)₆]²⁻ (X = Br, I). *Dalton Transactions* **40**, 6375 (2011).
33. Szczepura, L. F. *et al.* Synthesis and Study of Hexanuclear Molybdenum Clusters Containing Thiolate Ligands. *Inorg Chem* **47**, 7271–7278 (2008).
34. Jackson, J. A., Turro, Claudia., Newsham, M. D. & Nocera, D. G. Oxygen quenching of electronically excited hexanuclear molybdenum and tungsten halide clusters. *J Phys Chem* **94**, 4500–4507 (1990).

35. Kirakci, K. *et al.* A comparative study of the redox and excited state properties of (nBu₄N)₂[Mo₆X₁₄] and (nBu₄N)₂[Mo₆X₈(CF₃COO)₆] (X = Cl, Br, or I). *Dalton Transactions* **42**, 7224 (2013).
36. Aubert, T. *et al.* Extended Investigations on Luminescent Cs₂[Mo₆Br₁₄]@SiO₂ Nanoparticles: Physico-Structural Characterizations and Toxicity Studies. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 20154–20163 (2013).
37. Kirakci, K., Fejfarová, K., Kučeráková, M. & Lang, K. Hexamolybdenum Cluster Complexes with Pyrene and Anthracene Carboxylates: Ultrabright Red Emitters with the Antenna Effect. *Eur J Inorg Chem* **2014**, 2331–2336 (2014).
38. Mikhailov, M. A. *et al.* Synthetic Tuning of Redox, Spectroscopic, and Photophysical Properties of {Mo₆I₈}⁴⁺ Core Cluster Complexes by Terminal Carboxylate Ligands. *Inorg Chem* **55**, 8437–8445 (2016).
39. Szczepura, L. F. *et al.* Synthesis and Study of Hexanuclear Molybdenum Clusters Containing Thiolate Ligands. *Inorg Chem* **47**, 7271–7278 (2008).
40. Ehrlich, G. M. *et al.* Synthesis and Characterization of cis-[Mo₆Cl₈(Cl₄)(P(C₂H₅)₃)₂].cndot.2THF. *Inorg Chem* **34**, 2480–2482 (1995).
41. Vorotnikova, N. A. *et al.* 23-Electron Octahedral Molybdenum Cluster Complex [{Mo₆I₈}Cl₆]-. *Inorg Chem* **57**, 811–820 (2018).
42. Beltrán, A. *et al.* A photobleaching resistant polymer supported hexanuclear molybdenum iodide cluster for photocatalytic oxygenations and photodynamic inactivation of *Staphylococcus aureus*. *J Mater Chem B* **4**, 5975–5979 (2016).
43. Vorotnikov, Y. A. *et al.* On the synthesis and characterisation of luminescent hybrid particles: Mo₆ metal cluster complex/SiO₂. *RSC Adv* **6**, 43367–43375 (2016).
44. Costuas, K. *et al.* Combined theoretical and time-resolved photoluminescence investigations of [Mo₆Bri₈Bra₆]₂- metal cluster

Capítulo 1

- units: evidence of dual emission. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 28574–28585 (2015).
45. Dechézelles, J.-F. *et al.* Fine tuning of emission through the engineering of colloidal crystals. *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 11993 (2010).
 46. Rose Gustav. *De novis quibusdam fossilibus quae in montibus uraliis inveniuntur.* (1839).
 47. Ramadass, N. ABO₃-type oxides—Their structure and properties—A bird's eye view. *Materials Science and Engineering* **36**, 231–239 (1978).
 48. Peña, M. A. & Fierro, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chem Rev* **101**, 1981–2018 (2001).
 49. Tanaka, H. & Misono, M. Advances in designing perovskite catalysts. *Curr Opin Solid State Mater Sci* **5**, 381–387 (2001).
 50. Bhalla, A. S., Guo, R. & Roy, R. The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations* **4**, 3–26 (2000).
 51. Aguadero, A., de la Calle, C., Pérez-Coll, D. & Alonso, J. A. Study of the Crystal Structure, Thermal Stability and Conductivity of Sr(V_{0.5}Mo_{0.5})O_{3+δ} as SOFC Material. *Fuel Cells* **11**, 44–50 (2011).
 52. Aguadero, A. *et al.* Structure, thermal stability and electrical properties of Ca(V_{0.5}Mo_{0.5})O₃ as solid oxide fuel cell anode. *J Power Sources* **192**, 78–83 (2009).
 53. Asamoto, M., Iwasaki, Y., Yamaguchi, S. & Yahiro, H. Synthesis of perovskite-type oxide catalysts, Ln(Fe, Co)O₃ (Ln=La, Pr, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, and Yb), from the thermal decomposition of the corresponding cyano complexes. *Catal Today* **185**, 230–235 (2012).
 54. Saidaminov, M. I. *et al.* High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization. *Nat Commun* **6**, (2015).

55. Weber, D. CH₃NH₃PbX₃, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur / CH₃NH₃PbX₃, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforschung B* **33**, 1443–1445 (1978).
56. Mitzi, D. B., Feild, C. A., Harrison, W. T. A. & Guloy, A. M. Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure. *Nature* **369**, 467–469 (1994).
57. Mitzi, D. B., Wang, S., Feild, C. A., Chess, C. A. & Guloy, A. M. Conducting Layered Organic-inorganic Halides Containing 〈110〉 - Oriented Perovskite Sheets. *Science* (1979) **267**, 1473–1476 (1995).
58. Mitzi, D. B., Feild, C. A., Schlesinger, Z. & Laibowitz, R. B. Transport, Optical, and Magnetic Properties of the Conducting Halide Perovskite CH₃NH₃SnI₃. *J Solid State Chem* **114**, 159–163 (1995).
59. Mitzi, D. B. Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials. in 1–121 (2007).
60. Kagan, C. R., Mitzi, D. B. & Dimitrakopoulos, C. D. Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors. *Science* (1979) **286**, 945–947 (1999).
61. Era, M., Morimoto, S., Tsutsui, T. & Saito, S. Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄. *Appl Phys Lett* **65**, 676–678 (1994).
62. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J Am Chem Soc* **131**, 6050–6051 (2009).
63. Zhang, Q., Ha, S. T., Liu, X., Sum, T. C. & Xiong, Q. Room-Temperature Near-Infrared High-Q Perovskite Whispering-Gallery Planar Nanolasers. *Nano Lett* **14**, 5995–6001 (2014).
64. Luo, J. *et al.* Water photolysis at 12.3% efficiency via perovskite photovoltaics and Earth-abundant catalysts. *Science* (1979) **345**, 1593–1596 (2014).

Capítulo 1

65. Papavassiliou, G. C., Mousdis, G. A. & Koutselas, I. B. Some new organic-inorganic hybrid semiconductors based on metal halide units: structural, optical and related properties. *Advanced Materials for Optics and Electronics* **9**, 265–271 (1999).
66. Mitzi, D. B., Chondroudis, K. & Kagan, C. R. Organic-inorganic electronics. *IBM J Res Dev* **45**, 29–45 (2001).
67. Papavassiliou, G. C. & Koutselas, I. B. Structural, optical and related properties of some natural three- and lower-dimensional semiconductor systems. *Synth Met* **71**, 1713–1714 (1995).
68. Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **14**, 477–485 (1926).
69. Saparov, B. & Mitzi, D. B. Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem Rev* **116**, 4558–4596 (2016).
70. Tsai, H. *et al.* High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells. *Nature* **536**, 312–316 (2016).
71. Stoumpos, C. C. *et al.* Ruddlesden–Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors. *Chemistry of Materials* **28**, 2852–2867 (2016).
72. Seth, S. & Samanta, A. Photoluminescence of Zero-Dimensional Perovskites and Perovskite-Related Materials. *J Phys Chem Lett* **9**, 176–183 (2018).
73. Xing, J. *et al.* Color-stable highly luminescent sky-blue perovskite light-emitting diodes. *Nat Commun* **9**, 3541 (2018).
74. Fang, H.-H. *et al.* Ultrahigh sensitivity of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals to environmental gases. *Sci Adv* **2**, (2016).
75. Tian, W., Zhao, C., Leng, J., Cui, R. & Jin, S. Visualizing Carrier Diffusion in Individual Single-Crystal Organolead Halide Perovskite Nanowires and Nanoplates. *J Am Chem Soc* **137**, 12458–12461 (2015).

76. Song, T.-B. *et al.* Perovskite solar cells: film formation and properties. *J Mater Chem A Mater* **3**, 9032–9050 (2015).
77. Fu, Y. *et al.* Nanowire Lasers of Formamidinium Lead Halide Perovskites and Their Stabilized Alloys with Improved Stability. *Nano Lett* **16**, 1000–1008 (2016).
78. Moore, D. T. *et al.* Crystallization Kinetics of Organic–Inorganic Trihalide Perovskites and the Role of the Lead Anion in Crystal Growth. *J Am Chem Soc* **137**, 2350–2358 (2015).
79. Xiao, R. *et al.* Photocurrent Mapping in Single-Crystal Methylammonium Lead Iodide Perovskite Nanostructures. *Nano Lett* **16**, 7710–7717 (2016).
80. Stranks, S. D. *et al.* Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science (1979)* **342**, 341–344 (2013).
81. Shi, D. *et al.* Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science (1979)* **347**, 519–522 (2015).
82. Brandt, R. E., Stevanović, V., Ginley, D. S. & Buonassisi, T. Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes: beyond hybrid lead halide perovskites. *MRS Commun* **5**, 265–275 (2015).
83. Lin, Q., Armin, A., Nagiri, R. C. R., Burn, P. L. & Meredith, P. Electro-optics of perovskite solar cells. *Nat Photonics* **9**, 106–112 (2015).
84. Peng, W. *et al.* Quantification of Ionic Diffusion in Lead Halide Perovskite Single Crystals. *ACS Energy Lett* **3**, 1477–1481 (2018).
85. Yuan, Y. & Huang, J. Ion Migration in Organometal Trihalide Perovskite and Its Impact on Photovoltaic Efficiency and Stability. *Acc Chem Res* **49**, 286–293 (2016).
86. Divitini, G. *et al.* In situ observation of heat-induced degradation of perovskite solar cells. *Nat Energy* **1**, 15012 (2016).

Capítulo 1

87. Eperon, G. E. *et al.* Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy Environ Sci* **7**, 982 (2014).
88. Eperon, G. E. *et al.* Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells. *J Mater Chem A Mater* **3**, 19688–19695 (2015).
89. Smith, I. C., Hoke, E. T., Solis-Ibarra, D., McGehee, M. D. & Karunadasa, H. I. A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability. *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 11232–11235 (2014).
90. Shang, Q. *et al.* Unveiling Structurally Engineered Carrier Dynamics in Hybrid Quasi-Two-Dimensional Perovskite Thin Films toward Controllable Emission. *J Phys Chem Lett* **8**, 4431–4438 (2017).
91. Even, J., Pedesseau, L. & Katan, C. Understanding Quantum Confinement of Charge Carriers in Layered 2D Hybrid Perovskites. *ChemPhysChem* **15**, 3733–3741 (2014).
92. Babayigit, A., Ethirajan, A., Muller, M. & Conings, B. Toxicity of organometal halide perovskite solar cells. *Nat Mater* **15**, 247–251 (2016).
93. Hao, F., Stoumpos, C. C., Cao, D. H., Chang, R. P. H. & Kanatzidis, M. G. Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells. *Nat Photonics* **8**, 489–494 (2014).
94. Grätzel, M. Photoelectrochemical cells. *Nature* **414**, 338–344 (2001).
95. Yoo, J. J. *et al.* Efficient perovskite solar cells via improved carrier management. *Nature* **590**, 587–593 (2021).
96. Chen, Z. *et al.* High-Performance Color-Tunable Perovskite Light Emitting Devices through Structural Modulation from Bulk to Layered Film. *Advanced Materials* **29**, 1603157 (2017).
97. Liang, D. *et al.* Color-Pure Violet-Light-Emitting Diodes Based on Layered Lead Halide Perovskite Nanoplates. *ACS Nano* **10**, 6897–6904 (2016).

98. Sutherland, B. R., Hoogland, S., Adachi, M. M., Wong, C. T. O. & Sargent, E. H. Conformal Organohalide Perovskites Enable Lasing on Spherical Resonators. *ACS Nano* **8**, 10947–10952 (2014).
99. Miyata, A. *et al.* Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic trihalide perovskites. *Nat Phys* **11**, 582–587 (2015).
100. Eaton, S. W. *et al.* Lasing in robust cesium lead halide perovskite nanowires. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **113**, 1993–1998 (2016).

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.Objetivos

Como objetivo principal de esta tesis, se plantea el estudio a nivel fundamental de dos tipos de materiales híbridos con un gran impacto en los actuales estudios de óptica y la generación energética. Los clústeres octaédricos de molibdeno empezaron en el campo de la catálisis hace décadas y han ido ganando popularidad en cuanto a los estudios de sus propiedades optoelectrónicas. Por su parte, las perovskitas híbridas, desde hace años están siendo estudiadas intensivamente como generadoras de energía, cuyas eficiencias compiten con las actuales tecnologías fotovoltaicas.

Esta tesis contiene 3 capítulos, en concreto el 3, 4 y 5, que coinciden con los objetivos que detallaremos a continuación.

- **Implementación de cavidades ópticas empleando monocristales de clústeres octaédricos de molibdeno.** Por un lado, la respuesta resonante proporciona información fundamental sobre la respuesta óptica de este material. Por otro lado, estos materiales se postulan como candidatos a múltiples aplicaciones ópticas gracias al confinamiento de luz y su aplicación. En concreto, para este fin, se empleará la composición $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}^{\text{i}}_8(\text{OH})^{\text{a}}_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
- **Demostración y comparación de las propiedades optoelectrónicas a nivel monocristal en clústeres de molibdeno.** Se va a llevar a cabo la comparación entre dos composiciones de la misma estructura. Estas estructuras son $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}^{\text{i}}_8(\text{OH})^{\text{a}}_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y $\{[\text{Mo}_6\text{Cl}^{\text{i}}_8]\text{OH}^{\text{a}}_4(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_2\}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y en ambas se pretende estudiar su conductividad a nivel monocristalino, ya que no se ha reportado hasta la fecha. También se plantea el barrido de fotocorriente de la

Capítulo 2

primera estructura como punto de partida para el estudio de transporte de cargas.

- **Comparación de las propiedades de transporte de cargas entre monocristales de perovskitas multidimensionales 2D-3D y 3D.** La estructura 3D corresponde a la composición MAPbBr_3 . Es un material muy estudiado en el campo de las perovskitas, conocido por sus excelentes propiedades optoelectrónicas. Para la estructura 2D-3D se empleará la estructura $\text{PEA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$, es decir, la misma composición modificada mediante la incorporación de un ligando orgánico que le conferirá rasgos laminares a la estructura. Es concreto se medirá la fotocorriente que generen mediante la técnica de barrido de fotocorriente. De esta forma se podrán establecer mecanismos para describir cómo es el transporte de cargas en cada estructura y establecer una comparativa de sus propiedades relacionadas con la movilidad de portadores.

El hilo conductor a nivel fundamental, además de la naturaleza híbrida de los materiales, es el estudio a nivel monocristalino. Por otro lado, a nivel de aplicación, se estudian propiedades optoelectrónicas para posibles aplicaciones tanto de colección de luz como de emisión.

Estos objetivos, y los estudios a los cuales han dado lugar, suponen tanto una continuidad como un gran avance en la línea optoelectrónica del grupo. En particular, se extienden los estudios de propiedades fundamentales ópticas a través de cavidades a nuevos y prometedores materiales. Respecto a los estudios de colección de fotoportadores, se extienden ampliamente los experimentos de fotocorriente espectral a nivel monocristal a experimentos de barrido de fotocorriente, y con ello profundizar en la caracterización del transporte de cargas. Este análisis permite, no sólo obtener una información mucho más rica, sino también permite comparar estructuras de distinta

composición ante geometrías de cristal diversas. Para ello se ha empleado un sistema de medida creado a tal efecto.

CAPÍTULO 3

CLÚSTERES OCTAÉDRICOS DE MOLIBDENO MONOCRISTALINOS COMO MICRORESONADORES FABRY- PÉROT

3.1. Introducción

Los clústeres octaédricos de molibdeno resultan cada vez más interesantes a la comunidad científica debido a sus propiedades fotofísicas y fotocatalíticas. Estos clústeres se encuentran en complejos con fórmula general $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]^n$ ($-2 \leq n \leq 4$), donde X^i son ligandos de haluro en posición interna y L^a corresponden a ligandos orgánicos o inorgánicos en posición apical o terminal (Figura 3.1). Estos grupos tienen propiedades ópticas notables como la absorción de luz en el rango UV-vis, emisión en la región rojo/infrarrojo cercano con altos rendimientos cuánticos y el tiempo de vida de su fotoluminiscencia (PL) puede durar hasta varios cientos de microsegundos.¹⁻⁴

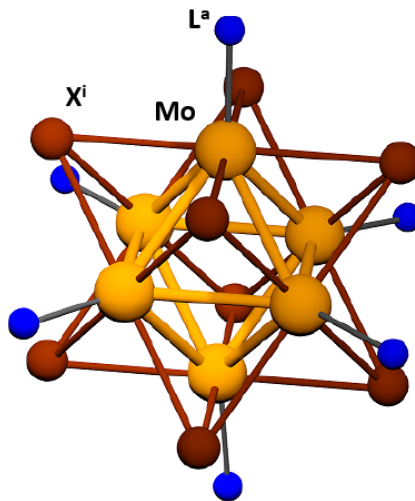


Figura 3.1: Estructura atómica de una unidad clúster.

También es bien sabido que estas estructuras actúan como eficientes fotosensibilizadores en procesos relacionados con la generación de oxígeno singlete. Estas propiedades hacen que estos compuestos sean particularmente atractivos en el diseño de nanomateriales híbridos funcionales con aplicaciones potenciales en nanoarquitectura^{4,5},

Capítulo 3

optoelectrónica⁶⁻¹⁹, iluminación²⁰, generación de hidrógeno²¹, biomedicina^{4,22-31} y catálisis³²⁻⁴³. Sorprendentemente, sólo se han reportado escasos estudios sobre las propiedades ópticas y electrónicas de materiales basados en clústeres octaédricos de molibdeno a nivel de monocristal en escala micrométrica, y estos están limitados a los compuestos a $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{X}'_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)⁴⁴⁻⁵⁰.

La obtención de monocristales a escala micrométrica y nanométrica tiene muchas ventajas para la fabricación de dispositivos en el desarrollo de celdas solares de alta eficiencia, dispositivos fotónicos y optoelectrónicos, sensores y fotocatalizadores.

Un área de gran interés para aplicaciones en óptica y detección es el uso de materiales monocristalinos como cavidades ópticas resonantes, por el aumento de la interacción luz materia, presentando confinamiento, amplificación y aumento del tiempo de presencia de la luz en el interior del material.

Mientras que la composición del clúster de molibdeno determina el índice de refracción del material en crudo, la forma de los cristales determina el tipo de camino óptico que sigue la luz. Tanto un alto índice de refracción como una geometría de cristal con caras paralelas favorecen la aparición de resonancias de Fabry-Pérot.

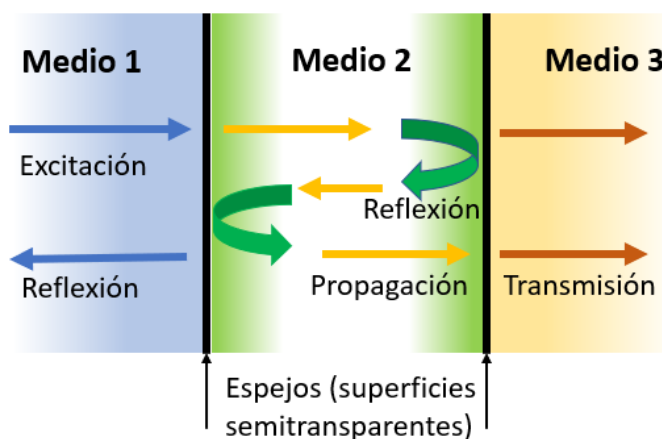
El índice de refracción es un parámetro óptico fundamental, ya que de él depende cómo se comporta la luz en el interior de un material desde el punto de vista de propagación como de absorción. De hecho, aunque el índice de refracción sea una propiedad compleja, se tiende a referirse a él como su parte real (n_r) y coeficiente de extinción a su parte imaginaria (n_i). Particularmente, la parte real se define como la relación o el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío con respecto de un medio. Es decir, indica cómo se ralentiza la velocidad de la luz al atravesar un medio. Por otro lado, el coeficiente de absorción supone el factor de disminución espacial del campo eléctrico. Este valor indica la absorción del material en función de su

espesor. Además de estas propiedades fundamentales, las interfaces y su geometría, el contraste de índices de refracción, el ángulo de incidencia de la luz y en especial el espesor del material, juegan un papel fundamental en un sistema óptico⁵¹.

Una cavidad resonante o cavidad óptica es aquel dispositivo o material en el cual una cierta cantidad de luz permanece confinada entre los límites o superficies internas del material⁵².

La luz confinada en un resonador (cavidad resonante) se refleja varias veces en las superficies internas del material y solo ciertos patrones y frecuencias de radiación son sostenidos por el resonador. En concreto vuelve al mismo punto y con la misma fase, de modo que se produce una interferencia constructiva. El resto de la luz es efímera, y sufre interferencias destructivas. En general, los patrones de radiación que se reproducen en cada viaje de ida y vuelta de la luz a través del resonador son los más estables. Estos patrones son los modos propios, también conocidos como modos de resonancia⁵³.

Los tipos más comunes de cavidades ópticas consisten en dos espejos planos (planos) o esféricos enfrentados (Esquema 3.1). Las cavidades más simples con esta geometría plano-paralela son las denominadas Fabry-Pérot⁵⁴.



Esquema 3.1: Esquema de una cavidad plano-paralela o Fabry-Pérot.

Capítulo 3

Existen otros tipos de geometrías como los llamados “resonadores de galerías”, que se dan cuando la cavidad presenta geometría circular o esférica⁵⁵. Al contrario que una cavidad Fabry-Pérot, la cual está caracterizada por ondas estacionarias, en los resonadores de galería los modos son de propagación. En el caso de resonador esférico, los modos siguen la teoría de MIE. Aunque parezcan fenómenos alejados de la química convencional, en realidad están íntimamente relacionados. De hecho, los modos MIE y los orbitales atómicos del hidrógeno son análogos. Los primeros resultan de la resolución de las Ecuaciones de Maxwell y los segundos de la ecuación (de ondas) de Schrödinger. Los lóbulos que presentan ambos son equivalentes, aunque a los primeros se les denomina modos y a los segundos orbitales.

Existen otras topologías de cavidades ópticas tales como las inducidas por defectos en la red cristalina de cristales fotónicos. A su vez, están basadas en conceptos similares de confinamiento, pero tiene que darse un defecto en su estructura⁵⁶.

Las cavidades de Fabry-Pérot que se van a tratar en esta sección, son fundamentales en elementos ópticos utilizados con frecuencia en muchos dispositivos tales como láseres o filtros de longitud de onda de banda estrecha para espectrómetros⁵⁷⁻⁶².

En el presente capítulo se estudiarán las propiedades ópticas de los monocristales de clústeres octaédricos de molibdeno (CM) y se probará su comportamiento como resonador. Para observar este comportamiento, se precisa un cierto contraste de índices entre el medio y el material de estudio, además de un cierto espesor y suficiente calidad superficial.

Hasta donde se sabe, el índice de refracción de materiales de base octaédrica sólo ha sido reportado dos veces: primero, para unidades clúster $[\text{Mo}_6\text{I}_8]^{4+}$ inmovilizados en superficies de Si(111) dopadas con un complejo de monocapa orgánica terminada en piridina, previamente unido covalentemente a Si(111) terminado en hidrógeno⁶². En ese estudio, se

observó un aumento de la parte real del índice de refracción (n_r) de la monocapa de Si(111) terminada en piridina después de la inmovilización del clúster. Utilizando la técnica del ángulo de Brewster, se determinó la parte real del índice de refracción a 650 nm de un polidimetilsiloxano (PDMS) dopado con 2 % en peso de $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-8}$. En este caso, el aumento de n_r desde 1,42 hasta 1,48 al dopar, permite que el material al ser excitado con luz blanca funcione como guía de onda.

En literatura, se ha descrito la síntesis de monocristales de fórmula $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})^a_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CM) por hidrólisis del $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}^a_6]$ (TBA=tetrabutilamonio) precursor⁴¹ y su posterior caracterización mediante la técnica de rayos X monocristalino. Los resultados de estas medidas determinaron que el material cristaliza en el grupo espacial $R\bar{3}m$ con los siguientes parámetros de celda unitaria: $a = 15,2455 \text{ \AA}$ y $c=11,1440$.

Cabe señalar, que la red cristalina de estas estructuras está formada por puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y los clústeres¹⁴. Las moléculas de agua se ordenan y ubican dentro de los intersticios generados por las unidades de clúster apiladas, mientras que la presencia de protones provenientes de las moléculas de agua contrarresta las cargas de la unidad de clúster.

Este material cristalino funciona como catalizador en la reducción de agua a hidrógeno molecular mediante irradiación de la luz. Se han probado distintos materiales basados en los CM, logrando producciones hasta de $4298 \mu\text{mol/g}$ catalizador de H_2 después de 5 h de iluminación⁴¹. Los estudios ópticos de estos monocristales de clúster se limitan a medidas de fotoluminiscencia, mostrando la característica emisión del clúster en la región roja del espectro (Figura 3.2).

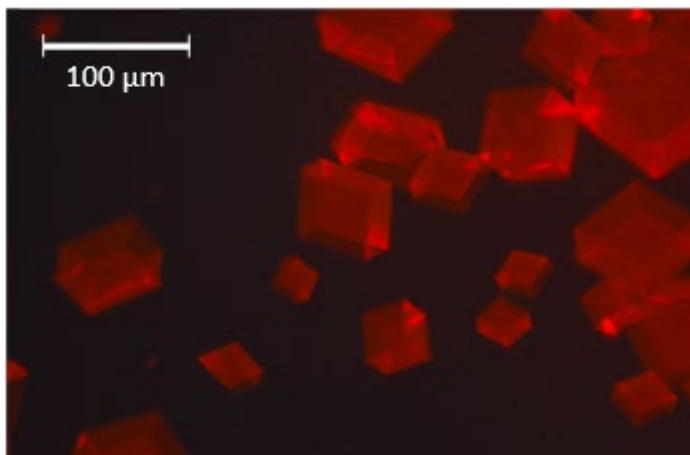


Figura 3.2: Foto de microscopio óptico de monocristales de clúster $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}^{\text{I}}_8(\text{OH})^{\text{a}}_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ emitiendo en su banda característica tras la excitación a 385 nm.

Para el caso de estudio, sintetizamos el material de manera que controlamos el crecimiento y aislamos monocristales de $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}^{\text{I}}_8(\text{OH})^{\text{a}}_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ con diferentes tamaños de cristal. De aquí la posibilidad de utilizar estos cristales como cavidades ópticas como aplicación potencial. El material fue estudiado con un sistema óptico desarrollado en el grupo de investigación, y los espectros de emisión y transmitancia del cristal fueron analizados para extraer las constantes ópticas de los materiales⁶³.

3.2. Síntesis y caracterización

3.2.1. Síntesis

La preparación de monocristales con composición $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}^{\text{I}}_8(\text{OH})^{\text{a}}_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CM) fue optimizada mediante el control específico de las condiciones de cristalización para obtener el tamaño objetivo⁴¹.

La preparación de cristales de CM se logró mediante una optimización del procedimiento descrito anteriormente en la literatura⁶⁴, para así lograr el

tamaño deseado de los microcristales controlando la cantidad de precursor de clúster y el tiempo de cristalización.

Para la preparación de cristales pequeños (5-20 μm para el lado más largo del cristal), se siguió el procedimiento que se muestra en la Figura 3.3:

Se mezclaron el precursor $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]$ en agua bidestilada (MilliQ) y trietilamina (TEA). A continuación, mediante agitación y borboteo a 75°C se obtuvo una disolución, que después de ser filtrada y posteriormente evaporada lentamente, se obtuvieron los monocristales del tamaño deseado.

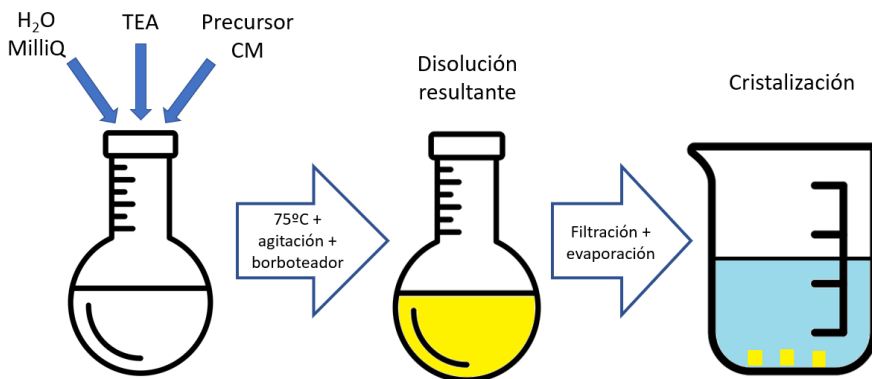


Figura 3.3: Esquema de síntesis de monocristales de CM.

Los cristales adecuados para los estudios ópticos se eligieron de acuerdo con su tamaño y forma regular. Los cristales se dispersaron y se dejaron caer en un soporte de muestra de sustrato de Si(911) para mediciones de difracción de rayos X, y en una rejilla de cobre recubierta de carbono con orificios irregulares para análisis de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), seguido de la evaporación del solvente al aire y a temperatura ambiente.

Capítulo 3

Los monocristales de CM fueron obtenidos con formas regulares y caras paralelas, con un rendimiento en torno al 90%, mientras que el material restante fue asociado a algunos aglomerados y partículas irregulares.

3.2.2. Caracterización

Se seleccionaron cristales de pequeño tamaño (menos de $30\ \mu\text{m}$) y se estudió su morfología. En la Figura 3.4 se muestran las imágenes de microscopía óptica de varios cristales soportados sobre un sustrato de vidrio. En la Figura 3.5 se observan con mejor detalle.

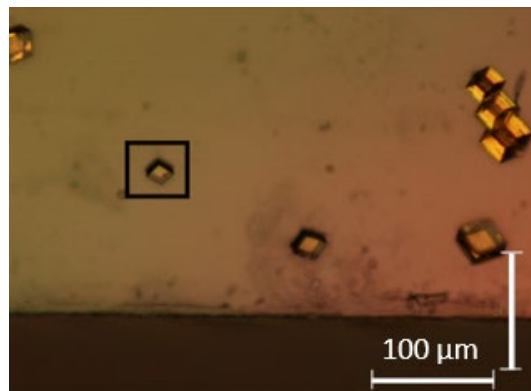


Figura 3.4: Vista de los monocristales con microscopio óptico. El monocristal enmarcado es el utilizado para realizar el experimento.

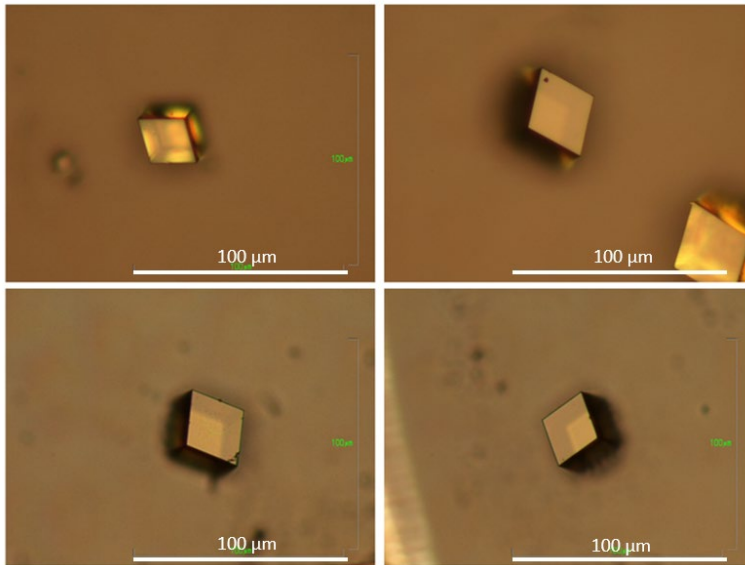


Figura 3.5: Detalle de monocristales de diferente tamaño vistos en microscopio óptico.

En la Figura 3.6 se muestra la imagen de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Las imágenes de los monocristales seleccionados revelan una geometría de cristal romboédrica con ángulos de $107,4^\circ$ y $71,9^\circ$ entre sus caras para cristales con tamaños entre 15 y $5 \mu\text{m}$. En la imagen de microscopía electrónica se puede apreciar la baja cantidad de defectos superficiales que posee la muestra.

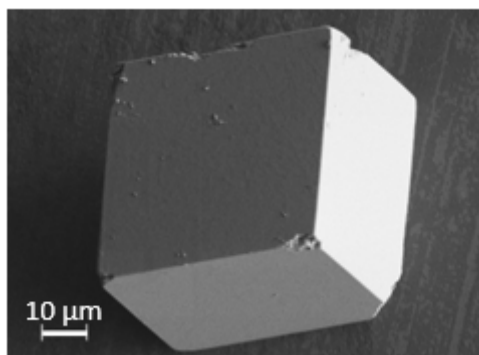


Figura 3.6: Vista de un monocristal por microscopía electrónica de barrido.

Capítulo 3

Con el objetivo de estudiar la orientación del monocristal depositado, se obtuvo el patrón de difracción de rayos X de unos pocos cristales individuales dispersos en un sustrato de Si(911). Se identificaron cinco picos de difracción en el difractograma adquirido (Figura 3.7), que corresponden a la familia de planos en la dirección $\{111\}$, con una distancia interplanar entre picos de 8,516 Å, sobre la base de simetría de los monocristales.

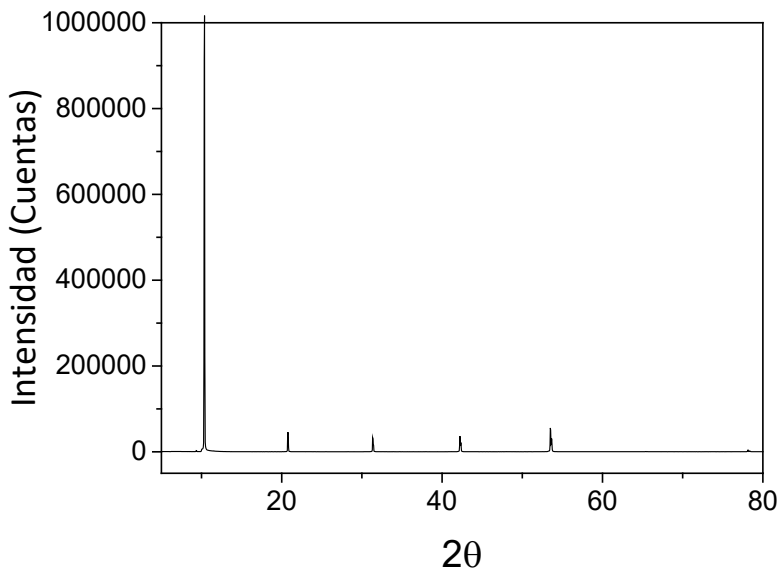


Figura 3.7: Patrón de difracción de los monocristales de CM.

Esta disposición única de las facetas $\{111\}$ confirma una orientación preferencial de los monocristales, descansando sobre sus superficies planas tras ser depositados sobre la superficie. La comparación de los patrones de rayos X adquiridos después de la realización de los estudios ópticos, no muestra ninguna alteración en los picos de refracción (Figura 3.8), lo que confirma la estabilidad de la estructura cristalina de los monocristales bajo irradiación con condiciones de medición estándar.

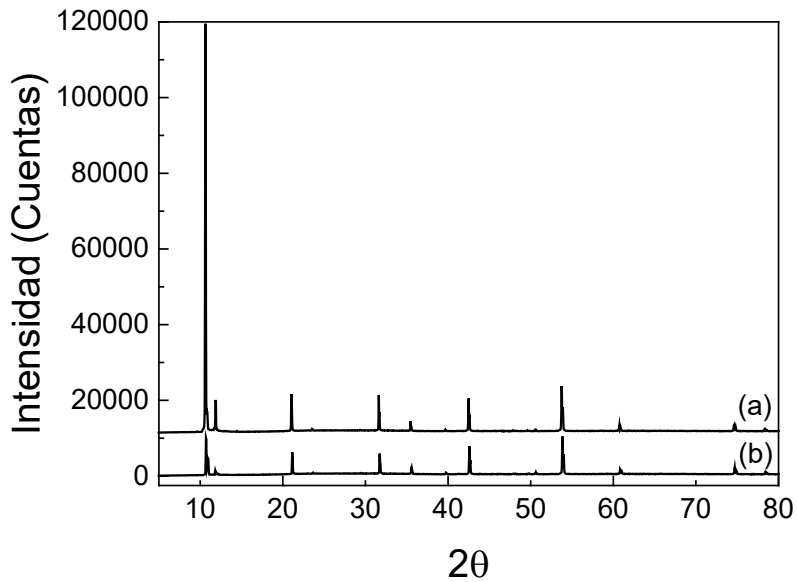


Figura 3.8: Difractogramas de rayos X de un grupo de monocristales de CM antes (a) y después (b) del estudio.

El análisis termogravimétrico/térmico diferencial (TG/ DTA) registrado para las muestras cristalinas de CM confirma su estabilidad térmica en condiciones de estudio. El gráfico de TG/DTA (Figura 3.9) obtenido bajo atmósfera seca, muestra que los cristales permanecen estables hasta a 63 °C. A temperaturas más altas (63–81 °C), la muestra sufre una pérdida de peso del 14% que se asocia con la pérdida de moléculas de agua.

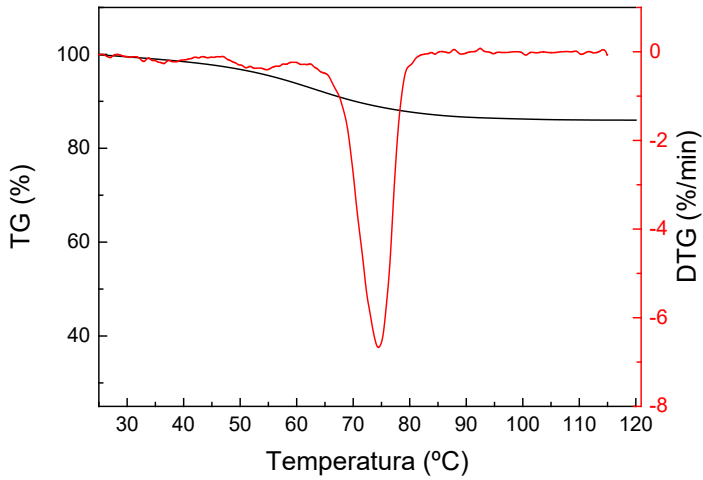


Figura 3.9: Curvas TG/DTA de monocristales de CM registradas en aire seco.

Respecto al espectro de absorción en reflectancia difusa, se observa una fuerte absorción del material en el rango de longitud de onda de 200 a 550 nm (Figura 3.10).

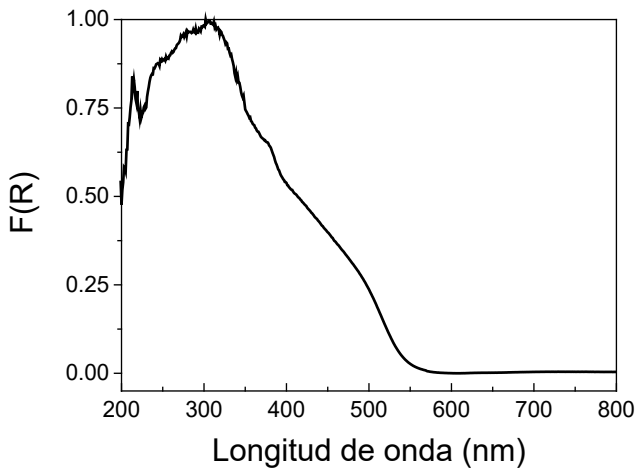
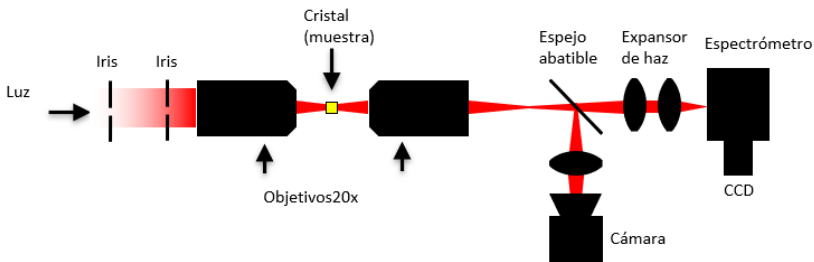


Figura 3.10: Espectro de absorción en reflectancia difusa de los CM.

3.3. Resultados y discusión

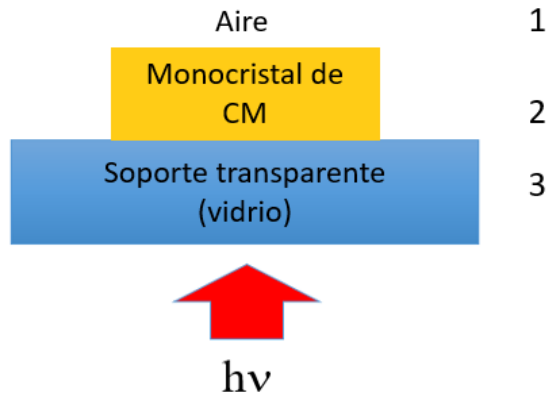
La transmitancia óptica (TO) y la fotoluminiscencia (PL) de los cristales de CM se midió con un sistema óptico que se desarrolló en nuestro grupo. El Esquema 3.2 representa los componentes principales. El cristal, que estaba soportado en un portaobjetos de microscopio de vidrio, se colocó entre dos lentes de objetivo Mitutoyo de 20 aumentos. En el caso de las mediciones de TO, la luz blanca atravesaba dos iris de dos milímetros de tamaño antes de ingresar al objetivo de excitación para minimizar la apertura numérica (AN). Después de que la luz sale del cristal, es recolectada (por un objetivo similar) y guiada por medio de un espejo abatible, ya sea a una cámara que ayuda a visualizar la posición del cristal o a un espectrómetro, equipado con un detector CCD (rango visible) refrigerado por nitrógeno líquido. En el caso de las mediciones de PL, en lugar de luz blanca, se empleó un haz láser a 405 nm y 0,5 miliwatios de potencia enfocado en el cristal. La luz emitida por la muestra fue recogida por el sistema, registrando la señal mediante el detector del espectrómetro.



Esquema 3.2: Esquema óptico empleado en las medidas ópticas.

Capítulo 3

La disposición de la muestra, tanto para las medidas de TO como para las de PL, es la que se indica en el Esquema 3.3. Se observa que, tanto la luz blanca como el haz láser excitan el monocrystal después de atravesar perpendicularmente el portaobjetos de microscopio.



Esquema 3.3: Esquema de disposición de la muestra sobre un sustrato de vidrio. Los números indican los 3 medios y las 2 interfaces de los que se compone el sistema.

Como se ha dicho anteriormente en la introducción del presente capítulo, un determinado contraste de índices de refracción entre un cristal y el medio circundante es necesario para que el cristal pueda funcionar como cavidad óptica. En este caso, partiendo de que los índices de refracción del vidrio soporte y del aire son conocidos, se ha aprovechado el fenómeno de resonancia para deducir la dispersión del índice de refracción del cristal, tanto la parte real como la parte imaginaria, empleando para ello un modelo que se explica a continuación. La parte real explica el fenómeno de refracción en sí, la parte imaginaria (coeficiente de extinción) explica la atenuación⁵¹.

La curva en color negro de la Figura 3.11, muestra el espectro de transmitancia óptica (TO) de un monocrystal cuyo espesor, es decir, su dimensión en la dirección de medida es $L = (13650 \pm 50)$ nm. Este parámetro fue medido por perfilometría óptica. El espectro consta de dos regiones

diferentes: una región en longitudes de onda más cortas (desde 425 hasta 550 nm) que se caracteriza por una transición abrupta de baja a alta transmitancia. En esta región no se observan apenas fenómenos de resonancia debido a la alta atenuación de la luz. La segunda región, que se extiende en el rango de 550 nm a longitudes de onda más largas, muestra una baja absorción y franjas de interferencia, que indican que el cristal se comporta como una cavidad óptica. Tales franjas dependen básicamente de dos parámetros: índice de refracción y espesor del cristal⁶⁵. Por lo tanto, para una determinada dispersión del índice de refracción, cuanto más delgado es el cristal, más separación entre picos (oscilaciones) aparecen⁶⁶. Estas oscilaciones indican la presencia de modos de resonancia.

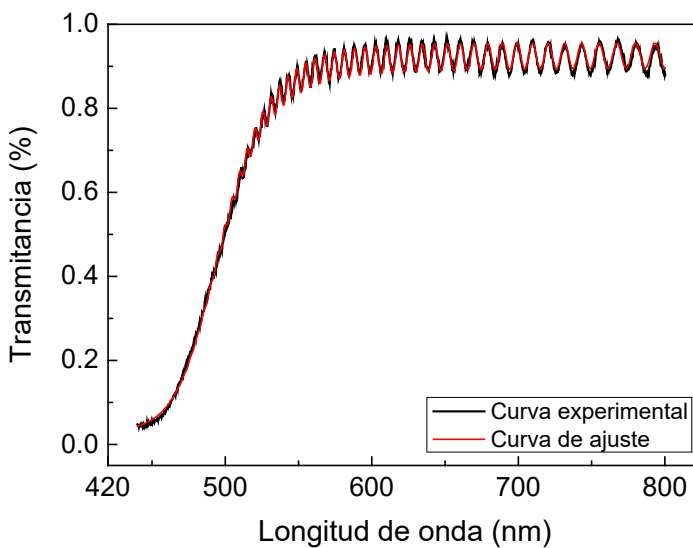


Figura 3.11: Espectro de transmitancia experimental (línea negra) y ajustado (línea roja) del cristal seleccionado (Figura 3.4).

Dichos parámetros pueden deducirse ajustando el espectro de transmitancia a un modelo apropiado. El modelo de ajuste para la transmitancia óptica intenta reproducir las condiciones experimentales de medida de las muestras. Por lo tanto, se basa en la ecuación para la transmisión de la luz a

Capítulo 3

través de una estructura plano-paralela que consta de un sustrato de vidrio, un único cristal de CM y aire. Se ha enumerado cada medio como 1, 2 y 3 respectivamente (Esquema 3.3).

La ecuación de transmitancia óptica (TO) para un sistema material como el del Esquema 3.3 es^{31,67}:

$$TO = \frac{t_{12}^2 t_{23}^2 a}{1 - 2 \cos(\beta 2L) a r_{21} r_{23} + a^2 r_{21}^2 r_{23}^2} \quad (1)$$

donde t_{ij} , r_{ij} , son coeficientes de transmitancia y de reflexión interna de las interfaces dieléctricas, donde $[i,j]$ representa el material incidente y en el que se propaga la luz respectivamente, es decir, 1 (sustrato de vidrio), 2 (CM) y 3 (aire). Estos valores, se calcularon a partir de las ecuaciones de Fresnel:

a es un término exponencial relacionado con las pérdidas de propagación ($a = e^{-k_0 n_i 2L}$), donde k_0 es el número de onda en el espacio libre ($k_0 = 2\pi/\lambda$), β es el parámetro de propagación ($\beta = (k_0 n_r)$), λ es la longitud de onda en el espacio libre, L es el espesor de la muestra y n_r y n_i son la parte real e imaginaria del índice de refracción, respectivamente.

La ecuación (1) es la ecuación para la transmitancia asumiendo que la luz se propaga perpendicularmente en la estructura de la muestra. Sin embargo, en los experimentos se usaron objetivos de microscopio de aumento 20x con una distancia de trabajo de 2 cm para enfocar la luz en los cristales.

Tienen una apertura numérica finita (AN), es decir, emiten rayos ópticos que se propagan con cierto ángulo respecto a la dirección perpendicular que pueden desdibujar las franjas de interferencia. Aunque este efecto se minimizó mediante el uso de un iris, aún resultaba una AN reducida de 0,05 y se contabilizó de la siguiente manera: debido a que cambiar un ángulo de recolección particular de la dirección normal es equivalente a aumentar el espesor de la muestra, se calculó el efecto de la AN promediando la ecuación (1) para varios valores de un espesor efectivo ($L/\cos(\theta_r)$), donde θ_r varía desde 0 hasta el ángulo de refracción límite dentro de la capa de cristal. Este

ángulo límite se puede calcular a partir de la AN y la ley de Snell en cada valor de longitud de onda.

Para obtener de dispersión del índice de refracción en todo el rango de medida, es necesario asumir curvas de variación parametrizadas. En el caso de la parte real, n_r , asumimos que varía según la ecuación de Cauchy:

$$n_r = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (2)$$

donde A y B son parámetros de ajuste y λ es la longitud de onda de la luz.

La parte imaginaria, n_i , puede calcularse a partir del coeficiente de absorción, α de la siguiente manera:

$$n_i = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (3)$$

Se supuso que el coeficiente de absorción variaba como una curva sigmoideal:

$$\alpha = \frac{U-D}{1+e^{-2\pi\hbar c\left(\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{\lambda_0}\right)S}} + D \quad (4)$$

donde U, D, λ_0 y S son parámetros de ajuste que controlan la forma de la curva: U y D determinan la parte de valor más alto y bajo de la curva respectivamente, λ_0 la longitud de onda a la que se produce la transición de valores de función de bajos a altos, y S la suavidad de la transición. \hbar es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz.

En este proceso es necesario recalcar que el espesor del cristal, L, no es un parámetro de ajuste, sino que fue medido previamente, como se ha mencionado antes. De esta manera se evitan soluciones espurias. La curva de color rojo de la Figura 3.11 ilustra el ajuste, realizado por regresión de mínimos cuadrados, del espectro experimental para el valor del espesor medio del cristal, es decir, L= 13650 nm. Este proceso fue realizado también para los valores límite dados por el error de medida del espesor, es decir, 13600 nm y 13700 nm.

Los parámetros ajustados, se detallan en la Tabla 1, y las correspondientes curvas de dispersión están representadas en la Figura 3.12 (a) para la parte

Capítulo 3

real, y Figura 3.12(b) para la parte imaginaria del índice de refracción. En el caso de la Figura 3.12(a), los dos valores límite del espesor dan lugar a dos curvas de dispersión diferenciadas que ilustran el intervalo de confianza de valores (franja gris) entre los que estaría comprendido la parte real del índice de refracción. Estos resultados son comparables a los valores reportados en otros materiales de molibdeno, como películas de óxido de molibdeno, que suelen aparecer en el rango de $1,7-2,3^{67-71}$. En el caso de la Figura 3.12(b), ambos espesores dan lugar a prácticamente la misma curva de dispersión de la parte imaginaria. No obstante, estos valores se deben considerar con cautela ya que las medidas pueden incluir efectos de “scattering” que no están considerados en el modelo y podrían confundirse con efectos de absorción.

	L = 13600 nm	L = 13700 nm
A	1.6324 ± 0.0004	1.6204 ± 0.0004
B (nm ²)	18760 ± 160	18620 ± 170
U (cm ⁻¹)	2530 ± 50	2510 ± 50
D (cm ⁻¹)	7.4 ± 0.6	9.0 ± 0.6
λ_0 (nm)	471.8 ± 0.7	471.8 ± 0.7
S (eV ⁻¹)	10.78 ± 0.11	10.78 ± 0.11

Tabla 1: Valores de parámetros ajustados para la determinación de la dispersión del índice de refracción (Figura 3.12) de un cristal de espesor $L = (13650 \pm 50)$ nm para los dos valores de espesor límite dados por su error en la medición.

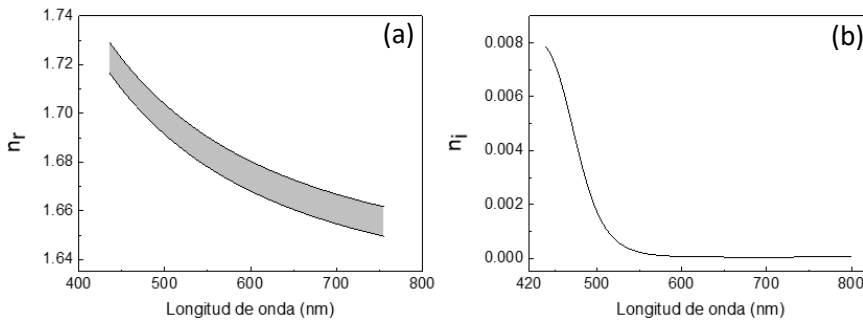


Figura 3.12: Parte real (a) y parte imaginaria (b) calculadas a partir de los parámetros ajustados de la Tabla 1 correspondiente a un cristal de espesor $L=(13650 \pm 50)$ nm.

La Figura 3.13 muestra la medida de TO de otro cristal de diferente espesor, en este caso $L=(15800 \pm 50)$ nm, y el ajuste al mismo modelo⁶⁶. Los parámetros ajustados para los valores límite determinados por el error en la determinación de L se muestran en la Tabla 2.

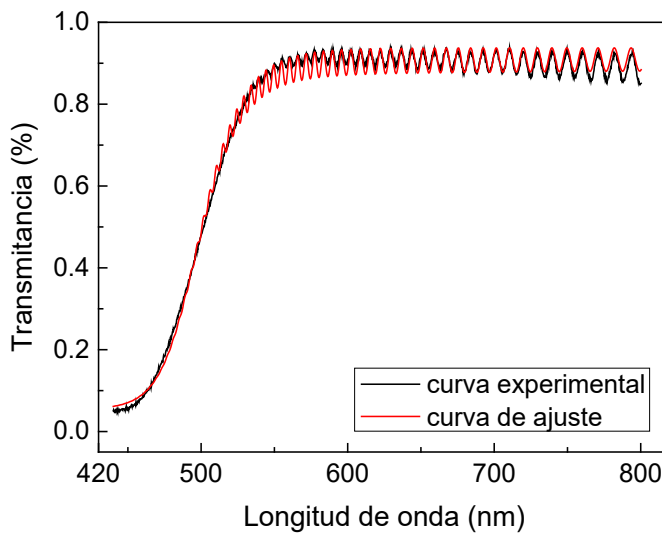


Figura 3.13: Espectros de transmitancia experimental y ajustado de un cristal de espesor $L= (15800 \pm 50)$ nm.

Capítulo 3

	L = 15750 nm	L = 15850 nm
A	1.6349 ± 0.0004	1.6246 ± 0.0004
B (nm ²)	17160 ± 150	17050 ± 150
U (cm ⁻¹)	1800 ± 30	1790 ± 30
D (cm ⁻¹)	17.8 ± 0.5	18.9 ± 0.5
λ_0 (nm)	480.6 ± 0.5	480.6 ± 0.5
S (eV ⁻¹)	12.83 ± 0.13	12.83 ± 0.13

Tabla 2: Valores de parámetros ajustados para la determinación de la dispersión del índice de refracción (Figura 3.14) de un cristal de espesor $L = (15800 \pm 50)$ nm para los dos valores de espesor límite dados por su error en la medición.

La Figura 3.14 exhibe la dispersión de la parte real e imaginaria del índice de refracción calculadas a partir de los parámetros ajustados de la Tabla 2 correspondientes al cristal de espesor $L = (15800 \pm 50)$ nm (curvas rojas). Por comparación, también se muestra la dispersión del cristal anterior de espesor $L = (13650 \pm 50)$ nm (curvas negras). Se observa bastante coincidencia en las franjas que indican los valores de la parte real, sin embargo, surgen diferencias para la parte imaginaria, especialmente en la región de longitud de onda corta. Esto no es sorprendente y lo atribuimos a efectos de “scattering” que dependen en gran medida del tamaño del cristal.

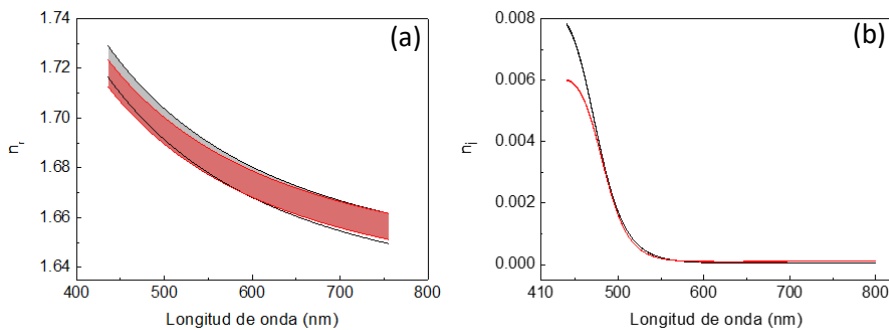


Figura 3.14: Parte real (a) y parte imaginaria (b) calculadas a partir de los parámetros ajustados de la Tabla 1 y 2 correspondientes a cristales de espesor $L = (13650 \pm 50)$ nm (curvas negras) y $L = (15800 \pm 50)$ nm (curvas rojas) respectivamente.

Los monocristales de CM produjeron PL cuando se excitaron en la región de absorción, y las propiedades de emisión han sido reportadas previamente ($\lambda_{em} = 670 \text{ nm}$, $\lambda_{exc} = 390\text{--}430 \text{ nm}$)⁴¹.

Tal PL puede acoplarse a los modos de resonancia óptica de la cavidad y producir franjas de interferencia también. Sin embargo, son más difíciles de observar que en el caso de la señal de TO fundamentalmente por las características de la pendiente de la propia curva de PL. La Figura 3.15 muestra un cristal de $(10500 \pm 50) \text{ nm}$ de espesor donde se midieron tanto TO como PL. Aquí es importante recalcar que la posición espectral de las resonancias es la misma para ambos espectros.

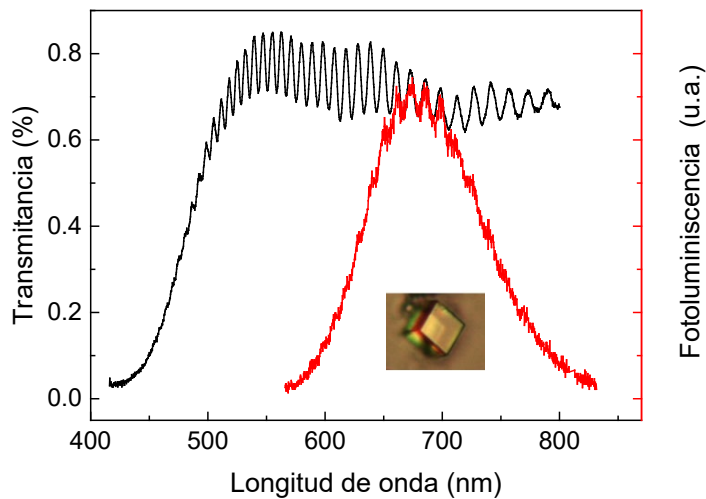


Figura 3.15: Espectros de TO (negro) y PL (rojo) del cristal que se muestra en la imagen de detalle.

3.4 Conclusiones

En este capítulo se ha logrado sintetizar monocristales con composición $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a partir del precursor $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]$.

Gracias a las diferentes técnicas empleadas se logró tener una caracterización del material, determinando su estructura y propiedades morfológicas. Además, se registraron sus propiedades fotoluminiscentes registrando una emisión a 700 nm.

Cuando los monocristales de CM se depositaron sobre una superficie plana transparente y se sometieron a excitación láser de 405 nm en dirección perpendicular, se pudieron realizar mediciones de transmitancia óptica y fotoluminiscencia que mostraron resonancias bien definidas en el rango VIS-NIR. El ajuste de esas resonancias en conjunto con la medida del espesor permitió la determinación de la dispersión de tanto la parte real como imaginaria del índice de refracción, que son dos de los parámetros ópticos fundamentales. En conclusión, se ha demostrado que los cristales de CM seleccionados constituyen microcavidades ópticas Fabry-Pérot para potenciales aplicaciones en dispositivos fotónicos.

3.5. Bibliografía

1. Kirakci, K. *et al.* A comparative study of the redox and excited state properties of $(n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$ and $(n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ (X = Cl, Br, or I). *Dalton Transactions* **42**, 7224 (2013).
2. Mikhaylov, M. A. & Sokolov, M. N. Molybdenum Iodides – from Obscurity to Bright Luminescence. *Eur J Inorg Chem* **2019**, 4181–4197 (2019).
3. Mikhailov, M. A. *et al.* Synthetic Tuning of Redox, Spectroscopic, and Photophysical Properties of $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ Core Cluster Complexes by Terminal Carboxylate Ligands. *Inorg Chem* **55**, 8437–8445 (2016).
4. Evtushok, D. V. *et al.* A comparative study of optical properties and X-ray induced luminescence of octahedral molybdenum and tungsten cluster complexes. *Dalton Transactions* **46**, 11738–11747 (2017).
5. Cordier, S. *et al.* Inorganic Molybdenum Octahedral Nanosized Cluster Units, Versatile Functional Building Block for Nanoarchitectonics. *J Inorg Organomet Polym Mater* **25**, 189–204 (2015).
6. Truong, T. G. *et al.* Visible tunable lighting system based on polymer composites embedding ZnO and metallic clusters: from colloids to thin films. *Sci Technol Adv Mater* **17**, 443–453 (2016).
7. Nguyen, N. T. K. *et al.* Extended Study on Electrophoretic Deposition Process of Inorganic Octahedral Metal Clusters: Advanced Multifunctional Transparent Nanocomposite Thin Films. *Bull Chem Soc Jpn* **91**, 1763–1774 (2018).
8. Khlifi, S. *et al.* Poly(dimethylsiloxane) functionalized with complementary organic and inorganic emitters for the design of white emissive waveguides. *J Mater Chem C Mater* **9**, 7094–7102 (2021).
9. Khlifi, S. *et al.* Switchable Two-Dimensional Waveguiding Abilities of Luminescent Hybrid Nanocomposites for Active Solar Concentrators. *ACS Appl Mater Interfaces* **12**, 14400–14407 (2020).

Capítulo 3

10. Prévôt, M. *et al.* Design and Integration in Electro-Optic Devices of Highly Efficient and Robust Red-NIR Phosphorescent Nematic Hybrid Liquid Crystals Containing $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOCnF}_{2n+1})_6]^{2-}$ ($n = 1, 2, 3$) Nanoclusters. *Adv Funct Mater* **25**, 4966–4975 (2015).
11. Bigeon, J. *et al.* Efficient active waveguiding properties of Mo_6 nano-cluster-doped polymer nanotubes. *Nanotechnology* **27**, 255201 (2016).
12. Nguyen, T. K. N. *et al.* Preparation and characterization of hollow silica nanocomposite functionalized with UV absorbable molybdenum cluster. *Advanced Powder Technology* **31**, 895–903 (2020).
13. Renaud, A. *et al.* Preparation by electrophoretic deposition of molybdenum iodide cluster-based functional nanostructured photoelectrodes for solar cells. *Electrochim Acta* **317**, 737–745 (2019).
14. Daigre, G. *et al.* Metal Atom Clusters as Building Blocks for Multifunctional Proton-Conducting Materials: Theoretical and Experimental Characterization. *Inorg Chem* **57**, 9814–9825 (2018).
15. Renaud, A. *et al.* Inorganic Molybdenum Clusters as Light-Harvester in All Inorganic Solar Cells: A Proof of Concept. *ChemistrySelect* **1**, 2284–2289 (2016).
16. Vorotnikov, Y. A. *et al.* On the synthesis and characterisation of luminescent hybrid particles: Mo_6 metal cluster complex/ SiO_2 . *RSC Adv* **6**, 43367–43375 (2016).
17. Nerambourg, N. *et al.* Multifunctional hybrid silica nanoparticles based on $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ phosphorescent nanosized clusters, magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and plasmonic gold nanoparticles. *J Colloid Interface Sci* **424**, 132–140 (2014).
18. Dechézelles, J.-F. *et al.* Fine tuning of emission through the engineering of colloidal crystals. *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 11993 (2010).
19. Grasset, F. *et al.* Water-in-Oil Microemulsion Preparation and Characterization of $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]\text{@SiO}_2$ Phosphor Nanoparticles

- Based on Transition Metal Clusters (X = Cl, Br, and I). *Advanced Materials* **20**, 143–148 (2008).
20. Robin, M. *et al.* Epoxy Based Ink as Versatile Material for Inkjet-Printed Devices. *ACS Appl Mater Interfaces* **7**, 21975–21984 (2015).
 21. Dybtsev, D. *et al.* Influence of [Mo₆Br₈F₆]²⁻ Cluster Unit Inclusion within the Mesoporous Solid MIL-101 on Hydrogen Storage Performance. *Langmuir* **26**, 11283–11290 (2010).
 22. Vorotnikov, Y. A. *et al.* Luminescent silica mesoparticles for protein transduction. *Materials Science and Engineering: C* **96**, 530–538 (2019).
 23. Brandhonneur, N. *et al.* Molybdenum cluster loaded PLGA nanoparticles: An innovative theranostic approach for the treatment of ovarian cancer. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **125**, 95–105 (2018).
 24. Elistratova, J. *et al.* Interfacial uploading of luminescent hexamolybdenum cluster units onto amino-decorated silica nanoparticles as new design of nanomaterial for cellular imaging and photodynamic therapy. *J Colloid Interface Sci* **538**, 387–396 (2019).
 25. Cheplakova, A. M. *et al.* Nanosized mesoporous metal–organic framework MIL-101 as a nanocarrier for photoactive hexamolybdenum cluster compounds. *J Inorg Biochem* **166**, 100–107 (2017).
 26. Neaime, C. *et al.* Time-gated luminescence bioimaging with new luminescent nanocolloids based on [Mo₆I₈(C₂F₅COO)₆]²⁻ metal atom clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 30166–30173 (2016).
 27. Solovieva, A. O. *et al.* Cellular internalisation, bioimaging and dark and photodynamic cytotoxicity of silica nanoparticles doped by {Mo₆I₈}⁴⁺ metal clusters. *J Mater Chem B* **4**, 4839–4846 (2016).
 28. Aubert, T. *et al.* Extended Investigations on Luminescent Cs₂ [Mo₆Br₁₄]₂@SiO₂ Nanoparticles: Physico-Structural Characterizations and

- Toxicity Studies. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 20154–20163 (2013).
29. Kirakci, K. *et al.* X-ray Inducible Luminescence and Singlet Oxygen Sensitization by an Octahedral Molybdenum Cluster Compound: A New Class of Nanoscintillators. *Inorg Chem* **55**, 803–809 (2016).
 30. Kirakci, K. *et al.* Cationic octahedral molybdenum cluster complexes functionalized with mitochondria-targeting ligands: photodynamic anticancer and antibacterial activities. *Biomater Sci* **7**, 1386–1392 (2019).
 31. Brandhonneur, N. *et al.* Molybdenum cluster loaded PLGA nanoparticles as efficient tools against epithelial ovarian cancer. *Int J Pharm* **592**, 120079 (2021).
 32. Nagashima, S., Kamiguchi, S. & Chihara, T. Catalytic Reactions over Halide Cluster Complexes of Group 5–7 Metals. *Metals (Basel)* **4**, 235–313 (2014).
 33. Kamiguchi, S., Nagashima, S. & Chihara, T. Characterization of Catalytically Active Octahedral Metal Halide Cluster Complexes. *Metals (Basel)* **4**, 84–107 (2014).
 34. Kumar, P. *et al.* Photoreduction of CO₂ to methanol with hexanuclear molybdenum [Mo₆Br₁₄]²⁻ cluster units under visible light irradiation. *RSC Adv* **4**, 10420 (2014).
 35. Puche, M. *et al.* Enhanced Photocatalytic Activity and Stability in Hydrogen Evolution of Mo₆ Iodide Clusters Supported on Graphene Oxide. *Nanomaterials* **10**, 1259 (2020).
 36. Kumar, S., Khatri, O. P., Cordier, S., Boukherroub, R. & Jain, S. L. Graphene Oxide Supported Molybdenum Cluster: First Heterogenized Homogeneous Catalyst for the Synthesis of Dimethylcarbonate from CO₂ and Methanol. *Chemistry – A European Journal* **21**, 3488–3494 (2015).
 37. Barras, A., Cordier, S. & Boukherroub, R. Fast photocatalytic degradation of rhodamine B over [Mo₆Br₈(N₃)₆]²⁻ cluster units under sun light irradiation. *Appl Catal B* **123–124**, 1–8 (2012).

38. Barras, A. *et al.* One-pot synthesis of gold nanoparticle/molybdenum cluster/graphene oxide nanocomposite and its photocatalytic activity. *Appl Catal B* **130–131**, 270–276 (2013).
39. Kumar, P. *et al.* Hexamolybdenum clusters supported on graphene oxide: Visible-light induced photocatalytic reduction of carbon dioxide into methanol. *Carbon N Y* **94**, 91–100 (2015).
40. Beltrán, A. *et al.* A photobleaching resistant polymer supported hexanuclear molybdenum iodide cluster for photocatalytic oxygenations and photodynamic inactivation of *Staphylococcus aureus*. *J Mater Chem B* **4**, 5975–5979 (2016).
41. Feliz, M. *et al.* In Situ Generation of Active Molybdenum Octahedral Clusters for Photocatalytic Hydrogen Production from Water. *ChemSusChem* **9**, 1963–1971 (2016).
42. Feliz, M. *et al.* Supramolecular Anchoring of Octahedral Molybdenum Clusters onto Graphene and Their Synergies in Photocatalytic Water Reduction. *Inorg Chem* **58**, 15443–15454 (2019).
43. Ivanova, M. N. *et al.* Hexamolybdenum Clusters Supported on Exfoliated h-BN Nanosheets for Photocatalytic Water Purification. *Inorg Chem* **59**, 6439–6448 (2020).
44. Saito, N. *et al.* Structural and electronic properties of the metal cluster-based compounds including high concentration of solvent molecules. *Z Anorg Allg Chem* **647**, 751–758 (2021).
45. Saito, N. *et al.* From Cs₂Mo₆Cl₁₄ to Cs₂Mo₆Cl₁₄·H₂O and Vice Versa: Crystal Chemistry Investigations. *J Clust Sci* **28**, 773–798 (2017).
46. Saito, N. *et al.* Theoretical and experimental determination of the crystal structures of cesium–molybdenum chloride. *Jpn J Appl Phys* **55**, 075502 (2016).
47. Johnston, D. H. & Agho, I. Crystal structures and hydrogen-bonding analysis of a series of solvated ammonium salts of molybdenum(II) chloride clusters. *Acta Crystallogr E Crystallogr Commun* **75**, 1705–1711 (2019).

Capítulo 3

48. Saito, N. *et al.* Solvent-mediated purification of hexa-molybdenum cluster halide, Cs₂[Mo₆Cl₁₄] for enhanced optical properties. *CrystEngComm* **19**, 6028–6038 (2017).
49. SAITO, N. *et al.* Simulation of crystal and electronic structures of octahedral molybdenum cluster complex compound Mo using various DFT functionals. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **125**, 753–759 (2017).
50. Czuchnowski, J. & Prevedel, R. Improving the Sensitivity of Planar Fabry–Pérot Cavities via Adaptive Optics and Mode Filtering. *Adv Opt Mater* **9**, 2001337 (2021).
51. *Photonics: Optical Electronics in Modern Communications.*
52. Siegman, A. E. *Laser Beams and Resonators: The 1960s. IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS* vol. 6.
53. Hunger, D. *et al.* A fiber Fabry-Perot cavity with high finesse. *New J Phys* **12**, (2010).
54. Czuchnowski, J. & Prevedel, R. Improving the Sensitivity of Planar Fabry–Pérot Cavities via Adaptive Optics and Mode Filtering. *Adv Opt Mater* **9**, (2021).
55. Foreman, M. R., Swaim, J. D. & Vollmer, F. Whispering gallery mode sensors. *Adv Opt Photonics* **7**, 168 (2015).
56. *Photonic Crystals: Towards Nanoscale Photonic Devices.*
57. Hunger, D. *et al.* A fiber Fabry–Perot cavity with high finesse. *New J Phys* **12**, 065038 (2010).
58. Islam, Md., Ali, M., Lai, M.-H., Lim, K.-S. & Ahmad, H. Chronology of Fabry-Perot Interferometer Fiber-Optic Sensors and Their Applications: A Review. *Sensors* **14**, 7451–7488 (2014).
59. Dobrovolsky, A. *et al.* Fabry-Perot Microcavity Modes in Single GaP/GaN Core/Shell Nanowires. *Small* **11**, 6331–6337 (2015).
60. Li, J. *et al.* Plasmon coupled Fabry-Perot lasing enhancement in graphene/ZnO hybrid microcavity. *Sci Rep* **5**, 9263 (2015).

61. Furchi, M. *et al.* Microcavity-Integrated Graphene Photodetector. *Nano Lett* **12**, 2773–2777 (2012).
62. Fabre, B. *et al.* Electrochemical and Charge Transport Behavior of Molybdenum-Based Metallic Cluster Layers Immobilized on Modified *n* - and *p* -Type Si(111) Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 17437–17446 (2009).
63. Ramiro-Manzano, F. *et al.* Optical properties of organic/inorganic perovskite microcrystals through the characterization of Fabry–Pérot resonances. *Dalton Transactions* **49**, 12798–12804 (2020).
64. Feliz, M. *et al.* In Situ Generation of Active Molybdenum Octahedral Clusters for Photocatalytic Hydrogen Production from Water. *ChemSusChem* **9**, 1963–1971 (2016).
65. Fabre, B. *et al.* Electrochemical and Charge Transport Behavior of Molybdenum-Based Metallic Cluster Layers Immobilized on Modified *n* - and *p* -Type Si(111) Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 17437–17446 (2009).
66. Ramiro-Manzano, F. *et al.* Optical properties of organic/inorganic perovskite microcrystals through the characterization of Fabry–Pérot resonances. *Dalton Transactions* **49**, 12798–12804 (2020).
67. Ramiro-Manzano, F. *et al.* Optical properties of organic/inorganic perovskite microcrystals through the characterization of Fabry–Pérot resonances. *Dalton Transactions* **49**, 12798–12804 (2020).
68. Sian, T. S. & Reddy, G. B. Optical, structural and photoelectron spectroscopic studies on amorphous and crystalline molybdenum oxide thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **82**, 375–386 (2004).
69. Vos, M. F. J., Macco, B., Thissen, N. F. W., Bol, A. A. & Kessels, W. M. M. (Erwin). Atomic layer deposition of molybdenum oxide from $(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NMe}_2)_2\text{Mo}$ and O_2 plasma. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **34**, 01A103 (2016).

Capítulo 3

70. Szekeres, A., Ivanova, T. & Gesheva, K. Spectroscopic ellipsometry study of CVD molybdenum oxide films: effect of temperature. *Journal of Solid State Electrochemistry* **7**, 17–20 (2002).
71. Physical properties of a transition metal oxide: optical and photoelectric properties of single crystal and thin film molybdenum trioxide. *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci* **304**, 211–231 (1968).
72. Ivanova, T., Szekeres, A., Gartner, M., Gogova, D. & Gesheva, K. A. Spectroscopic characterization of CVD-molybdenum oxide films. *Electrochim Acta* **46**, 2215–2219 (2001).

CAPÍTULO 4

PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE MONOCRISTALES DE CLÚSTERES OCTAÉDRICOS DE MOLIBDENO

4.1. Introducción

En el anterior capítulo, se ha hablado de las propiedades ópticas de los clústeres octaédricos de molibdeno para la composición $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8^{\text{a}}(\text{OH})_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y su comportamiento como cavidades resonantes. En el presente capítulo, se tratará de estudiar las propiedades electrónicas de este tipo de monocristales y comparándolos con cristales de otra composición (halógeno diferente en la estructura), y más en particular su comportamiento resistivo y propiedades de generación de fotoportadores.

Como se ha descrito en el capítulo 1, los compuestos hexanucleares de molibdeno han surgido recientemente como una alternativa ecológica para el desarrollo de nanocompuestos funcionales basados en clústeres de metales no nobles, con aplicaciones en el campo de la conversión de energía, la optoelectrónica y la iluminación¹⁻⁸.

Este tipo de compuestos muestran extraordinarias propiedades ópticas, como la absorción de luz en el rango UV-visible, emisión en la región roja/infrarroja cercana con altos rendimientos cuánticos y tiempos de vida de fotoluminiscencia (PL) de moderados a altos⁹⁻¹³. Tales propiedades hacen que estos compuestos inorgánicos sean particularmente atractivos en el diseño de nanomateriales híbridos funcionales con aplicaciones en nanoarquitectura¹⁴.

Desde la primera mitad del siglo XX, hacia 1945, han sido numerosos los estudios que se han llevado a cabo sobre los materiales basados en compuestos de Mo_6X_8 . El tratamiento de grupos de haluro de molibdeno octaédricos con soluciones alcalinas acuosas condujo a materiales centrales de unidades $[\text{Mo}_6\text{X}_8^{\text{i}}]^{4+}$ (X^{i} = halógeno, azufre) decorados con ligandos de hidróxido apical y con un número discreto de moléculas de agua (Figura 4.1). Estos grupos decorados, se obtenían a partir de soluciones alcalinas acuosas¹⁵⁻²⁰.

Capítulo 4

Estos compuestos fueron inicialmente formulados por Brosset como $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8^i\}(\text{OH})^a_4(\text{H}_2\text{O})^a_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}$), y posteriormente Sheldon^{16,20} atribuyó la formulación del complejo clúster a $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8^i\}(\text{OH})^a_6]^{2-21}$. Originalmente, el estudio de estos compuestos se centró en su caracterización estructural y en su composición. En los últimos años, las propiedades ópticas, conductoras y catalíticas de algunos de los materiales Mo_6X_8^i se han estudiado a nivel de polvo cristalino y en fase monocristalina^{14,15,19,21-23}.

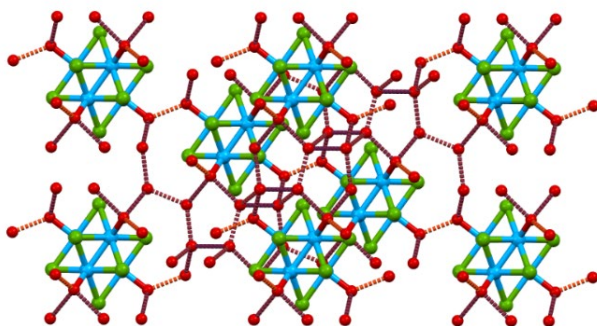


Figura 4.1: Representación esquemática de los enlaces de H (líneas de puntos) en las capas de la estructura de MoBr (código de color del átomo: Mo en azul, Br en verde y O en rojo). Los átomos de H se omiten para mayor claridad.

Como se ha constatado en el anterior capítulo, la determinación de las propiedades ópticas de monocristales de $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8^i(\text{OH})^a_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ha permitido identificar por primera vez su comportamiento como microrresonador Fabry-Pérot^{24,25}.

La caracterización eléctrica de materiales fotoactivos basados en CM halogenados puede proporcionar información valiosa sobre su estructura electrónica y propiedades de transporte.

En este trabajo, se sintetizaron monocristales de $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8^i(\text{OH})^a_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8^i\}(\text{OH})^a_4(\text{H}_2\text{O})^a_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y se estudiaron sus propiedades ópticas y electrónicas. Adicionalmente y con un propósito

más enfocado a una futura aplicación, se realizaron pruebas de estabilidad y análisis de difracción de rayos X en polvo (XRPD), Raman y análisis termogravimétricos (TG) de monocristales de MoCl para evaluar la integridad del material durante las mediciones optoelectrónicas.

4.2. Síntesis y caracterización

4.2.1 Síntesis

Los materiales basados en $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}^{\text{i}}_8(\text{OH})^{\text{a}}_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}^{\text{i}}_8\}(\text{OH})^{\text{a}}_4(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ se pueden preparar por reacción entre $\text{Cs}_2[\{\text{Mo}_6\text{X}^{\text{i}}_8\}\text{X}^{\text{a}}_6]$ e hidróxido de amonio a $\text{pH}=12^{15}$. Para la síntesis de cristales con la estructura y composición $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}^{\text{i}}_8\}(\text{OH})^{\text{a}}_4(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ se siguió el siguiente procedimiento (Figura 4.2). En este trabajo, se sintetizaron monocristales de $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}^{\text{i}}_8\}(\text{OH})^{\text{a}}_4(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ de hasta $80\ \mu\text{m}$, después de la adición lenta de hidróxido de amonio a la disolución de precursor y su precipitación lenta consiguiente.

Esta metodología fue reportada originalmente por Sheldon para la formación del complejo $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}^{\text{i}}_8\}(\text{OH})^{\text{a}}_6]^{2-}$ por hidrólisis lenta del precursor $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}^{\text{i}}_8\}\text{Cl}^{\text{a}}_6]^{2-17}$.

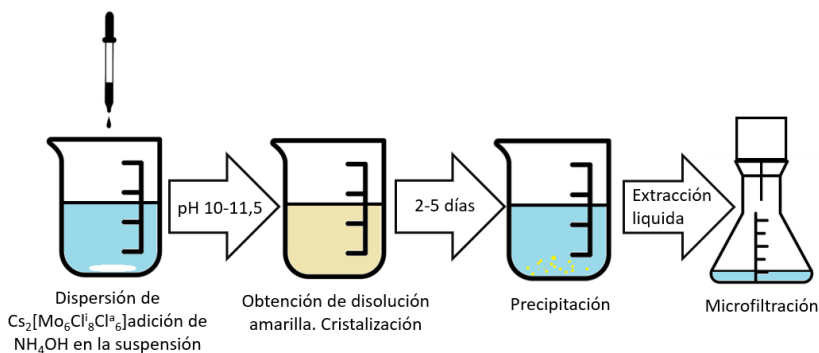


Figura 4.2: Método de síntesis de monocristales de $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}^{\text{i}}_8\}(\text{OH})^{\text{a}}_4(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Capítulo 4

Los monocristales con composición $[\{\text{Mo}_6\text{Br}^{\text{i}}_8\}(\text{OH})^{\text{a}}_4(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ se prepararon tal y como se muestra en el apartado de síntesis del Capítulo 3.

Los monocristales de $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}^{\text{i}}_8\}(\text{OH})^{\text{a}}_4(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ se caracterizaron mediante técnicas de rayos X, espectroscópicas y térmicas como se mostrará a continuación. Este material de cloruro de molibdeno es isoestructural a su análogo bromado, y ambas estructuras contienen grupos de $[\{\text{Mo}_6\text{X}^{\text{i}}_8\}(\text{OH})^{\text{a}}_6]^{2-}$ interconectados por interacciones de puentes de hidrógeno, protones y moléculas de agua intersticiales¹⁶.

4.2.2. Caracterización

Una vez preparados los materiales de $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}^{\text{i}}_8(\text{OH})^{\text{a}}_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (MoBr) y $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}^{\text{i}}_8\}(\text{OH})^{\text{a}}_4(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (MoCl), se procedió a caracterizar los materiales basados en MoCl, incluyendo un ensayo de estabilidad.

La inestabilidad de los compuestos del cluster $\text{Mo}_6\text{Cl}^{\text{i}}_8$ es una característica intrínseca, ya que contienen agua y grupos hidróxido que pueden perderse fácilmente, mientras que el material cristalino del CM bromado permanece estable con el tiempo (al menos, más de 2 años) incluso bajo la radiación lumínica y exposición al aire²⁶.

Se planteó la hipótesis sobre la posibilidad de degradación de los monocristales de MoCl una vez que se retiran del medio de síntesis y durante las mediciones ópticas y eléctricas (ya que están expuestos al oxígeno ambiental). Para ello, se preparó un estudio de estabilidad de los cristales de MoCl con el tiempo y expuestos a la luz ambiental en condiciones atmosféricas. Otras condiciones de este estudio fueron las de contacto con un líquido iónico, ya que este tipo de sustancia se usó para realizar las mediciones optoelectrónicas pertinentes.

Está descrito, que la exposición de los CM con composición MoCl a condiciones de vacío durante varias horas promueve la deshidratación de las moléculas de solvatación, y el color de los cristales cambia de amarillo a naranja después de calentarlos a 67-100 °C²⁷. Además, calentar MoCl a 120

°C promueve la deshidratación del material, con una pérdida de moléculas de agua²⁸.

La evolución de los cristales secos en condiciones atmosféricas se controló mediante un microscopio óptico y se observó que la apariencia de los cristales individuales cambiaba con el tiempo (Figura 4.3). La aparición de pequeñas grietas en la superficie después de 48 h sugiere una pérdida parcial de moléculas de agua superficiales en condiciones ambientales.

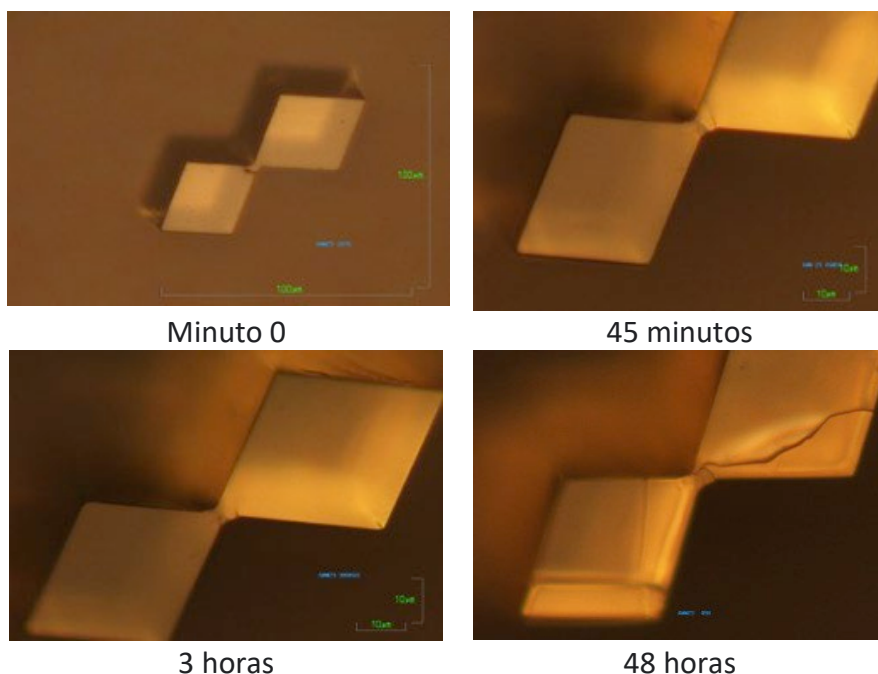


Figura 4.3: Imágenes de la evolución de los cristales de clúster con cloro en su composición. A las 48 horas se observa que se han fracturado en la superficie.

Respecto al análisis TG/DTG de cristales de MoCl (Figura 4.4), se evidencia una pérdida de moléculas de hidratación a menor temperatura (10°C menos) respecto al compuesto de MoBr (como se comprobó en el capítulo 1). Se observa que la exposición de la muestra de cloruro al vacío durante varias horas promueve la deshidratación de las moléculas de solvatación y que el color cambia de amarillo a naranja después de calentar a 67-100 °C.

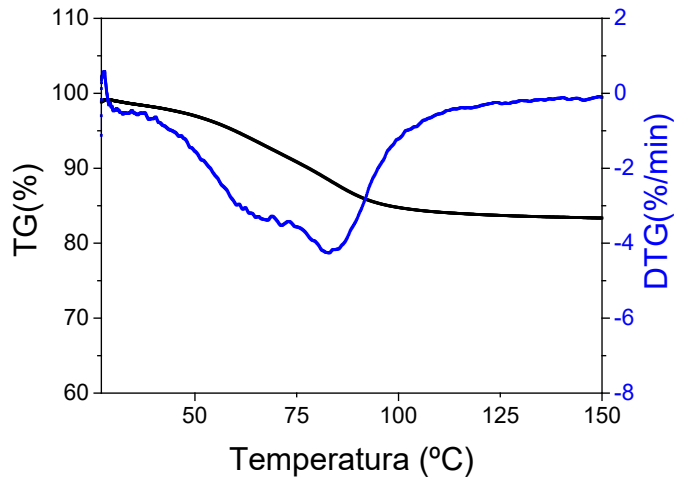


Figura 4.4: Medidas de TG/DTG de los clústeres de MoCl en aire.

A pesar de los cambios observados en la superficie del monocristal de MoCl, los patrones de difracción de rayos X en polvo muestran que la cristalinidad se mantuvo prácticamente en todo el proceso (Figura 4.5), observando también que los picos asociados a la orientación preferencial del monocristal corresponden a los esperados para la estructura. El patrón de difracción de rayos X en polvo (Figura 4.6), y la detección de un pico de intensidad extra baja se asocia con la pérdida de agua en la superficie cristalina. Los picos de difracción de los materiales en polvo ratifican que este material de cloruro de molibdeno es isoestructural a su análogo bromado, y ambas estructuras contienen grupos $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\{\text{OH}\}_6]^{2-}$ interconectados por interacciones de hidrógeno con protones y moléculas de agua²⁷⁻²⁹.

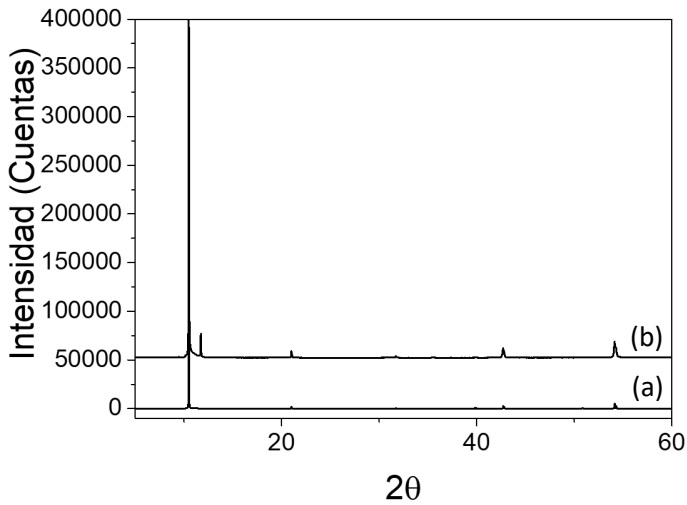


Figura 4.5: Patrones de difracción de Rayos X de monocristales frescos (a) y envejecidos (b).

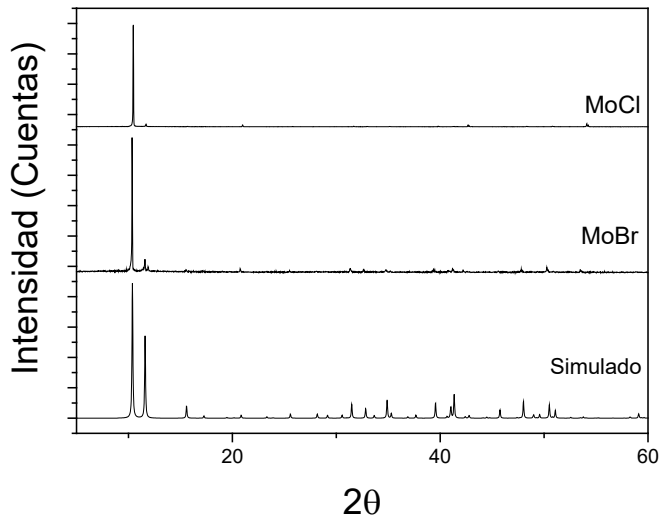


Figura 4.6: Difractogramas de rayos X en polvo (de arriba a abajo) de muestras policristalinas de MoCl y MoBr envejecidas y el patrón simulado obtenido de la difracción de rayos X de monocristal de MoBr.

Capítulo 4

Por otra parte, los espectros Raman muestran que las bandas del clúster permanecen en el mismo rango después del envejecimiento en condiciones atmosféricas (Figura 4.7).

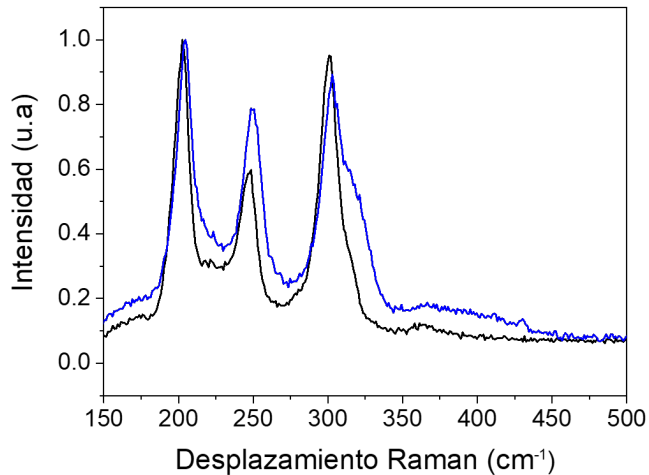
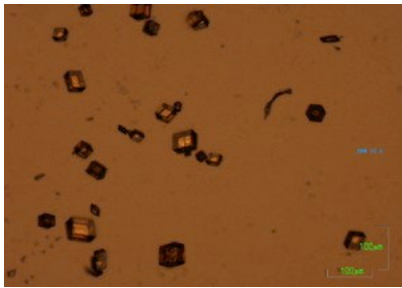
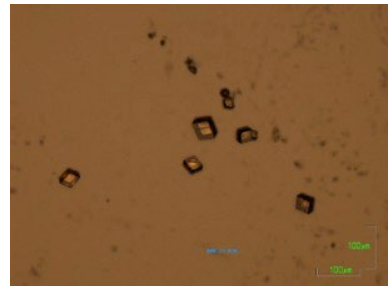


Figura 4.7: Espectros Raman ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) de monocristales frescos (línea negra) y envejecidos (línea roja).

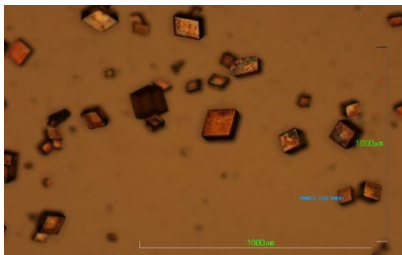
Se estudió también la estabilidad de los monocristales después del contacto con acetonitrilo y diclorometano. Es decir, se embebieron los monocristales en estos disolventes y se inspeccionaban mediante microscopio óptico. Como muestran las imágenes de la Figura 4.8, los cristales permanecen estables después del contacto con acetonitrilo, mientras que la presencia de diclorometano se resquebrajó drásticamente la superficie cristalina en tiempos cortos (1 h), probablemente debido a una rápida deshidratación o descomposición de los cristales.



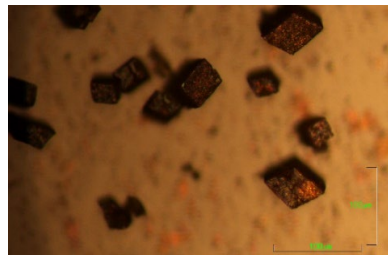
Cristales secos



Cristales en acetonitrilo



Cristales secos



Cristales en diclorometano

Figura 4.8: Imágenes comparativas de los cristales en seco y después de haber sido impregnados con acetonitrilo y diclorometano.

Finalmente, se expusieron los cristales al tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato (BMIMBF_4), el líquido iónico que se emplea en los estudios eléctricos que se discuten a continuación. Se puede ver que la superficie de los cristales aparece ligeramente agrietada, pero la cristalinidad continua intacta con el tiempo (Figura 4.9).

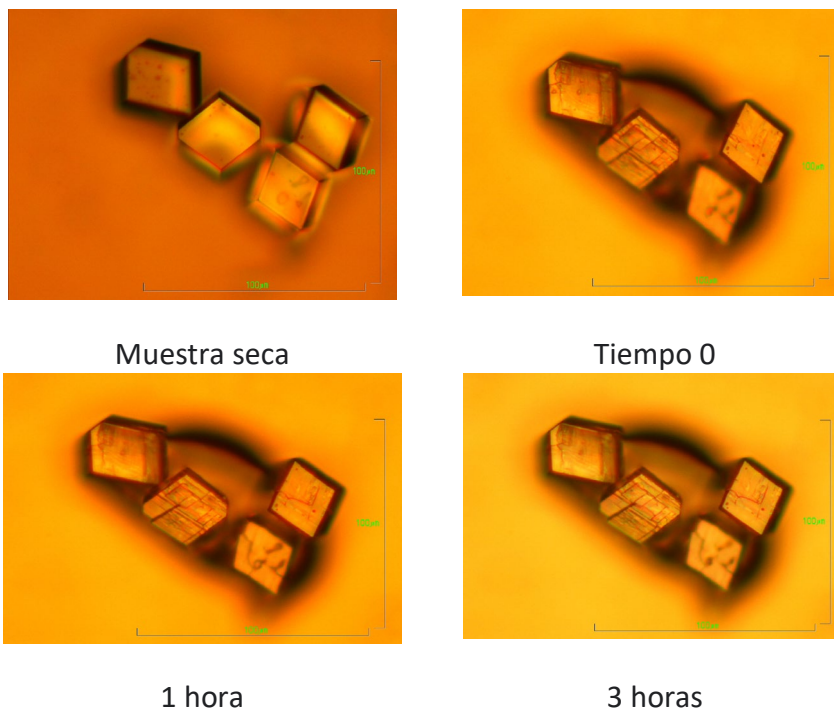


Figura 4.9: Imágenes de la evolución de los cristales de clúster de MoCl recubiertos de BMIMBF₄.

Por lo que respecta a las propiedades ópticas de ambos materiales (MoBr y MoCl), se registraron los espectros UV-Vis en monocristal mediante reflectancia difusa. Éstos nos muestran una amplia banda de absorción con un máximo a 300 nm y una cola de absorción que alcanza los 580 nm (Figura 4.10).

El MoCl muestra una amplia absorción desde UV a visible, y el espectro de MoBr muestra, además, un pequeño hombro a 490 nm. Teniendo en cuenta los cálculos de la teoría de la función de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) realizados con compuestos $[\{Mo_6X_8\}L^{a_6}]^{2-}$ ($X^i = Cl, Br, I$; $La = F, Cl, Br, I, OH, H_2O$), indica que la banda de absorción se ubicada alrededor de 300 nm se puede atribuir a excitaciones metal-metal y metal-halógeno, mientras que la región de 350 a 550 nm también pueden incluir transiciones

electrónicas que involucran orbitales localizados en el núcleo $\{\text{Mo}_6\text{X}^{18}\}^{4+}$ y ligandos apicales³⁰⁻³².

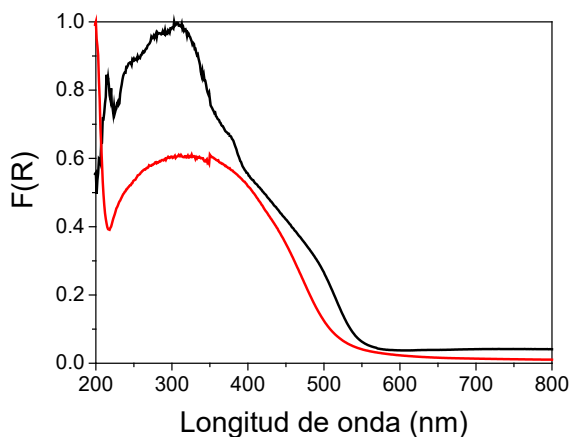


Figura 4.10: Espectros de absorción en reflectancia difusa de los cristales de MoBr (línea negra) y de los cristales de MoCl (línea roja).

Para completar la caracterización fotofísica de los cristales, se obtuvieron los espectros de fluorescencia de estado estacionario de muestras policristalinas. En la Figura 4.11 se muestra una representación de la disposición de los cristales para las medidas de fluorescencia en ambos casos, sobre monocristal (Figura 4.11(a)) y sobre muestra policristalina (Figura 4.11(b)).

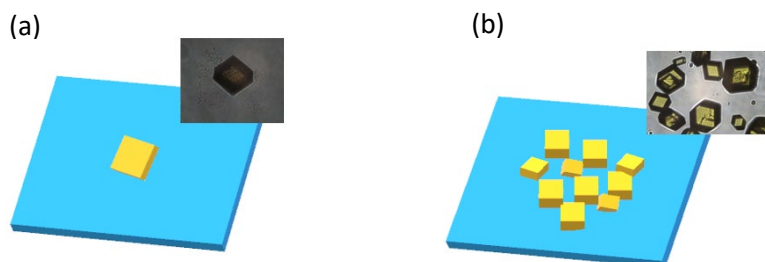


Figura 4.11: (a) Disposición de un monocristal sobre el sustrato. (b) Disposición de una muestra policristalina.

En la Figura 4.12 se muestran los espectros para ambos materiales (MoCl línea roja, MoBr línea negra) donde se observa un máximo de emisión a 740 nm para $X_i = \text{Br}$, y 752 nm para $X_i = \text{Cl}$. Estos picos se atribuyen a la emisión fosforescente característica del estado triplete de la unidad clúster $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$, producidos por el cruce intersistema tras la excitación del estado singlete de energía más baja²¹.

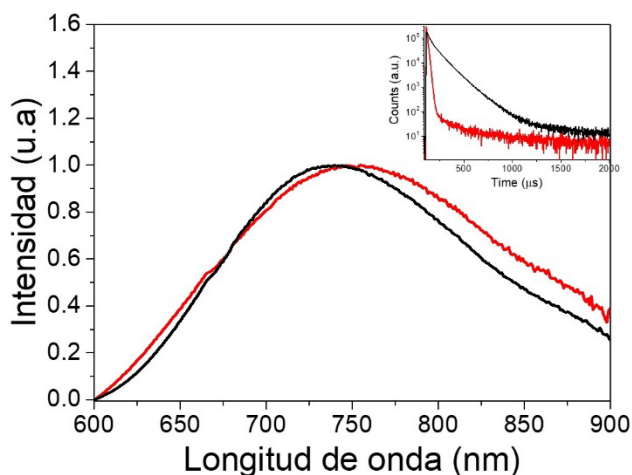


Figura 4.12: Espectros de fluorescencia de estado estacionario de una muestra de monocristales de MoBr (línea negra) y MoCl (línea roja), registrados a $\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm en condiciones ambientales. El recuadro de la esquina superior de la derecha muestra la emisión de las dos composiciones en tiempo resuelto monitorizado a 720 nm.

Las curvas de relajación de luminiscencia (Figura 4.13) en tiempo resuelto muestran tiempo de vida de 13,7 y 80,9 μs para los compuestos MoCl y MoBr respectivamente.

Estos tiempos de vida medios son aproximadamente del mismo orden de magnitud que los que ya se habían reportado en literatura para los compuestos cristalinos $[(\text{Mo}_6\text{X}_8^i)\text{X}^a_6]^{2-}$ ($\text{X}^i = \text{X}^a = \text{Cl}, \text{Br}$)^{33,34}.

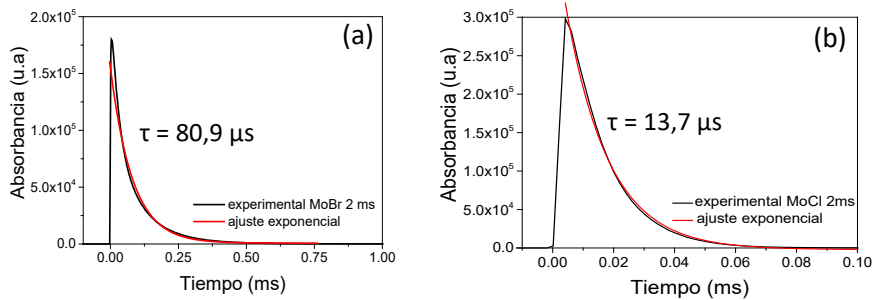


Figura 4.13: Curvas de relajación de luminiscencia Monocristales de MoBr (a) y MoCl (b).

Los máximos de emisión de MoBr policristalino (740 nm) difiere de lo reportado previamente para otras muestras con composición similar (670 nm)^{35,36}. Este efecto está probablemente relacionado con razones morfológicas del propio cristal. Los espectros de emisión de monocristales (Figura 4.14 y Figura 4.15) están dentro del rango de sus homónimos policristalinos (Figura 4.12) para muestras de MoCl y MoBr, y no se encuentra ninguna correlación entre el tipo de halógeno en las muestras y la emisión. Sin embargo, se observa cierta dependencia de la longitud de onda a la que se produce la emisión máxima con el tamaño del cristal (Figura 4.15). De hecho, la fosforescencia cambia al rojo a medida que aumenta el tamaño del cristal.

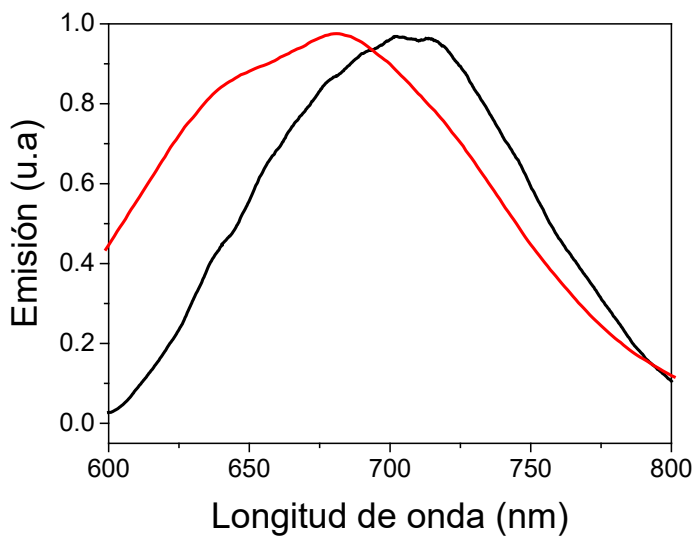


Figura 4.14: Espectros de emisión de monocristales seleccionados de MoCl (línea roja) y MoBr (línea negra).

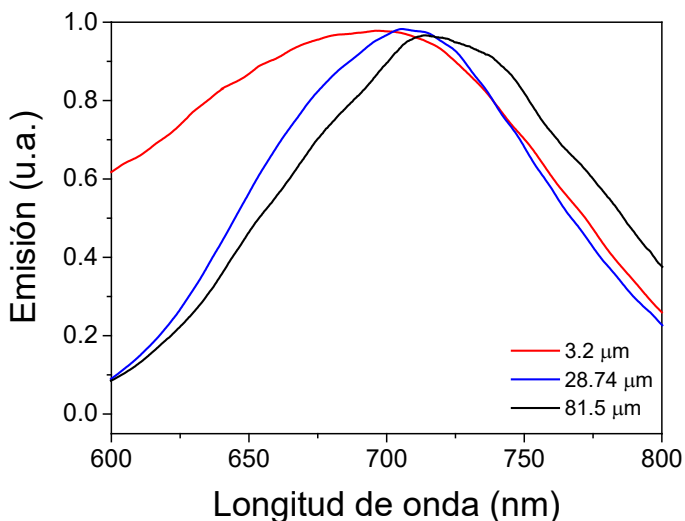


Figura 4.15: Longitudes de onda de emisión en función del tamaño del monocristal de MoBr.

4.3. Resultados y discusión

Para el estudio de las características fotoconductoras del material, las mediciones se realizaron en condiciones ambientales. Cabe destacar que, debido a la baja conductividad eléctrica de los materiales policristalinos en polvo,¹⁵ fue necesario cubrir los monocristales en 1-Butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato (BMIMBF₄) un líquido iónico. Este compuesto líquido fue elegido por sus buenas propiedades conductoras y por su baja volatilidad, ya que tiene que ser estable durante todo el proceso de medida.

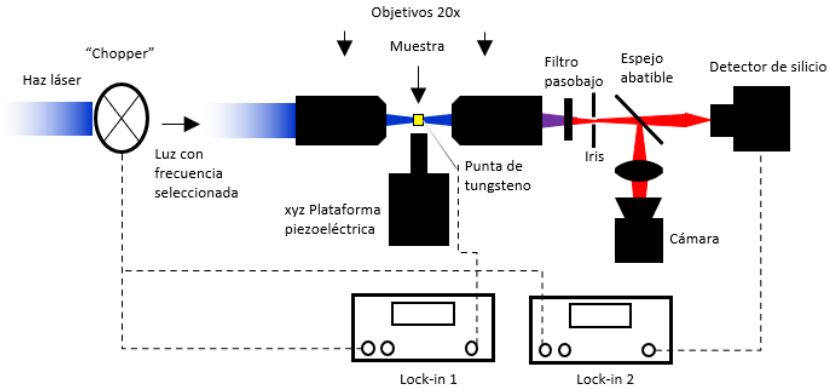
Las medidas eléctricas de los cristales de Mo₆ se realizaron mediante el sistema desarrollado por nuestro grupo de investigación. En el Esquema 4.1 se muestra con detalle el esquema óptico del sistema.

Los cristales se seleccionaron y depositaron sobre un sustrato de vidrio y se impregnaron en una gota de BMIMBF₄ como matriz conductora (Esquema 4.2).

El cristal se colocó sobre el porta muestras entre dos objetivos de aumento Mitutoyo, y un haz láser (405 nm y aproximadamente 350 microwatios) modulado (700 Hz) se enfocó sobre el cristal. La corriente generada se recolectó mediante contacto de la punta de microelectrónica con la superficie del cristal y se registró mediante un amplificador de “lock-in”. Para la adquisición del espectro de fotocorriente, se utilizó una fuente supercontinua. Empleando un retroreflector, el haz blanco de la fuente supercontinua se hizo pasar dos veces por una red de difracción. En la primera pasada, se difracta la luz blanca en todas las longitudes de onda del visible. Esto permite que se pueda seleccionar una longitud de onda y tras la segunda pasada por la red se elimina la dispersión espacial cromática (para un enfoque adecuado). El objetivo con el cual se enfoca el láser en la muestra se mueve mediante un sistema piezoeléctrico de tres ejes. Esto permite mover el láser de excitación a través de la superficie del cristal. Las curvas de tiempo (I-t) se registraron bajo luz de diodo emisor de luz (LED) de 405 nm

Capítulo 4

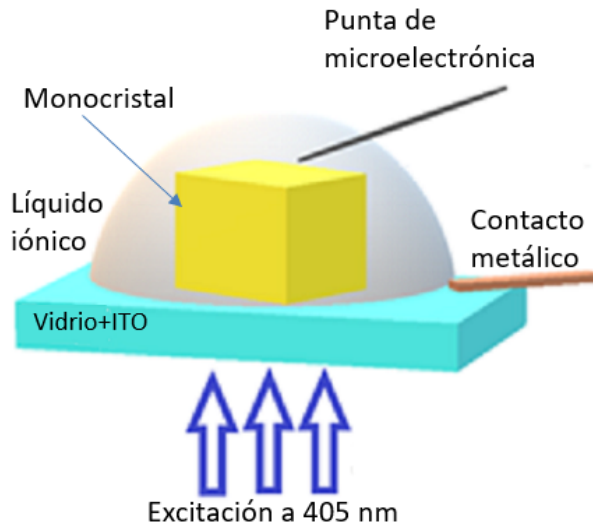
con ciclos 10 s de encendido/apagado. Los valores de conductividad se adquirieron bajo fotoirradiación y aplicando un voltaje de -1.26 mV.



Esquema 4.1: Esquema del montaje óptico empleado.

La disposición de los cristales durante las mediciones fotoeléctricas se muestra en el Esquema 4.2. En ella se puede ver como el cristal queda recubierto por el líquido iónico, que al presentar una alta viscosidad mantiene la muestra cubierta sin deslizarse por la superficie del sustrato. La punta de microelectrónica toca la cara superior del monocristal mientras que la cara inferior está en contacto con el ITO (óxido de indio-estaño) donde se había depositado. El circuito se cierra mediante el contacto de una pieza metálica con la superficie de ITO.

Este método permite la selección del cristal que se quiera medir, la posición o punto del cristal donde se quiera hacer contacto (aristas, caras) con precisión al mismo tiempo que elimina la necesidad de electrodos de contacto posterior litografiados. En la parte inferior del cristal, el haz láser (en este caso de 405 nm) se mueve en horizontal en los ejes "x" e "y" para barrer toda la superficie.



Esquema 4.2: Disposición de la muestra y los distintos elementos empleados en las medidas de fotocorriente.

La medición de la fotocorriente con ciclos de luz de encendido/apagado proporciona información valiosa sobre las propiedades inducidas por la luz, el rendimiento y la estabilidad de los materiales fotoactivos. De hecho, la ausencia de respuesta en la parte de apagado permite descartar efectos espurios. Además, la modulación permite obtener una respuesta prolongada en el tiempo ante una posible degradación. En este sentido, las mediciones a tiempos largos con ciclos de luz de encendido/apagado pueden ayudar a identificar cambios en el rendimiento de la fotocorriente, lo que puede indicar la degradación del material o los efectos del envejecimiento.

Los siguientes resultados confirman la actividad fotoeléctrica de los monocristales (de ambas composiciones) bajo luz visible. Entre ambos materiales de haluros, los monocristales de MoBr proporcionaron una mejor fotorrespuesta, lo que puede estar relacionado con la conductividad más elevada reportada para el bromuro con respecto al material de cluster de cloruro. Estos ciclos de excitación de luz del láser de 405 nm de

Capítulo 4

encendido/apagado (más de 10 veces) indican que la corriente permanece constante para ambos materiales después de 250 segundos de irradiación.

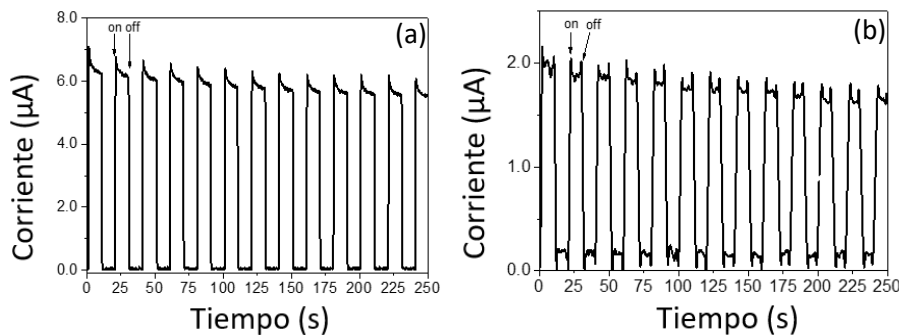


Figura 4.16: Curvas de fotocorriente-tiempo (I-t) bajo irradiando con un láser de 405 nm y ciclos de encendido/apagado de 10 s para los compuestos MoBr (a) y MoCl (b)

Esta estabilidad en la respuesta fotoeléctrica se puede comparar con la registrada en el cristal único de perovskita MAPbBr₃ (Figura 4.17). Los valores de conductividad alcanzados bajo la fotoirradiación de monocristales seleccionados (aproximadamente 2,28 y 8 kΩ para el material del grupo de bromuro y cloruro, respectivamente) confirman que el cristal de MoBr es mejor conductor que el análogo de cloruro .

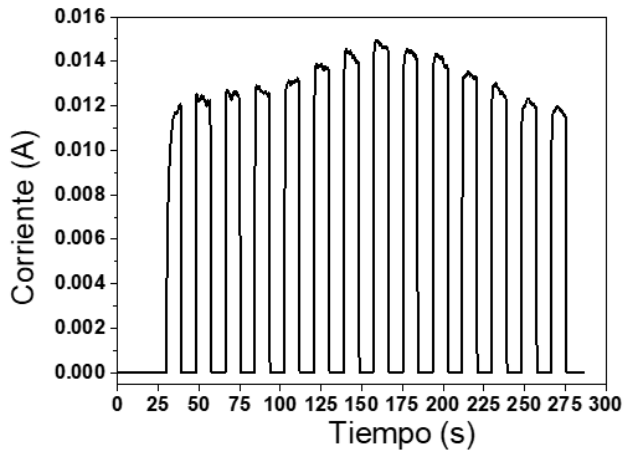


Figura 4.17: Curvas de fotocorriente-tiempo (I-t) tras irradiar con un láser de 405 nm con ciclos de encendido/apagado de luz de 10 s de un solo cristal de MAPbBr₃.

A continuación, en la Figura 4.18 se muestra el espectro de fotocorriente de un único monocristal de MoBr que se seleccionó para realizar un barrido de longitudes de onda de 400 a 800 nm y registrar la corriente eléctrica generada. Este barrido se realizó irradiando con la fuente láser supercontinua.

La fotocorriente obtenida muestra una banda ancha entre 400 y 550 nm y una cola larga menos intensa hasta 600 nm, que guarda correlación con la banda de absorción característica de este material de Mo₆Br₈. Estos resultados confirman la actividad fotoeléctrica de los monocristales de MoBr bajo luz visible. En contraste, la resistencia reportada para materiales en polvo muestra que la del clúster que contiene bromo es ligeramente más alta que el material de cloruro en condiciones ambientales.

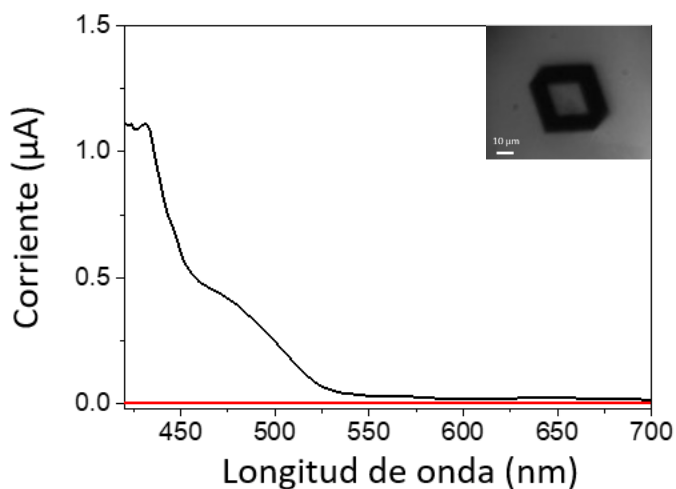


Figura 4.18: Espectro de fotocorriente para un solo cristal de MoBr excitado a diferentes longitudes de onda con un láser supercontinuo acoplado a un monocromador. En el cuadro de la esquina superior derecha se muestra el monocristal empleado en la realización de las medidas.

La Figura 4.19 muestra el mapa de fotocorriente del monocristal de MoBr seleccionado. Este tipo de gráfico muestra la variación correspondiente de la corriente generada cuando la luz de un láser de longitud de onda de 405 nm se enfoca en diferentes posiciones en la superficie inferior del cristal. Los valores de mayor intensidad (color rojo) corresponden al escenario donde la posición del punto de luz coincide con el contacto eléctrico. Cuanto mayor sea la distancia horizontal entre la fuente de luz y la punta eléctrica, el camino de transporte de electrones es más largo y resultará en un aumento de la recombinación.

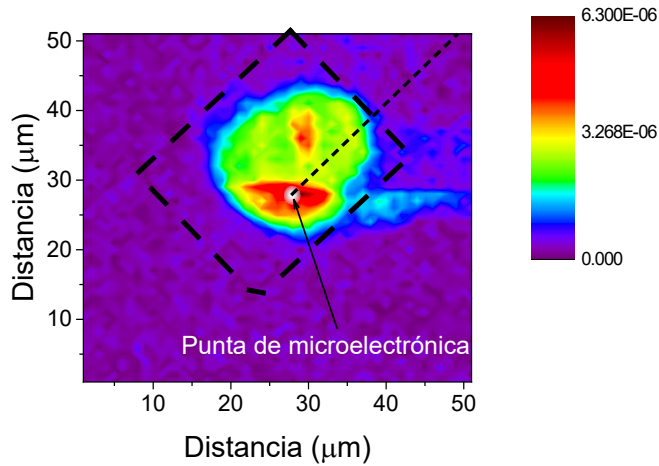


Figura 4.19: Mapeo de fotocorriente del monocristal de MoBr. La medida ha sido realizada en condiciones ambientales y excitada con un diodo láser de 405 nm de excitación.

Los valores de mayor intensidad de corriente (color rojo) corresponden al punto o región del material donde la luz coincide con la punta de microelectrónica del contacto. Las zonas rojas menos intensas e incluso verdes, son las regiones donde menor corriente eléctrica se produce y coinciden con las zonas más alejadas del contacto eléctrico. Estos datos presentan coherencia con los que cabría esperar por difusión de portadores y “drift” ante un “Bias” (en este caso de -1.26V).

Este método, representa un experimento similar al denominado microscopía de fotocorriente de barrido (SPCM) donde la disminución de la fotocorriente está directamente relacionada con la longitud de difusión^{37,38}. Debido a la complejidad de la geometría del cristal, a la configuración no plana de los electrodos y la presencia de un BIAS que nos permite obtener un valor alto de fotocorriente (bajo en ruido) no se puede extraer fielmente un valor cuantitativo de la longitud de difusión y por ello no se puede extraer un valor cuantitativo de la longitud de difusión de portadores³⁹. Aun así, se ha extraído el perfil de disminución de fotocorriente a partir del mapeo

Capítulo 4

registrado (Figura 4.20), para así tener una idea cualitativa de extinción espacial de la fotocorriente en el material.

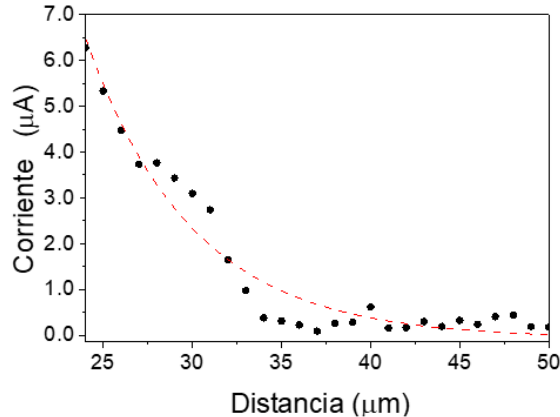


Figura 4.20: Perfil de fotocorriente dependiendo de la distancia al contacto eléctrico.

No obstante, y bajo nuestras condiciones de medida y caracterización se ha alcanzado una disminución cualitativa de la fotocorriente del orden de micrómetros. Este valor está en el rango de longitudes de difusión de otros semiconductores bien conocidos como las perovskitas híbridas⁴⁰, CuIn, GaSe₂⁴¹, o GaAs^{42,43}. Cabe señalar que los fenómenos ópticos, como el comportamiento como cavidad óptica, pueden tener una influencia significativa en la duración de la difusión⁴³⁻⁴⁵. Además, las propiedades intrínsecas (defectos o impurezas) y extrínsecas (concentración de dopaje) también pueden tener un impacto en este valor⁴⁶.

También se ha registrado el mapa de PL (Figura 4.21), que muestra la distribución espacial de la fotoluminiscencia sobre el microcristal, con un máximo de emisión en la zona media y algo de luz dispersa en los bordes.

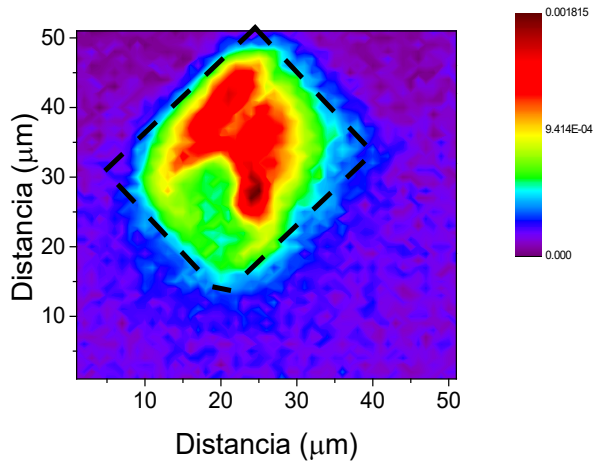


Figura 4.21: Mapeo de fotoluminiscencia del monocristal de MoBr. La medida ha sido realizada en condiciones ambientales y excitada con un diodo láser de 405 nm de excitación.

Este experimento permite caracterizar la homogeneidad del material en términos de emisión, es decir, qué zonas de la superficie del material emiten más intensidad de luz³⁹. Esto podría influir en las diferencias de la tasa de disminución de la fotocorriente a lo largo de la muestra. De hecho, la distribución de la fotoluminiscencia se distribuye al contrario que la fotocorriente. Las áreas de más emisión son las que menos fotocorriente producen, ya que al recombinarse los pares electrón-hueco y emitir un fotón no permiten que queden electrones libres que produzcan corriente³⁹.

4.4. Conclusiones

En este capítulo se han estudiado las características ópticas y optoelectrónicas de monocristales basados en grupos de Mo_6X_8^i ($X^i = \text{Br}$ y Cl). Estos materiales están compuestos por complejos $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8^i\}(\text{OH})^a_6]^{2-}$ interconectados a moléculas de agua protonadas a través de redes de hidrógeno.

Estos cristales se prepararon en soluciones acuosas alcalinas. Una vez cristalizados, se retiraron de las aguas madres para proceder con su estudio y caracterización. La estabilidad con el tiempo del clúster de cloruro, en aire y después del contacto con líquidos polares seleccionados, fue confirmada por rayos X, Raman y TGA.

Como se ha podido comprobar, la emisión de ambas composiciones se encuentra en el rango del rojo, aunque para la composición de cloro se observa que está más desplazada a longitudes de onda más largas. Por otro lado, la emisión de cada cristal depende de su tamaño y morfología. La vida útil de los cristales de bromuro es más larga que la del material cristalino de cloruro y ambos son del orden de microsegundos. La cristalinidad de MoCl se mantiene para muestras secas y en contacto con reactivos orgánicos polares, como acetonitrilo o BMIMBF_4 . El espectro de fotorrespuesta de los monocristales de MoBr indica que estos cristales son capaces de responder en el espectro visible. Además, el haluro juega un papel en la conductividad de los monocristales, siendo el material de bromuro más conductivo que el material de monocristal de cloruro. Se obtuvo un barrido de fotocorriente bidimensional de donde se extrajeron varios perfiles de decaimiento de fotoportadores. Estos decaimientos coinciden en orden de magnitud con los valores extraídos de experimentos más estandarizados. Los ciclos de excitación de luz de encendido y apagado para ambos materiales clúster confirmaron su estabilidad y rápida respuesta, mostrando sus propiedades

fundamentales para su uso en dispositivos optoelectrónicos y de generación de energía.

4.5. Bibliografía

1. Renaud, A. *et al.* Evidence of the Ambipolar Behavior of Mo₆ Cluster Iodides in All-Inorganic Solar Cells: A New Example of Nanoarchitectonic Concept. *ACS Appl Mater Interfaces* **14**, 1347–1354 (2022).
2. Harada, K. *et al.* Light-dependent ionic-electronic conduction in an amorphous octahedral molybdenum cluster thin film. *NPG Asia Mater* **14**, 21 (2022).
3. Nguyen, T. K. N. *et al.* Tunable photo-induced electronic property of octahedral metal clusters. *Materials Letters: X* **11**, 100079 (2021).
4. Liang, Y. *et al.* A 3D electropolymerized thin film based on an isoporphyrin and on a pyridine end-decorated molybdenum(II) halide cluster: Photoelectrochemical and impedance properties. *Electrochim Acta* **388**, 138493 (2021).
5. Nguyen, T. K. N. *et al.* Preparation and characterization of hollow silica nanocomposite functionalized with UV absorbable molybdenum cluster. *Advanced Powder Technology* **31**, 895–903 (2020).
6. Khlifi, S. *et al.* Switchable Two-Dimensional Waveguiding Abilities of Luminescent Hybrid Nanocomposites for Active Solar Concentrators. *ACS Appl Mater Interfaces* **12**, 14400–14407 (2020).
7. Renaud, A. *et al.* Inorganic Molybdenum Clusters as Light-Harvester in All Inorganic Solar Cells: A Proof of Concept. *ChemistrySelect* **1**, 2284–2289 (2016).
8. Renaud, A. *et al.* Preparation by electrophoretic deposition of molybdenum iodide cluster-based functional nanostructured photoelectrodes for solar cells. *Electrochim Acta* **317**, 737–745 (2019).
9. Guggenberger, L. J. & Sleight, A. W. Structural and bonding characterizations of molybdenum dibromide, Mo₆Br₁₂·2H₂O. *Inorg Chem* **8**, 2041–2049 (1969).

10. Liang, Y. *et al.* A 3D electropolymerized thin film based on an isoporphyrin and on a pyridine end-decorated molybdenum(II) halide cluster: Photoelectrochemical and impedance properties. *Electrochim Acta* **388**, 138493 (2021).
11. Khlifi, S. *et al.* Expanding the Toolbox of Octahedral Molybdenum Clusters and Nanocomposites Made Thereof: Evidence of Two-Photon Absorption Induced NIR Emission and Singlet Oxygen Production. *Inorg Chem* **60**, 5446–5451 (2021).
12. Kirakci, K. *et al.* X-ray Inducible Luminescence and Singlet Oxygen Sensitization by an Octahedral Molybdenum Cluster Compound: A New Class of Nanoscintillators. *Inorg Chem* **55**, 803–809 (2016).
13. Renaud, A. *et al.* Preparation by electrophoretic deposition of molybdenum iodide cluster-based functional nanostructured photoelectrodes for solar cells. *Electrochim Acta* **317**, 737–745 (2019).
14. Nguyen, N. T. K. *et al.* A review on functional nanoarchitectonics nanocomposites based on octahedral metal atom clusters (Nb₆, Mo₆, Ta₆, W₆, Re₆): inorganic 0D and 2D powders and films. *Sci Technol Adv Mater* **23**, 547–578 (2022).
15. Daigre, G. *et al.* Metal Atom Clusters as Building Blocks for Multifunctional Proton-Conducting Materials: Theoretical and Experimental Characterization. *Inorg Chem* **57**, 9814–9825 (2018).
16. Sheldon, J. C. 76. Bromo- and iodo-molybdenum(II) compounds. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 410 (1962).
17. Mikhaylov, M. A., Abramov, P. A., Komarov, V. Y. & Sokolov, M. N. Cluster aqua/hydroxocomplexes supporting extended hydrogen bonding networks. Preparation and structure of a unique series of cluster hydrates [Mo₆I₈(OH)₄(H₂O)₂] \cdot nH₂O (n=2, 12, 14). *Polyhedron* **122**, 241–246 (2017).
18. Feliz, M. *et al.* In Situ Generation of Active Molybdenum Octahedral Clusters for Photocatalytic Hydrogen Production from Water. *ChemSusChem* **9**, 1963–1971 (2016).

Capítulo 4

19. Puche, M. *et al.* Enhanced Photocatalytic Activity and Stability in Hydrogen Evolution of Mo₆ Iodide Clusters Supported on Graphene Oxide. *Nanomaterials* **10**, 1259 (2020).
20. SHELDON, J. C. Polynuclear Complexes of Molybdenum(II). *Nature* **184**, 1210–1213 (1959).
21. Akagi, S., Horiguchi, T., Fujii, S. & Kitamura, N. Terminal Ligand (L) Effects on Zero-Magnetic-Field Splitting in the Excited Triplet States of [Mo₆Br₈L₆]²⁻ (L = Aromatic Carboxylates). *Inorg Chem* **58**, 703–714 (2019).
22. Costuas, K. *et al.* Combined theoretical and time-resolved photoluminescence investigations of [Mo₆Bri₈Bra₆]²⁻ metal cluster units: evidence of dual emission. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 28574–28585 (2015).
23. Ramirez-Tagle, R. & Arratia-Pérez, R. Electronic structure and molecular properties of the [Mo₆X₈L₆]²⁻; X=Cl, Br, I; L=F, Cl, Br, I clusters. *Chem Phys Lett* **460**, 438–441 (2008).
24. Segura-Sanchis, E. *et al.* Octahedral Molybdenum Cluster-Based Single Crystals as Fabry–Pérot Microresonators. *Cryst Growth Des* **22**, 60–65 (2022).
25. Ramiro-Manzano, F. *et al.* Optical properties of organic/inorganic perovskite microcrystals through the characterization of Fabry–Pérot resonances. *Dalton Transactions* **49**, 12798–12804 (2020).
26. Segura-Sanchis, E. *et al.* Octahedral Molybdenum Cluster-Based Single Crystals as Fabry–Pérot Microresonators. *Cryst Growth Des* **22**, 60–65 (2022).
27. Sheldon, J. C. 208. Chloromolybdenum(II) compounds. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 1007 (1960) doi:10.1039/jr9600001007.
28. Daigre, G. *et al.* Metal Atom Clusters as Building Blocks for Multifunctional Proton-Conducting Materials: Theoretical and Experimental Characterization. *Inorg Chem* **57**, 9814–9825 (2018).

29. SHELDON, J. C. Polynuclear Complexes of Molybdenum(II). *Nature* **184**, 1210–1213 (1959).
30. Costuas, K. *et al.* Combined theoretical and time-resolved photoluminescence investigations of [Mo₆Bri₈Bra₆]²⁻ metal cluster units: evidence of dual emission. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 28574–28585 (2015).
31. Ramirez-Tagle, R. & Arratia-Pérez, R. Electronic structure and molecular properties of the [Mo₆X₈L₆]²⁻; X=Cl, Br, I; L=F, Cl, Br, I clusters. *Chem Phys Lett* **460**, 438–441 (2008).
32. Zarate, X., Schott, E., Alvarado-Soto, L. & Ramirez-Tagle, R. A family of octahedral molybdenum cluster complexes [Mo₆Cl₈(H₂O)(OH)_{6-n}]²⁻ with n= 0–6 as a pH-sensors: A theoretical study. *Chem Phys Lett* **567**, 39–42 (2013).
33. Garreau, A. *et al.* Color Control in Coaxial Two-Luminophore Nanowires. *ACS Nano* **7**, 2977–2987 (2013).
34. Evtushok, D. V. *et al.* Luminescent coordination polymers based on Ca²⁺ and octahedral cluster anions [{M₆Cl₈}Cl₆]²⁻ (M = Mo, W): synthesis and thermal stability studies. *New Journal of Chemistry* **41**, 14855–14861 (2017).
35. Feliz, M. *et al.* In Situ Generation of Active Molybdenum Octahedral Clusters for Photocatalytic Hydrogen Production from Water. *ChemSusChem* **9**, 1963–1971 (2016).
36. Segura-Sanchis, E. *et al.* Octahedral Molybdenum Cluster-Based Single Crystals as Fabry–Pérot Microresonators. *Cryst Growth Des* **22**, 60–65 (2022).
37. GRAHAM, R. & YU, D. SCANNING PHOTOCURRENT MICROSCOPY IN SEMICONDUCTOR NANOSTRUCTURES. *Modern Physics Letters B* **27**, 1330018 (2013).
38. Wei, Y. C., Chu, C. H. & Mao, M. H. Minority carrier decay length extraction from scanning photocurrent profiles in two-dimensional carrier transport structures. *Sci Rep* **11**, (2021).

Capítulo 4

39. Maculan, G. *et al.* CH₃NH₃PbCl₃ Single Crystals: Inverse Temperature Crystallization and Visible-Blind UV-Photodetector. *J Phys Chem Lett* **6**, 3781–3786 (2015).
40. García-Aboal, R. *et al.* Single Crystal Growth of Hybrid Lead Bromide Perovskites Using a Spin-Coating Method. *ACS Omega* **3**, 5229–5236 (2018).
41. Buizza, L. R. V. *et al.* Charge-Carrier Dynamics, Mobilities, and Diffusion Lengths of 2D–3D Hybrid Butylammonium–Cesium–Formamidinium Lead Halide Perovskites. *Adv Funct Mater* **29**, 1902656 (2019).
42. Rezaei, N., Isabella, O., Vroon, Z. & Zeman, M. Quenching Mo optical losses in CIGS solar cells by a point contacted dual-layer dielectric spacer: a 3-D optical study. *Opt Express* **26**, A39 (2018).
43. Butcher, K. S. A., Alexiev, D. & Boldeman, J. W. A neutron damage study of liquid phase epitaxial GaAs and high purity silicon. *Nucl Instrum Methods Phys Res B* **95**, 355–370 (1995).
44. *D. Neamen, Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles / D.A. Neamen., 2012.*
45. Saito, N. *et al.* From Cs₂Mo₆Cl₁₄ to Cs₂Mo₆Cl₁₄·H₂O and Vice Versa: Crystal Chemistry Investigations. *J Clust Sci* **28**, 773–798 (2017).
46. Zhang, Y. *et al.* Photonics and optoelectronics using nano-structured hybrid perovskite media and their optical cavities. *Phys Rep* **795**, 1–51 (2019).

CAPÍTULO 5
*MICROSCOPIA DE
FOTOCORRIENTE DE
BARRIDO EN PEROVSKITAS
HÍBRIDAS
MULTIDIMENSIONALES*

5.1 Introducción

Como se ha comentado en la introducción, las perovskitas híbridas son un material muy prometedor, ya que además de tener sus usos en el campo de la energía fotovoltaica de próxima generación, tiene también usos en muchos otros campos donde la optoelectrónica juega un papel clave. Los dispositivos que se pueden fabricar con este tipo de material incluyen diodos emisores de luz (LED)¹, fotodetectores², láseres³, sensores⁴ y transistores de efecto de campo^{5,6}.

Su banda prohibida modulable, la tolerancia a defectos que presentan, las largas longitudes de difusión de portadores y la alta movilidad de estos, son características que destacan en de estos materiales. Además, se pueden sintetizar fácilmente con un bajo coste de fabricación.

Por otro lado, la enorme cantidad de posibilidades que ofrecen estos materiales en términos de composición^{7,8}, morfología y métodos de síntesis hace imprescindible un profundo conocimiento de sus propiedades intrínsecas para conocer sus potenciales ventajas en aplicaciones comerciales⁹.

Estos materiales, se basan en una base estructural como ABX_3 en el caso de composiciones con dimensionalidad 3D, donde A y B corresponden a cationes monovalentes y divalentes respectivamente con diferentes tamaños y X son haluros (Cl, Br, I). Sin embargo, este tipo perovskitas presentan algunas limitaciones, relacionadas con la estabilidad a las condiciones ambientales (principalmente a la humedad).

Para evitar este problema, se ha demostrado que reduciendo la dimensionalidad 3D de las perovskitas híbridas, como pueden ser las que se van a estudiar en este capítulo, con estructura $MAPbBr_3$, a una estructura por capas 2D, se atenúa este efecto al proporcionar un efecto hidrofóbico.

Esto se logra, por ejemplo, mediante la adición de un catión grande entre las capas de $[PbX_6]^{4-}$ como espaciador. Además, las estructuras 2D producen otros efectos relacionados con el confinamiento cuántico, la alineación de

Capítulo 5

bandas, la pasivación de estados trampa y la inhibición del movimiento de iones dentro de la estructura¹⁰⁻¹².

Por otro lado, en este tipo de estructuras, el confinamiento cuántico confiere una fuerte energía de unión al excitón, lo que dificulta su aplicabilidad como células solares porque la generación de portadores libres se suprime significativamente¹³.

En este sentido, las perovskitas multidimensionales que combinan ambos tipos de estructura (2D-3D) han demostrado ser una alternativa prometedora, ya que representan un equilibrio entre estabilidad y rendimiento¹³.

La fórmula general de estas perovskitas es $A'_m A_{n-1} B_n X_{3n+1}$, donde n representa el número de capas de halogenuro metálico, estimado a partir de la estequiometría de los precursores¹⁴. Por lo tanto, el valor n definirá el tipo de apilamiento u ordenación de la estructura 3D dentro de la matriz^{15,16}.

Uno de los parámetros más importantes empleados en la evaluación de las diferentes estructuras y composiciones de perovskita en términos de transporte de carga es la longitud de difusión¹⁷, que corresponde a la distancia promedio que un portador de carga excitado puede viajar hacia un electrodo colector antes de recombinarse.

En la literatura, se pueden encontrar ejemplos que demuestran que los monocristales de grandes dimensiones de perovskitas que contienen yodo en su estructura pueden alcanzar longitudes de difusión de varios micrómetros e incluso miles de micrómetros^{9,18}.

Se ha observado que los materiales de perovskita híbrida que contienen iones yoduro en su estructura exhiben longitudes de difusión de portadores (electrones y huecos) más largas en comparación con las perovskitas de bromuro¹⁹. Sin embargo, vale la pena señalar que los materiales de perovskita MAPbBr_3 son significativamente más estables en condiciones ambientales que los materiales de perovskita MAPbI_3 ²⁰, lo que hace que esta composición sea preferible para estudiar las propiedades electrónicas intrínsecas. La introducción de un catión grande tiende a reducir la longitud

de difusión de los portadores fotogenerados, aunque se mantiene dentro del mismo orden de magnitud que el de las perovskitas 3D²¹. Sin embargo, en la literatura se han reportado diferentes valores y dependen del equipo experimental utilizado para evaluarla. Por ejemplo, los métodos ópticos basados en fotoluminiscencia o absorción transitoria no registran todas las posibles cargas producidas, como las emitidas térmicamente desde los estados trampa²². Además, se han estudiado varios tipos de transporte para los portadores de carga. Por ejemplo, Guo et al.²², propusieron diferentes regímenes de transporte, incluido el transporte cuasibalístico en el que los portadores de carga pueden viajar largas distancias sin dispersión o colisiones significativas, transporte en desequilibrio que depende de las condiciones y el aporte de energía, y transporte difusivo caracterizado por eventos de dispersión aleatorios, que conducen a un comportamiento similar al de un recorrido aleatorio^{22,23}. Teniendo en cuenta que el transporte está fuertemente influenciado por los defectos del cristal y los bordes de grano que presentan las interfaces en películas policristalinas, podrían ser determinantes en su respuesta fotoportadora. Además, la generación de portadores con exceso de energía, así como la formación de excitones y cargas libres en perovskitas híbridas, tienen implicaciones para los procesos de transporte²⁴.

Una técnica versátil para estudiar la generación de portadores en semiconductores durante su excitación lumínica es el uso de microscopía confocal de barrido de fotocorriente (SPCM)²⁵, que permite registrar la corriente generada en diferentes regiones de la muestra por excitación óptica. Además, la emisión de fluorescencia se puede adquirir simultáneamente, lo que permite analizar los procesos radiativos de las muestras de estudio. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada para estudiar la morfología y generación de fotocorriente en un gran número de materiales semiconductores como el silicio²⁶, el telururo de cadmio, el seleniuro de plomo²⁷, las heterouniones orgánicas²⁸ entre otros.

Capítulo 5

En este contexto, mediante el equipo desarrollado en el grupo, se ha demostrado el comportamiento de las perovskitas híbridas como cavidades de Fabry-Pérot²⁹, el comportamiento de nanocables de perovskita como guías de ondas fotónicas³⁰, y la medida de la fotorrespuesta mejorada en perovskitas que contienen subftalocianinas³¹. En todos los casos, los estudios se realizaron en monocristales de tamaño micrométrico, ya que permiten descartar defectos que presentan las muestras policristalinas, como por efectos de bordes de grano. Como también se ha dicho en el Capítulo 1, parámetros como el tamaño, la forma y la orientación y composición del cristal pueden tener una influencia importante, pero en general, los monocristales muestran propiedades optoelectrónicas mucho mejores que sus análogos policristalinos^{32,33}.

En este capítulo, se va a usar el sistema de excitación y barrido para que se pueda estimar de forma directa la longitud de difusión del portador, L_d . Este tipo de pruebas son más ventajosas que otros experimentos en los que la L_d se deduce de una combinación de medidas de difusión del portador (D) y tiempo de vida (τ), ($L_d = \sqrt{D\tau}$).

En la literatura se pueden encontrar casos que estudian la longitud de difusión sobre monocristales utilizando un sistema SCPM. Por ejemplo, Shreetu et al. demostró en cristales de tamaño milimétrico que las perovskitas híbridas que contienen yodo en la estructura muestran una longitud de difusión del portador de carga en el plano de más de 7-15 μm dependiendo del valor “ n ” de la estructura⁹.

Respecto a los monocristales de perovskita que contienen bromuro en su estructura, Ganesh et al. reportaron valores de longitud de difusión de 13,3 μm y 13,8 μm para electrones y huecos, respectivamente³⁴. Además, Zhang et al. estudiaron el papel de la incorporación de cloro en la estructura de la perovskita, lo que resultó en longitudes de difusión de aproximadamente cientos de micrómetros³⁵.

Para realizar los cálculos que determinan la L_d a partir de la técnica SCPM, hay que basarse en varios esquemas y supuestos. El primer enfoque consiste en asumir un sistema monodimensional 1D, que como se ha comentado en

la introducción son aquellas estructuras que están formadas por cadenas de octaedros que comparten un solo vértice con el octaedro adyacente.

En este caso, se obtiene una solución analítica simple y directa, y se puede extraer la L_d de los portadores minoritarios de una exponencial negativa:

$$J \propto e^{((-x)/L_d)} \quad (1)$$

donde J y x representan la densidad de fotocorriente y la distancia de la excitación al electrodo de recolección respectivamente. Además, la L_d debe ser mucho mayor que la sección transversal del sistema medido y debe haber ausencia de campo eléctrico interno a lo largo del eje a través del cual se evalúa. Experimentalmente, se elige que la distancia entre los contactos sea mayor que L_d ^{36,37}.

En este capítulo, se realiza un estudio comparativo de la longitud de difusión de los portadores en monocristales de tamaño micrométrico planos de perovskitas 3D y multidimensionales 2D-3D que contienen bromo en su estructura, en concreto con la composición MAPbBr₃. El objetivo es comparar varias secciones de azimutales y estudiar especialmente su posible dependencia con la distancia del borde exterior. El esquema empleado no cumple con los requisitos de la extracción L_d exponencial única, ya que el contacto es una combinación de un punto de contacto en una superficie plana y el espesor de la muestra de estudio (decenas de μm) supera los valores de L_d reportados en la literatura (para el caso de la extracción multidimensional) por lo que no se puede asumir un esquema de muestra/medición 2D. Sin embargo, el sistema de sonda puntual permite medir la caída de la fotocorriente en varios ángulos azimutales. Dado que las condiciones L_d no se cumplen, se ha elegido un potencial (-1,26 V) para adquirir señales de bajo ruido de muestras con baja eficiencia de fotocorriente, como en el caso de las perovskitas multidimensionales 2D-3D.

5.2 Síntesis y caracterización

5.2.1 Síntesis

Para la preparación de los cristales de perovskita con composición $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ y con composición $(\text{PEA})_2(\text{MA})_9\text{Pb}_{10}\text{Br}_{31}$ ($n = 10$), se empleó el método del anti-disolvente, ya que permite obtener cristales aislados. Este método se basa en el uso de dos disolventes diferentes, uno de los cuales disuelve los precursores y el segundo (en el cual no se disuelven ni los precursores ni la propia perovskita) que satura la atmósfera de vapor.³⁸ En este ambiente saturado, se produce la cristalización, donde al intercambiarse ambos disolventes se obtienen cristales grandes y con pocos defectos.

La Figura 5.1 muestra el procedimiento experimental para la síntesis de ambos tipos cristales (3D y 2D-3D), en cual se deposita la disolución de precursores sobre un sustrato de vidrio recubierto de ITO (óxido de indio-estaño) para posteriormente cristalizar el material mediante el método anti-disolvente.

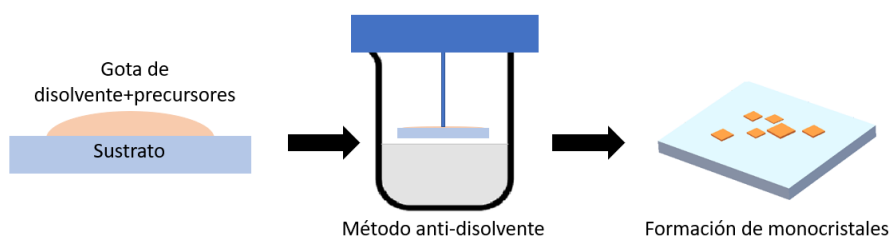


Figura 5.1: Proceso de síntesis de monocristales de perovskita por el método del anti-disolvente.

Se seleccionó el bromuro de fenilamonio como contracción con un $n=10$ para conferir una configuración multidimensional 2D-3D en la estructura final. Como se ha indicado en la introducción general las cadenas alquílicas o, como en este caso, los grupos aromáticos hacen que se formen planos de

octaedros dividiendo el cristal en “capas” y confiriéndole una estructura laminar.

5.2.2. Caracterización

Para determinar e identificar la estructura de los monocristales sintetizados, se empleó la técnica de difracción de rayos X. La Figura 5.2(a), se muestra los patrones de rayos X correspondientes a la estructura 3D de perovskita, exhibiendo picos característicos a 14,77; 29,95 y 45,74 grados, que se asignan a los planos cristalinos (100), (200) y (300), respectivamente³⁹⁻⁴¹. Este patrón de difracción de rayos X de alta intensidad confirma una alta pureza de fase, además indica una orientación preferencial en el plano (001). Para la perovskita 2D-3D (Figura 5.2(b)), se observan picos de difracción adicionales a ángulos más bajos a 5,10; 10,51; 15,93; 21,17; 26,73; 32,26; 37,7 y 42,9 grados, correspondientes a los planos (001), (002), (003), (004), (005), (006), (007) y (008), respectivamente. Estos picos son característicos de la fase 2D dentro de estas estructuras multidimensionales 2D-3D. Además, también se observa un crecimiento preferencial en el plano (001), lo que sugiere que la fase 2D ($(\text{PbBr}_4)^{2-}$) crece predominantemente a lo largo de los planos de las capas orgánicas e inorgánicas⁴²⁻⁴⁵.

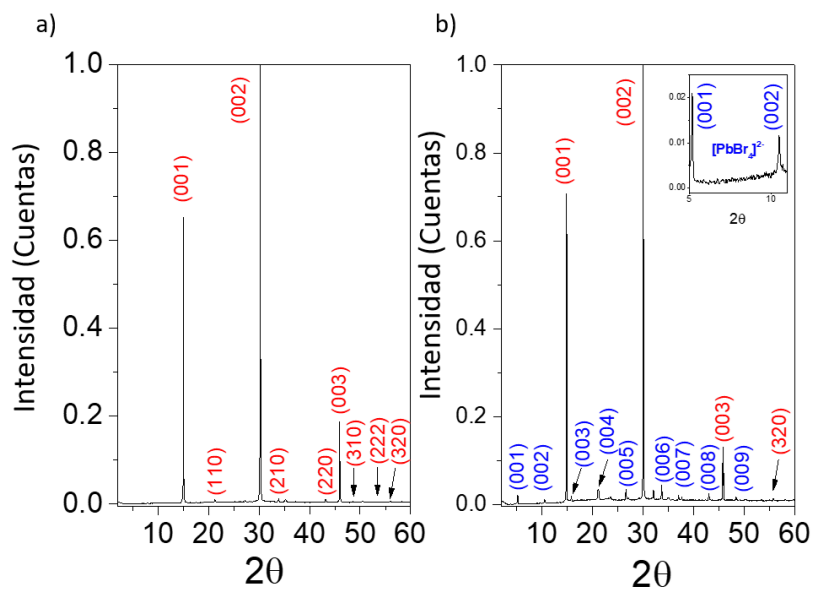


Figura 5.2: Patrones de difracción de rayos X de la estructura 3D (a) y de la estructura 2D-3D (b). Los picos rojos corresponden a la fase 3D y los picos azules a la fase 2D (PbBr_4)²⁻.

Mediante microscopio óptico se evaluó la morfología de los monocristales. En la Figura 5.3(a) se muestra una imagen para los monocristales con composición MAPbBr_3 en la que se observa una forma y un tamaño regular y homogéneo. En la Figura 5.3(b) aparecen los monocristales con composición $(\text{PEA})_2(\text{MA})_9\text{Pb}_{10}\text{Br}_{31}$, los cuales tienen formas y tamaños menos homogéneos.

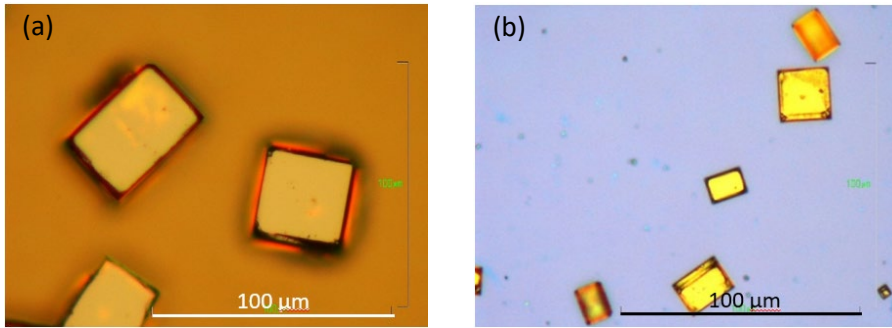


Figura 5.3: (a) Imagen de los monocristales para la composición MAPbBr_3 . (b) Imagen de los monocristales para la composición $(\text{PEA})_2(\text{MA})_9\text{Pb}_{10}\text{Br}_{31}$.

Las muestras también se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (FESEM). En ambos casos se aprecian cristales de forma cúbica y tamaño de unas 50-100 μm . En la Figura 5.4(a), se puede apreciar que los cristales poseen un tamaño más o menos uniforme. En el caso de la estructura 2D-3D (Figura 5.4(b)), se puede observar que los cristales muestran una distribución de tamaño más aleatoria. Esto se puede atribuir al uso del bromuro de fenilamonio, ya que los cationes fenilamonio favorecen la cristalización durante el crecimiento además de ayudar en la orientación del cristal, aunque pueden disminuir la estabilidad frente a temperatura y factores ambientales⁴⁶.

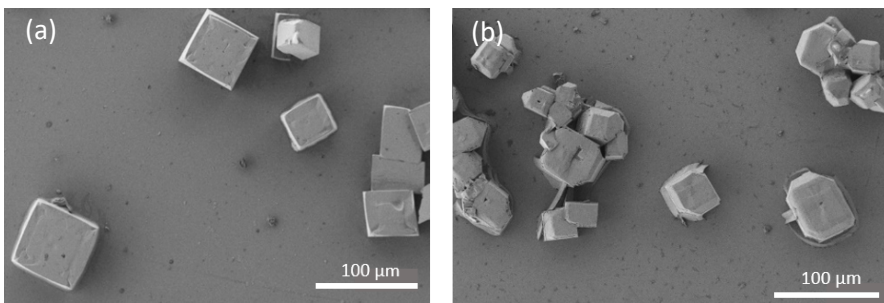


Figura 5.4: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (FESEM) de los cristales de MAPbBr_3 (a) y de los cristales de $(\text{PEA})_2(\text{MA})_9\text{Pb}_{10}\text{Br}_{31}$ (b).

Capítulo 5

Las propiedades ópticas de los dos tipos de estructuras estudiadas se obtuvieron primero midiendo los espectros de reflectancia difusa UV-Vis y la fotoluminiscencia en muestras policristalinas.

La luminiscencia en estado estacionario en películas policristalinas muestra el pico de emisión característico situado a 535 nm para la estructura 3D y 545 nm para las perovskitas 2D-3D (Figura 5.5(a)). Cabe señalar que estas muestras poseen una banda de emisión amplia en comparación con la emisión en monocristales seleccionados, donde los picos son más estrechos y están bien definidos (Figura 5.7(a)). La amplitud de la banda de emisión en películas policristalinas generalmente se atribuye a la dispersión de la luz por las partículas y los defectos en la superficie e interfases⁴⁷. Esta es una de las razones por las que se prefieren los monocristales para el estudio de las propiedades intrínsecas de los materiales. La Figura 5.5(b) muestra el espectro de absorción en reflectancia difusa de las dos estructuras. La banda azul corresponde a la absorción de la estructura 3D, donde se muestra una banda de absorción en la región UV y parte del visible. La respuesta es muy similar para la perovskita 2D-3D, sin embargo analizando con detalle la absorción (Figura 5.5(b) insertada) la perovskita 2D-3D presenta una banda prohibida ligeramente superior a la 3D (ver Figura 5.8).

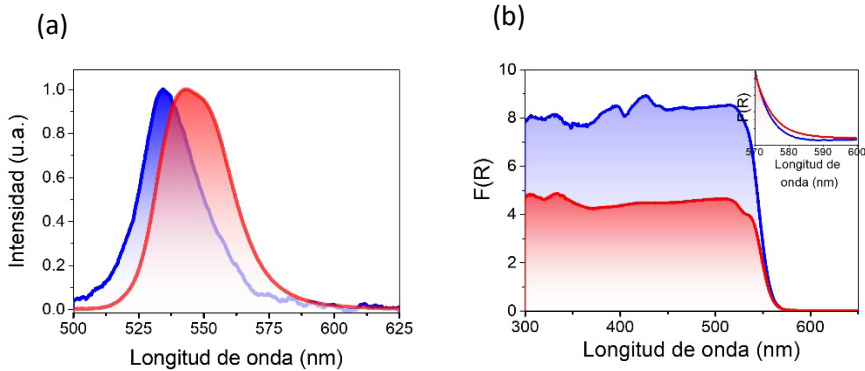


Figura 5.5: (a) Espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL) de muestras policristalinas 3D (línea azul) y 2D-3D (línea roja), (b) Espectros de absorción UV-Vis de reflectancia difusa (representados en la función de Kubelka-Munk de la reflectancia). (b) F(R) de: 3D (línea roja) y perovskita mixta 2D-3D (línea azul), el recuadro muestra una ampliación del borde de absorción de ambas muestras.

Además, los perfiles temporales comparativos de la relajación de fluorescencia para monocristales de perovskita 3D y 2D-3D (Figura 5.6) nos permiten estudiar cambios en la vida útil de los portadores de estas perovskitas, lo que da como resultado valores de 9,70 ns para 3D y 18,39 ns para perovskita 2D-3D, respectivamente. La vida útil de fluorescencia más larga observada en la perovskita 2D-3D, se puede atribuir a la reducción de la recombinación no radiativa debido al efecto de pasivación de defectos del catión PEA que está de acuerdo con lo esperado en literatura^{48,49}. No obstante, y probablemente debido a la movilidad limitada de los portadores en una estructura estratificada apantallada, el tiempo de vida útil más largo obtenido de las perovskitas 2D-3D no conduce a una mayor extracción efectiva de portadores en comparación con las perovskitas 3D.

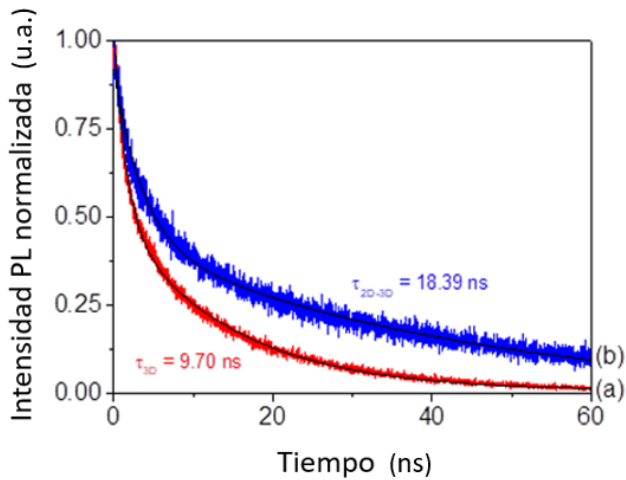


Figura 5.6: Perfil temporal de la desaparición de la PL de monocristales de perovskitas multidimensionales 3D (a) y 2D-3D (b) medidas a 545 y 535 nm respectivamente.

También se obtuvieron los espectros de transmisión de los monocristales (Figura 5.7(b)). La transición brusca de valores de transmitancia bajos a altos corresponde a la banda prohibida y coincide con las medidas de reflectancia difusa (Figura 5.5(b)). Las oscilaciones espectrales en la zona transparente del espectro se producen mediante resonancias ópticas del tipo Fabry-Pérot que se producen entre caras de cristal opuestas en la dirección de medición. Este comportamiento, ya ha sido reportado en perovskitas híbridas⁵⁰. En el grupo de investigación se logró desarrollar un modelo capaz de determinar propiedades ópticas, tales como el índice de refracción y la constante dieléctrica en función del tamaño del cristal, PL y la transmisión⁵¹⁻⁵³. Según este modelo, uno de los principales factores que influyen en la amplitud y periodicidad de las oscilaciones asociadas con las resonancias ópticas es el espesor del cristal. De este modo, el cristal 3D, presenta un espesor (medido por medios de perfilometría óptica) de 4 μm , dando lugar a oscilaciones con una periodicidad mucho mayor que las del cristal 2D-3D, que muestra un espesor de 13 μm . Las desviaciones en el índice de refracción entre ambos cristales también podrían influir en este fenómeno, pero se consideran

insignificantes en comparación con el efecto del espesor. En cualquier caso, la aparición de oscilaciones es indicador de la buena calidad de los cristales.

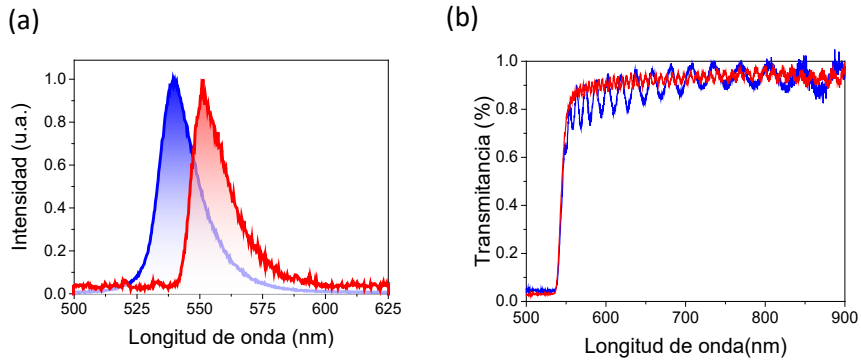


Figura 5.7: (a) Emisión PL de monocristales medida con el SCPM y (b) Espectro de transmitancia de los monocristales de: 3D (línea azul) y perovskita mixta 2D-3D (línea roja). Los cristales poseen un espesor de 4 y 13 micrómetros respectivamente.

La banda prohibida óptica se calculó en 2,18 y 2,22 eV para 3D y 2D-3D respectivamente (Figura 5.8) a través de sus gráficas Tauc correspondientes, lo que se ajusta con los valores indicados anteriormente. Cabe señalar que la banda prohibida de la perovskita 2D-3D presenta un ligero cambio en su valor de energía debido a los efectos de confinamiento cuántico dieléctrico correspondientes a la fase 2D⁵⁴.

Capítulo 5

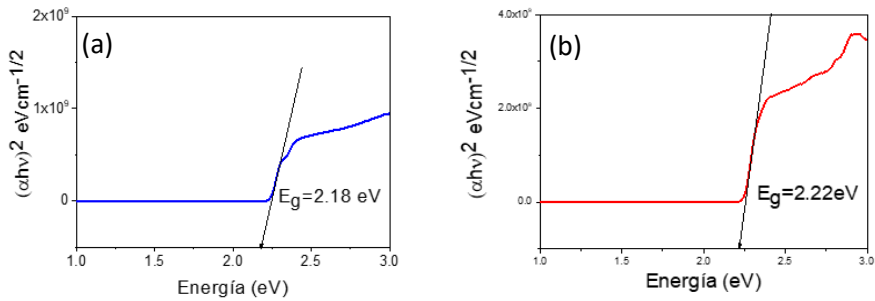
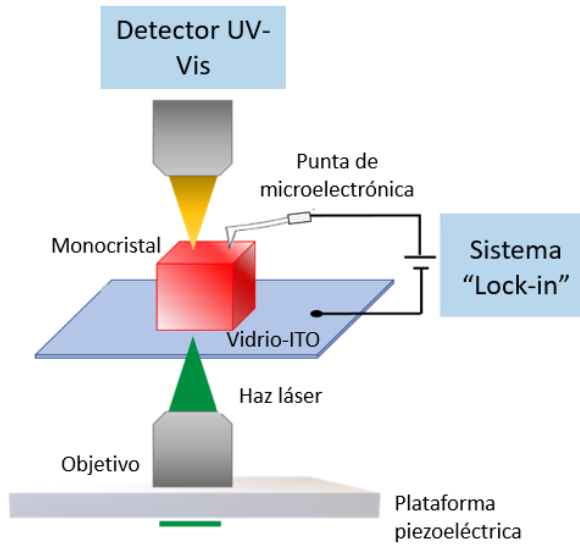


Figura 5.8: Gráfica de Tauc de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. energía fotónica ($h\nu$) para la perovskita 3D (a) y 2D-3D (b).

5.3. Resultados y discusión

Para este estudio, tanto el montaje experimental como la localización de la muestra se han dispuesto de la misma manera que en el capítulo anterior. Con el propósito de estudiar la fotorrespuesta de las perovskitas 3D y 2D-3D, se colocó un cristal que se había seleccionado previamente sobre un sustrato de vidrio recubierto de ITO que funciona como electrodo de contacto posterior (Esquema 5.1). A continuación, se colocó una sonda puntual (la punta de microelectrónica) sobre el cristal de perovskita. La luz de un láser de $\lambda = 405$ nm y una potencia de $350 \mu\text{W}$ se enfocó sobre la muestra a través del objetivo de microscopio que montado en el sistema piezoeléctrico.



Esquema 5.1: Disposición de la muestra y el contacto eléctrico en el sistema de medida.

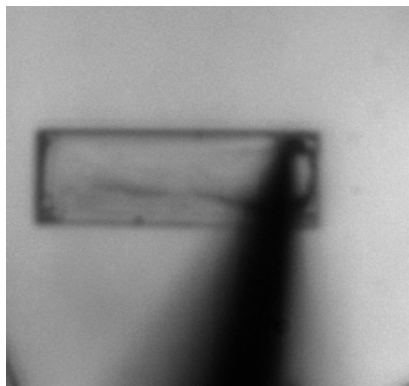
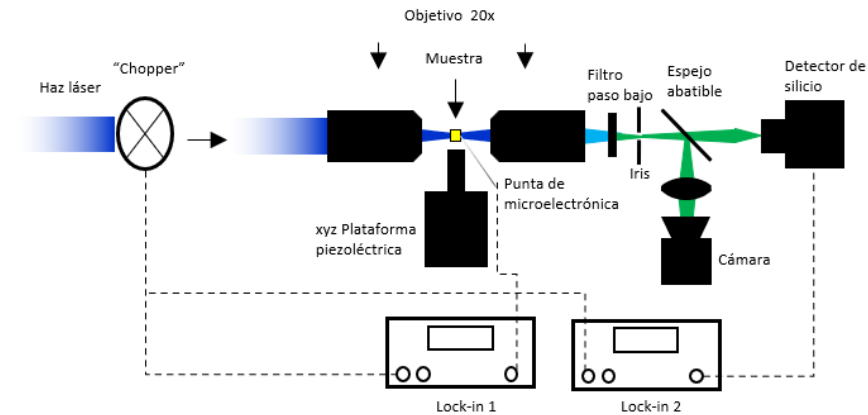


Figura 5.9: Imagen de microscopía óptica que muestra un monocristal sobre un sustrato conductor, mostrando la punta de microelectrónica en contacto con la superficie del monocristal.

El Esquema 5.2 muestra el sistema empleado, donde se realizan todos los experimentos. La respuesta de la fotocorriente se registró variando la

Capítulo 5

posición del objetivo con la ayuda del sistema piezoeléctrico. Al mismo tiempo, se adquirió la señal de fotoluminiscencia para verificar la condición de estabilidad del cristal. Con el objetivo de limitar la degradación de la muestra y minimizar las posibles fluctuaciones en la respuesta, el tiempo de escaneo se minimizó ajustando el control de posición del sistema piezoeléctrico en el modo de bucle abierto.



Esquema 5.2: Representación esquemática del montaje empleado para medir mapas de luminiscencia y fotocorriente.

La Figura 5.10 muestra los mapas de fotoluminiscencia (PL) y fotocorriente (SC) para un cristal con 2D-3D (imágenes (a) y (b)) y para un cristal 3D (imágenes (c) y (d)) respectivamente.

Los bordes de la muestra (gráficos (e) y (f)) fueron extraídos directamente de los barridos de imágenes. Para ello, se ajustó el conjunto de puntos extraídos a una geometría de cuadrilátero. Estos puntos fueron extraídos evaluando la derivada de las señales del mapa. Para este propósito, utilizamos los mapas con bordes de muestra mejor definidos, es decir, los cristales mapeados en las imágenes (a) y (d) para los cristales 2D-3D y 3D respectivamente. Los gráficos (g) y (h) muestran los perfiles de fotocorriente extraídos de los mapas de fotocorriente a través de diferentes direcciones indicadas por las líneas de color en los paneles (e) y (f) respectivamente. Los datos abarcan

desde distancias cortas de punta a borde (DCPB) hasta distancias largas de punta a borde (DLPB) y revelan diferencias notables entre las curvas de perfil. Teniendo en cuenta que la L_d representa la distancia desde el electrodo colector hasta donde la intensidad disminuye en un factor de $e^{-1} \approx 0,368$ del valor máximo, se evalúa la intersección de e^{-1} con todos los perfiles extraídos (gráficos (g) y (h)). Los valores resultantes se han trazado en el gráfico (i) y representan una disminución de fotocorriente de tipo efectivo (DFE) porque incluyen la influencia de varios factores, como la proximidad al borde de muestra, la presencia de defectos y además, la distancia al electrodo colector.

De hecho, los valores de DFE en el panel (i) se han representado frente a la distancia desde la punta de recolección hasta el borde de la muestra en la dirección del perfil de disminución de corriente correspondiente. Esto permite establecer una evaluación comparativa.

En general, la tendencia de la DFE es aumentar al aumentar la distancia al borde, donde las pérdidas por recombinación son más grandes. Esta tendencia parece estar influenciada por el resto de los bordes circundantes, que definen la geometría de la muestra en sí, porque la tendencia creciente de DFE se aplana a distancias cortas tanto para los cristales 2D-3D como para los 3D (puntos de rosa a azul claro) y en una distancia intermedia para el cristal 3D (puntos amarillos), y se potencia a distancias intermedias y largas para el cristal 2D-3 y 3D respectivamente.

En la muestra 3D, bajo condiciones SPED, emerge una protuberancia que crea una región casi plana, lo que resulta en un impulso gigante. Este efecto muestra una gran diferencia entre las muestras que remarcan el escenario de todos los paneles, donde el DLPB del 3D es mayor que el del 2D-3D multidimensional como se esperaba. Esto puede confirmar la suposición de una menor eficiencia de recolección de fotones del 2D-3D en contraste con sus contrapartes 3D, atribuida a la presencia de detección entre capas y una mayor energía de unión de excitones.

Capítulo 5

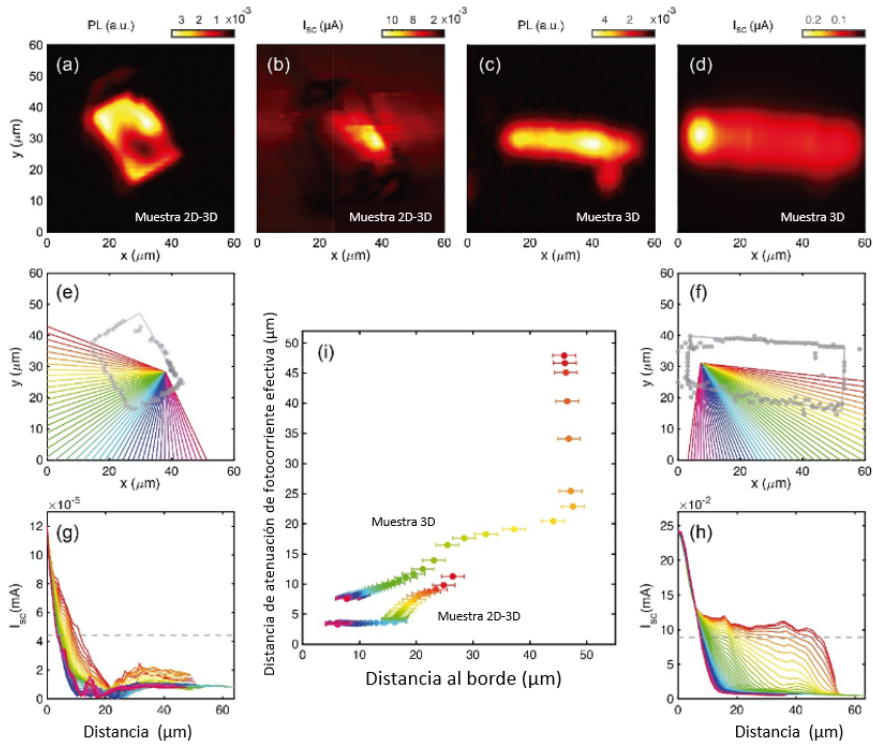


Figura 5.10: Imágenes de microscopía de barrido de fotocorriente y análisis de perfiles. (a) Imágenes PL y (b) I_{sc} de una muestra multidimensional 2D-3D. (c) Imágenes PL y (d) I_{sc} de una muestra 3D. (e, f) Extracción de bordes y (g, h) secciones de fotocorriente de las muestras 2D-3D y 3D, respectivamente. (i) Longitud de fotocorriente similar a efectiva extraída de las líneas discontinuas (e^{-1}) de (g, h). Los diferentes colores corresponden a los datos (g-i) extraídos de diferentes cortes angulares (e, f).

Con el fin de extraer datos más precisos de las mediciones de fotocorriente y respaldar el análisis anterior, se ajustaron dos perfiles ISC correspondientes a distancias de punta a borde cortas (DCPB) y largas (DLPB) en modelos fenomenológicos para ambos tipos de cristales. Corresponden a los puntos rosas y rojos en la Figura 5.11(i) con distancias al borde de 6,02 y 26,42 μm para el caso 2D-3D (curvas rojas en la Figura 5.11(a) y (b) respectivamente), y 7,78 y 46,02 μm para el caso 3D caso (curvas rojas en la Figura 5.11(c) y (d) respectivamente).

El modelo de ajuste de la muestra 2D-3D consta de una sola función exponencial en forma de $J \propto e^{\frac{-x}{D}}$ donde D es un parámetro de ajuste de disminución. Las curvas ajustadas (Figura 5.11) concuerdan bien con los valores experimentales, excepto por los valores de ISC muy bajos que se ignoraron (líneas rojas discontinuas), donde la señal oscila por algunos factores sin importancia. Los resultados muestran que el factor L_d es claramente más alto, de hecho, duplica su magnitud, para el perfil DLPB ($10,71 \pm 0,08 \mu\text{m}$) que para el DCPB ($4,08 \pm 0,042 \mu\text{m}$) como se esperaba debido a la gran diferencia en la distancia del borde a la punta.

Por otro lado, se requerían modelos más complejos con parámetros adicionales en el caso de la estructura 3D (Figura 5.11(c) y (d)) porque las curvas experimentales (líneas rojas) muestran perfiles más complejos. En primer lugar, tanto la DCPB como la DLPB presentan un pico suave a distancia cero para lo cual se utilizó una función gaussiana simple que se extiende desde el origen ($0 \mu\text{m}$) hasta su mitad de ancho. En segundo lugar, se agregó una función exponencial que explica la rápida disminución de la ISC $J \propto e^{\frac{-x}{D_1}}$. En tercer lugar, se sumó una pequeña compensación al perfil DCPB (Figura 5.11 (c)), mientras que se consideró una segunda caída exponencial larga $J \propto e^{\frac{-x}{D_2}}$ para el perfil DLPB (Figura 5.11 (d)). Estrictamente hablando, una disminución tan grande debería estar presente en todos los perfiles del cristal 3D, sin embargo, esto no es así debido al hecho de que está oculta cuando los bordes de la muestra están cerca de la sonda de recolección porque los bordes pueden desactivar los portadores de carga. Finalmente, se añadió otra curva semi-gaussiana que da cuenta del borde de la muestra para el perfil DLPB.

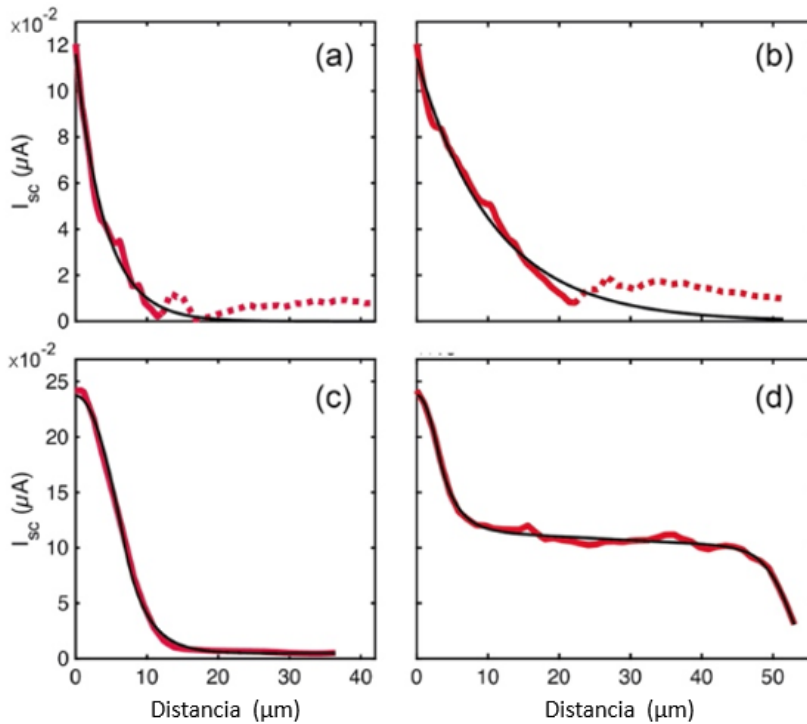


Figura 5.11: Modelo ajustado a perfiles de fotocorriente experimentales. (a, b) Perfiles experimentales (curvas rojas) y ajustados (curvas negras) para la muestra 2D-3D correspondiente a una distancia corta (DCPB) y larga (DLPB) a la punta de recolección, respectivamente. Las secciones discontinuas indican puntos experimentales que no se tuvieron en cuenta durante el proceso de ajuste. (c, d) De igual manera que (a, b) pero para la muestra 3D.

Con todo esto, se determina que el pico gaussiano en el origen está asociado con el contacto eléctrico de la punta con la superficie del cristal. Los ajustes dieron valores para el ancho medio gaussiano de $6,55 \pm 0,41 \mu\text{m}$ y $2,92 \pm 0,53 \mu\text{m}$ para los perfiles DCPB y DLPB, respectivamente. Esta pequeña diferencia es debida a que las propiedades del contacto eléctrico pueden variar, en principio, con varios factores como la presión y la inclinación de la punta y aunque la posición del contacto se puede controlar a nivel micrométrico, existen efectos relacionados que no se pueden evitar. De hecho, el pico en el origen no está presente para el cristal 2D-3D porque es más frágil que la

perovskita 3D^{55,56} y se utilizó menos presión durante el experimentos para preservar su estabilidad mecánica.

Las caídas exponenciales rápidas produjeron valores D_1 bastante similares para los perfiles DCPB y DLPB ($3,06 \pm 0,03 \mu\text{m}$ y $2,35 \pm 0,05 \mu\text{m}$ respectivamente), mientras que la caída exponencial lenta para DLPB dio un valor D_2 de $328,88 \pm 13,73 \mu\text{m}$. Una segunda posición central gaussiana se ajustó a $48,89 \mu\text{m} \pm 0,53$ que es bastante similar a la distancia del borde: $46,02 \mu\text{m}$.

Con respecto a la D_1 , en la proximidad de los contactos de fuente y drenaje, la corriente podría aumentar porque los electrones y huecos fotogenerados muestran la misma probabilidad de llegar a los contactos⁵⁷. Por otro lado, el gran valor D_2 podría ser la huella digital de la recolección de fotocorriente de mayor eficiencia de la perovskita 3D con respecto a la 2D-3D. Aunque los valores extraídos de las longitudes de recombinación no pueden ser directamente comparables con las longitudes de difusión reportadas en la literatura debido a las condiciones experimentales y de muestra en nuestro esquema, la relación entre los valores de D_1 y D_2 exhibe diferencias significativas, con el caso de perovskita 3D mostrando claramente un valor mayor, como se esperaba.

5.4. Conclusiones

En este capítulo se ha analizado el comportamiento de la fotocorriente y los fotoportadores para las estructuras de perovskita 3D y 2D-3D. Se han sintetizado ambas estructuras por el método del anti-disolvente y se han obtenido en forma monocristalina. A través de la caracterización de sus propiedades ópticas, como la absorción y la emisión, se han determinado pequeñas diferencias propias de muestras policristalinas (capas delgadas) y muestras monocristalinas para ambas composiciones. A través de las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido se determinaron también los patrones de difracción y la morfología de ambas estructuras. Finalmente, gracias a los experimentos realizados mediante la técnica de microscopía de fotocorriente confocal de barrido, se ha determinado que la estructura de perovskita 3D, presenta distancias de difusión de portadores más largas, aunque la disminución de corriente en el borde de muestra es más pronunciada. En cambio, para las estructuras de perovskitas con estructura 2D-3D las distancias de difusión son más cortas, sin embargo, la disminución de corriente no es tan acusada como en el caso 3D.

5.5. Bibliografía

1. Kim, J. S. *et al.* Ultra-bright, efficient and stable perovskite light-emitting diodes. *Nature* **611**, 688–694 (2022).
2. Wang, H. *et al.* A Review of Perovskite-Based Photodetectors and Their Applications. *Nanomaterials* **12**, 4390 (2022).
3. Zhang, Q., Shang, Q., Su, R., Do, T. T. H. & Xiong, Q. Halide Perovskite Semiconductor Lasers: Materials, Cavity Design, and Low Threshold. *Nano Lett* **21**, 1903–1914 (2021).
4. Casanova-Cháfer, J., García-Aboal, R., Atienzar, P. & Llobet, E. Gas Sensing Properties of Perovskite Decorated Graphene at Room Temperature. *Sensors* **19**, 4563 (2019).
5. Jeong, B., Veith, L., Smolders, T. J. A. M., Wolf, M. J. & Asadi, K. Room-Temperature Halide Perovskite Field-Effect Transistors by Ion Transport Mitigation. *Advanced Materials* **33**, 2100486 (2021).
6. Bati, A. S. R. *et al.* Next-generation applications for integrated perovskite solar cells. *Commun Mater* **4**, 2 (2023).
7. Kieslich, G., Sun, S. & Cheetham, A. K. An extended Tolerance Factor approach for organic–inorganic perovskites. *Chem Sci* **6**, 3430–3433 (2015).
8. Liu, Y. *et al.* Giant Polarization Sensitivity *via* the Anomalous Photovoltaic Effect in a Two-Dimensional Perovskite Ferroelectric. *J Am Chem Soc* **145**, 16193–16199 (2023).
9. Shrestha, S. *et al.* Long carrier diffusion length in two-dimensional lead halide perovskite single crystals. *Chem* **8**, 1107–1120 (2022).
10. Blancon, J.-C. *et al.* Scaling law for excitons in 2D perovskite quantum wells. *Nat Commun* **9**, 2254 (2018).
11. Han, S. *et al.* Visible-Photoactive Perovskite Ferroelectric-Driven Self-Powered Gas Detection. *J Am Chem Soc* **145**, 12853–12860 (2023).

12. Pham, P. V. *et al.* 2D Heterostructures for Ubiquitous Electronics and Optoelectronics: Principles, Opportunities, and Challenges. *Chem Rev* **122**, 6514–6613 (2022).
13. Kim, E.-B. *et al.* Improving the performance of 2D perovskite solar cells by carrier trappings and minifying the grain boundaries. *Nano Energy* **102**, 107673 (2022).
14. Mao, L., Stoumpos, C. C. & Kanatzidis, M. G. Two-Dimensional Hybrid Halide Perovskites: Principles and Promises. *J Am Chem Soc* **141**, 1171–1190 (2019).
15. Tsai, H. *et al.* High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells. *Nature* **536**, 312–316 (2016).
16. Kagan, C. R., Mitzi, D. B. & Dimitrakopoulos, C. D. Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors. *Science (1979)* **286**, 945–947 (1999).
17. Adhyaksa, G. W. P. *et al.* Carrier Diffusion Lengths in Hybrid Perovskites: Processing, Composition, Aging, and Surface Passivation Effects. *Chemistry of Materials* **28**, 5259–5263 (2016).
18. Turedi, B. *et al.* Single-Crystal Perovskite Solar Cells Exhibit Close to Half A Millimeter Electron-Diffusion Length. *Advanced Materials* **34**, 2202390 (2022).
19. Tian, W., Zhao, C., Leng, J., Cui, R. & Jin, S. Visualizing Carrier Diffusion in Individual Single-Crystal Organolead Halide Perovskite Nanowires and Nanoplates. *J Am Chem Soc* **137**, 12458–12461 (2015).
20. Zhidkov, I. S. *et al.* The Photochemical Stability of Pbl₂ and PbBr₂: Optical and XPS and DFT Studies. *Coatings* **13**, 784 (2023).
21. Shrestha, S. *et al.* Long carrier diffusion length in two-dimensional lead halide perovskite single crystals. *Chem* **8**, 1107–1120 (2022).
22. Guo, Z. *et al.* Long-range hot-carrier transport in hybrid perovskites visualized by ultrafast microscopy. *Science (1979)* **356**, 59–62 (2017).
23. Yang, Y. *et al.* Observation of a hot-phonon bottleneck in lead-iodide perovskites. *Nat Photonics* **10**, 53–59 (2016).

24. D’Innocenzo, V. *et al.* Excitons versus free charges in organo-lead trihalide perovskites. *Nat Commun* **5**, (2014).
25. Lang, D. V. & Henry, C. H. Scanning photocurrent microscopy: A new technique to study inhomogeneously distributed recombination centers in semiconductors. *Solid State Electron* **21**, 1519–1524 (1978).
26. Allen, J. E., Hemesath, E. R. & Lauhon, L. J. Scanning Photocurrent Microscopy Analysis of Si Nanowire Field-Effect Transistors Fabricated by Surface Etching of the Channel. *Nano Lett* **9**, 1903–1908 (2009).
27. Otto, T. *et al.* Gate-Dependent Carrier Diffusion Length in Lead Selenide Quantum Dot Field-Effect Transistors. *Nano Lett* **13**, 3463–3469 (2013).
28. Lombardo, C. J., Glaz, M. S., Ooi, Z.-E., Vanden Bout, D. A. & Dodabalapur, A. Scanning photocurrent microscopy of lateral organic bulk heterojunctions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 13199 (2012).
29. Segura-Sanchis, E. *et al.* Octahedral Molybdenum Cluster-Based Single Crystals as Fabry–Pérot Microresonators. *Cryst Growth Des* **22**, 60–65 (2022).
30. Rodríguez, I. *et al.* Groove-assisted solution growth of lead bromide perovskite aligned nanowires: a simple method towards photoluminescent materials with guiding light properties. *Mater Chem Front* **3**, 1754–1760 (2019).
31. García-Aboal, R., García, H., Remiro-Buenamañana, S. & Atienzar, P. Expanding the photoresponse of multidimensional hybrid lead bromide perovskites into the visible region by incorporation of subphthalocyanine. *Dalton Transactions* **50**, 6100–6108 (2021).
32. Lou, Y. *et al.* Perovskite single crystals: Dimensional control, optoelectronic properties, and applications. *Materials Today* **62**, 225–250 (2023).
33. Rong, S.-S., Faheem, M. B. & Li, Y.-B. Perovskite single crystals: Synthesis, properties, and applications. *Journal of Electronic Science and Technology* **19**, 100081 (2021).

Capítulo 5

34. Ganesh, N. *et al.* Impact of trap filling on carrier diffusion in MAPbBr₃ single crystals. *Phys Rev Mater* **4**, 084602 (2020).
35. Zhang, F., Yang, B., Li, Y., Deng, W. & He, R. Extra long electron–hole diffusion lengths in CH₃NH₃PbI_{3–x}Cl_x perovskite single crystals. *J Mater Chem C Mater* **5**, 8431–8435 (2017).
36. Fu, D. *et al.* Electrothermal Dynamics of Semiconductor Nanowires under Local Carrier Modulation. *Nano Lett* **11**, 3809–3815 (2011).
37. Xiao, R. *et al.* Photocurrent Mapping in Single-Crystal Methylammonium Lead Iodide Perovskite Nanostructures. *Nano Lett* **16**, 7710–7717 (2016).
38. Shi, D. *et al.* Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science* (1979) **347**, 519–522 (2015).
39. Tisdale, J. T. *et al.* Precursor purity effects on solution-based growth of MAPbBr₃ single crystals towards efficient radiation sensing. *CrystEngComm* **20**, 7818–7825 (2018).
40. Rodriguez, I. *et al.* Groove-assisted solution growth of lead bromide perovskite aligned nanowires: a simple method towards photoluminescent materials with guiding light properties. *Mater Chem Front* **3**, 1754–1760 (2019).
41. Shen, H., Nan, R., Jian, Z. & Li, X. Defect step controlled growth of perovskite MAPbBr₃ single crystal. *J Mater Sci* **54**, 11596–11603 (2019).
42. Di, J. *et al.* Low Trap Density Para-F Substituted 2D PEA₂PbX₄ (X = Cl, Br, I) Single Crystals with Tunable Optoelectrical Properties and High Sensitive X-Ray Detector Performance. *Research* **2022**, (2022).
43. Dhanabalan, B. *et al.* Directional Anisotropy of the Vibrational Modes in 2D-Layered Perovskites. *ACS Nano* **14**, 4689–4697 (2020).
44. Tien, C.-H. *et al.* Two-Dimensional (PEA)₂PbBr₄ Perovskites Sensors for Highly Sensitive Ethanol Vapor Detection. *Sensors* **22**, 8155 (2022).

45. Cohen, B.-E., Wierzbowska, M. & Etgar, L. High Efficiency and High Open Circuit Voltage in Quasi 2D Perovskite Based Solar Cells. *Adv Funct Mater* **27**, 1604733 (2017).
46. Lee, D.-G. *et al.* Improving inorganic perovskite photovoltaic performance via organic cation addition for efficient solar energy utilization. *Energy* **257**, 124640 (2022).
47. García-Aboal, R., García, H., Remiro-Buenamañana, S. & Atienzar, P. Expanding the photoresponse of multidimensional hybrid lead bromide perovskites into the visible region by incorporation of subphthalocyanine. *Dalton Transactions* **50**, 6100–6108 (2021).
48. Li, S. *et al.* *In situ* growth of a 2D/3D mixed perovskite interface layer by seed-mediated and solvent-assisted Ostwald ripening for stable and efficient photovoltaics. *J Mater Chem C Mater* **8**, 2425–2435 (2020).
49. Yoo, H.-S. & Park, N.-G. Post-treatment of perovskite film with phenylalkylammonium iodide for hysteresis-less perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **179**, 57–65 (2018).
50. Zhang, Y. *et al.* Photonics and optoelectronics using nano-structured hybrid perovskite media and their optical cavities. *Phys Rep* **795**, 1–51 (2019).
51. Ramiro-Manzano, F. *et al.* Optical properties of organic/inorganic perovskite microcrystals through the characterization of Fabry–Pérot resonances. *Dalton Transactions* **49**, 12798–12804 (2020).
52. Segura-Sanchis, E. *et al.* Octahedral Molybdenum Cluster-Based Single Crystals as Fabry–Pérot Microresonators. *Cryst Growth Des* **22**, 60–65 (2022).
53. García-Aboal, R. *et al.* Single Crystal Growth of Hybrid Lead Bromide Perovskites Using a Spin-Coating Method. *ACS Omega* **3**, 5229–5236 (2018).
54. Jiang, Y. *et al.* Reduced-Dimensional α -CsPbX₃ Perovskites for Efficient and Stable Photovoltaics. *Joule* **2**, 1356–1368 (2018).

Capítulo 5

55. Kim, D., Vasileiadou, E. S., Spanopoulos, I., Kanatzidis, M. G. & Tu, Q. In-Plane Mechanical Properties of Two-Dimensional Hybrid Organic–Inorganic Perovskite Nanosheets: Structure–Property Relationships. *ACS Appl Mater Interfaces* **13**, 31642–31649 (2021).
56. Rathore, S., Leong, W. L. & Singh, A. Mechanical properties estimation of 2D–3D mixed organic-inorganic perovskites based on methylammonium and phenylethyl-ammonium system using a combined experimental and first-principles approach. *J Alloys Compd* **936**, 168328 (2023).
57. Xiao, R. *et al.* Photocurrent Mapping in Single-Crystal Methylammonium Lead Iodide Perovskite Nanostructures. *Nano Lett* **16**, 7710–7717 (2016)

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

6. Conclusiones

Los materiales híbridos han generado un gran interés en el campo de la ciencia de los materiales por sus extraordinarias propiedades. En concreto, los materiales con aplicaciones ópticas y electrónicas se sitúan como alternativas eficientes a los materiales empleados en la actualidad en el campo de la generación energética y la optoelectrónica.

En esta tesis, y a través de los diferentes capítulos, se ha profundizado en las propiedades ópticas y eléctricas que poseen los clústeres octaédricos de molibdeno y las perovskitas híbridas halogenadas. Además, de estudiar estos materiales por su naturaleza híbrida, se han estudiado a nivel monocristalino, ya que de esta manera se obtienen resultados de carácter fundamental, minimizando posibles efectos de bordes de grano y polidispersión, propios de muestras policristalinas.

En particular, las conclusiones que se han extraído de cada capítulo son:

- El estudio de monocristales de clústeres octaédricos de molibdeno con composición $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ha proporcionado información sobre su respuesta como cavidad óptica. Gracias a las técnicas de caracterización empleadas, se determinó su estructura, morfología y propiedades fotoluminiscentes. Una vez realizados los experimentos ópticos de transmitancia y fotoluminiscencia, los CM mostraron resonancias en el rango del VIS-NIR. Los ajustes de las resonancias junto con las medidas de espesor del monocristal determinaron la dispersión de las magnitudes real y compleja del índice de refracción. Por tanto, se ha demostrado que los monocristales de clústeres octaédricos de molibdeno funcionan como cavidades ópticas Fabry-Pérot.
- En el Capítulo 4, se han comparado las propiedades optoelectrónicas de monocristales con dos composiciones diferentes con la misma estructura cristalina. Los monocristales estudiados han sido

$(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8^{\text{i}}(\text{OH})_6^{\text{a}}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y $\{[\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{\text{i}}](\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^{\text{a}}\}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, y en ambos casos se ha llevado a cabo el estudio de sus propiedades fotoluminiscentes y de conductividad eléctrica. Se ha determinado que, aunque los dos materiales emitan en el rango del rojo (visible), la composición afecta a la longitud de onda de emisión, desplazándose a longitudes más largas en el caso de la estructura clorada. Además, la emisión de cada cristal posee una dependencia de su tamaño y morfología. Se ha empleado un líquido iónico (BMIMBF_4), para obtener los espectros de fotorrespuesta para ambos tipos de monocristal. Se ha determinado que los más conductivos eléctricamente son los de $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8^{\text{i}}(\text{OH})_6^{\text{a}}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, demostrando que el haluro tiene un papel importante en la conductividad del material. Los ciclos de encendido y apagado confirman su estabilidad a la excitación y además presentan una respuesta rápida. También se obtuvo un barrido de fotocorriente bidimensional de donde se extrajeron los perfiles de relajación de fotoportadores, donde se mostró a nivel fundamental, sus propiedades para uso en dispositivos optoelectrónicos.

- En el Capítulo 5, se han comparado las propiedades de transporte de cargas entre monocristales de perovskitas 3D y multidimensionales, con composición MAPbBr_3 , y $\text{PEA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ respectivamente. Es decir, son la misma composición, pero con estructuras alteradas por el ligando orgánico feniletilamino (PEA), que le confiere un carácter laminar. Ambos materiales han sido sintetizados mediante el método anti-disolvente para obtener fases monocristalinas. Se han empleado técnicas de caracterización para determinar sus propiedades ópticas de absorción y emisión, y se han observado pequeñas diferencias propias de muestras policristalinas y muestras monocristalinas para ambas composiciones. A través de las técnicas de caracterización empleadas, se ha determinado la morfología de ambas estructuras. Finalmente, mediante los experimentos

realizados a través de la técnica de microscopía de fotocorriente confocal de barrido, se ha determinado que la estructura de perovskita 3D presenta distancias de atenuación de portadores más largas con respecto de la estructura 2D-3D.

Los estudios y resultados presentados a lo largo de esta tesis constituyen un avance en el conocimiento del funcionamiento de estos materiales concretos, ya que poseen características potenciales para ser utilizados en el campo de las energías renovables, ya sea en dispositivos ópticos de emisión de luz y sensores o en dispositivos fotovoltaicos y de generación de energía.

CAPÍTULO 7

EXPERIMENTAL

7. Experimental

7.1. Síntesis de monocristales de $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8^i(\text{OH})^a_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Para la preparación de monocristales pequeños del compuesto clúster $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8^i(\text{OH})^a_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, se siguió el siguiente procedimiento:

Se preparó una solución acuosa de 5 mg de $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8^i\text{F}^a_6]$ con 3,75 mL de agua bidestilada (Mili-Q) al 5% v/v de TEA (trietilamina) comercialmente disponible. En un matraz de fondo redondo, el precursor se dispersó en agua (0,5 ml) añadiendo lentamente TEA (0,19 ml) y agua (3 ml) con agitación magnética continua a temperatura ambiente. Se conectó un borboteador al matraz y la suspensión amarilla resultante se calentó a 75 °C con agitación magnética continua (500 rpm) durante 1 h. Durante la reacción, la mezcla se convirtió en una disolución color amarillo que se volvió ligeramente más oscura con el tiempo. La disolución caliente resultante se filtró con un microfiltro de 45 μm y el filtrado se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente en un vial de 10 ml sellado con Parafilm perforado. Se obtuvieron pequeños cristales en el fondo del matraz y flotando sobre la superficie acuosa. El tamaño de los cristales aumentó con el tiempo de cristalización, que finalizó cuando la solución fue transparente (aproximadamente 72 h). Los cristales obtenidos fueron de pequeño tamaño, de 5 μm aproximadamente para el lado más largo del cristal. Se siguió un procedimiento similar para la preparación de cristales más grandes (> 30 μm para el lado más largo del cristal), con la diferencia en la cantidad del precursor de clúster (10 mg) y el volumen utilizado de TEA/agua al 5% v/v (7,5 ml). Se lavaron los monocristales de $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8^i(\text{OH})^a_6]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ con agua bidestilada (Mili-Q) y se mantuvieron en este disolvente.

7.2. Síntesis de monocristales de $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\{\text{OH}\}^a_4\{\text{H}_2\text{O}\}^a_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

La preparación de cristales $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\{\text{OH}\}^a_4\{\text{H}_2\text{O}\}^a_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ se realizó por hidrólisis de $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}^a_6]^{2-}$. Se pesaron 20 mg de precursor y se dispersaron en agua (6 mL) en un vaso de precipitados a temperatura ambiente y con agitación continua. Se añadió lentamente NH_4OH para aumentar el pH de entre 2-3,5 a 10-11,5. Se obtuvo una disolución amarilla transparente y luego se cubrió el matraz con un vaso de precipitados invertido y se dejó cristalizar lentamente a temperatura ambiente. Después de un período de 4 días, la disolución se volvió transparente y el precipitado cristalino resultante se lavó tres veces con agua, por decantación sucesiva. Las extracciones líquidas se filtraron con microfiltros de nailon con un tamaño de poro de 0,45 μm y se mantuvieron los monocristales obtenidos en agua bidestilada (MilliQ). Mediante este procedimiento, se obtuvieron cristales de hasta 80 μm de espesor.

7.3. Síntesis de perovskita 3D y 2D-3D

Para la obtención de perovskita 3D, se disolvieron en dimetilformamida (DMF) los reactivos bromuro de metilamonio (MABr) 0,5M y bromuro de plomo (PbBr_2) 0,5M. En el caso de la Perovskita 2D-3D con composición $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$, $n = 10$, los precursores se disolvieron en DMF con una concentración de MABr 0,4 M, PbBr_2 0,5 M y bromuro de PEABr 0,2 M.

Para los monocristales 3D se depositó la disolución de precursores sobre un sustrato conductor (ITO sobre vidrio). En la preparación de los cristales con estructura 2D-3D se siguió el mismo procedimiento. Estos sustratos se colocaron sobre un soporte de teflón en un vial cerrado, tal y como se muestra en la Figura 7.1.

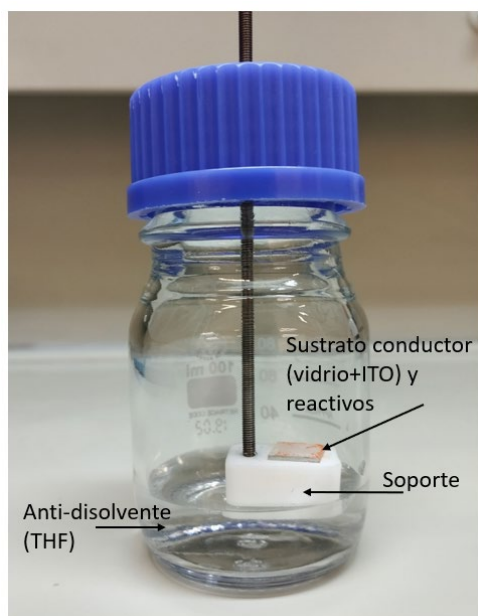


Figura 7.1: Montaje utilizado para el método del anti-disolvente.

Se usaron 5 mL tetrahidrofurano (THF) como anti-disolvente y después de unos minutos se observó la formación de pequeños cristales anaranjados en los sustratos. Se extrajeron los sustratos con los cristales y se dejaron en campana unos minutos para que se evaporase el disolvente residual por completo.

7.4. Instrumentación

7.4.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible

La espectroscopía UV-Vis es una técnica analítica que mide la de luz en el rango del ultravioleta y del visible que es absorbida o transmitida por una muestra (sustancia molecular) en comparación con una sustancia patrón (blanco, referencia)¹.

El fenómeno de absorción de luz en una sustancia molecular ocurre cuando la energía de la radiación de excitación coincide con la diferencia energética entre dos estados electrónicos (HOMO-LUMO). En esta técnica, las moléculas absorben en los rangos de radiación del ultravioleta y del visible (200nm hasta 800nm). El espectro de absorción UV-Vis muestra la intensidad de absorción (absorbancia) en el eje vertical frente al eje horizontal, donde se representa la longitud de onda (λ). La absorbancia (A), también denominada densidad óptica²:

$$(A) = -\log(T)$$

Donde T es la transmitancia, es decir, lo que no es absorbido sino transmitido. A su vez, en un espectrofotómetro, la transmitancia se mide dividiendo el espectro de intensidad de la luz transmitida a través de una muestra (I_0) por el espectro de intensidad de la luz transmitida a través del blanco (I). La absorbancia de una sustancia también se define matemáticamente por la ley de Lambert-Beer, donde A es directamente proporcional a ϵ (coeficiente de extinción molar), d (paso de luz) y finalmente la concentración $[C]$ ²:

$$(A) = \epsilon \cdot d \cdot [C]$$

Esta ley indica que, a más concentración de sustancia, habrá más absorbancia. En la Figura 7.2 se muestran las partes de un espectrómetro y su disposición en el sistema.

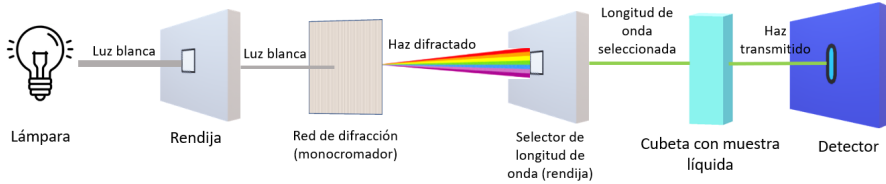


Figura 7.2: Disposición de los elementos en un espectrómetro UV-Vis.

El equipo empleado para la realización de las medidas en este trabajo ha sido el espectrómetro Cary 60 Varian.

7.4.2 Espectroscopía de reflectancia difusa

Al incidir un haz de luz sobre una muestra sólida, la reflexión de dicha excitación puede ser de dos tipos: especular y difusa. La reflexión especular es aquella que incide en la superficie y se refleja en ella en único ángulo mientras que la reflexión difusa es aquella que al reflejarse en la superficie es reflejada en múltiples ángulos. En una muestra sólida compuesta por granulos (polvo) la reflectancia difusa corresponde a aquella que es absorbida parcialmente antes de ser reemitida³. En la Figura 7.3, se observa esquematizados estos dos fenómenos. En espectroscopía de reflectancia difusa se analiza esta componente dispersada de forma difusa y se emplea para reducir la manipulación de muestras sólidas. Como se ilustra en la figura, la componente difusa se origina a partir de radiaciones que penetran, aunque sea una pequeña distancia en la muestra. Dependiendo de la composición y estructura de la muestra, se absorberá un rango diferente de

Capítulo 7

longitudes de onda y por ello variará la reflectancia que le llegue al detector^{3,4}.

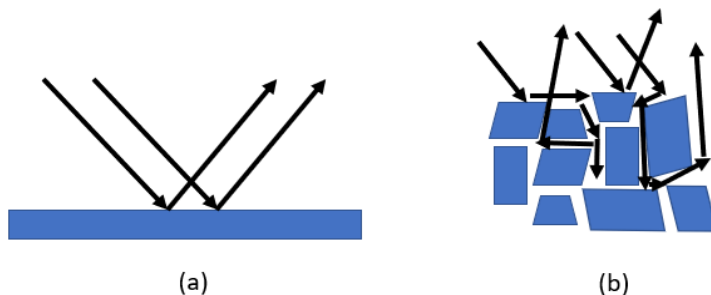


Figura 7.3: (a) Rayos de luz incidentes en una superficie especular. (b) Luz incidente en una superficie no especular y que se reflejan de manera difusa.

Las medidas en este trabajo han sido llevadas a cabo mediante un espectrómetro Cary 5000 Varian.

7.4.3. Espectroscopía de fluorescencia

Cuando las moléculas de una muestra son excitadas por absorción a una determinada longitud de onda de luz, los electrones de su estado fundamental que han pasado a estados energéticos más altos se relajan y vuelven a su estado inicial liberando el exceso de energía en forma de fotones. En este proceso se emite luz que cambiará su color (longitud de onda) dependiendo del salto energético que se haya producido entre el estado electrónico excitado y el fundamental. Un experimento típico es medir las diferentes longitudes de onda emitidas por la muestra, manteniendo la radiación de excitación constante. Con esto se obtiene un espectro de emisión donde aparecen las diferentes bandas de fluorescencia, normalmente en el rango visible. También se puede obtener un espectro de excitación registrando una serie de espectros de emisión utilizando

excitaciones a diferentes longitudes de onda. También se pueden realizar medidas de fluorescencia a nivel temporal, es decir, medir el tiempo de vida de una especie excitada^{5,6}. Todas estas medidas también se pueden realizar medidas en estado sólido, como ha sido en el caso de la presente tesis. En la Figura 7.4 se muestran los componentes de un fluorímetro convencional, aunque en el equipo empleado en para realizar los experimentos de fluorescencia para los capítulos 4 y 5, se incluye un microscopio óptico que permite enfocar la muestra sólida y seleccionar el monocristal que más convenga. Una vez elegido se excita con la longitud de onda que se seleccione y la emisión es captada a través de una cámara hacia el detector. El espectrómetro empleado en las medidas de este trabajo es un modelo FLS100 de Edinburgh Instruments con un microscopio óptico Nikon Eclipse Ti2 para poder realizar la selección de cristales a excitar.

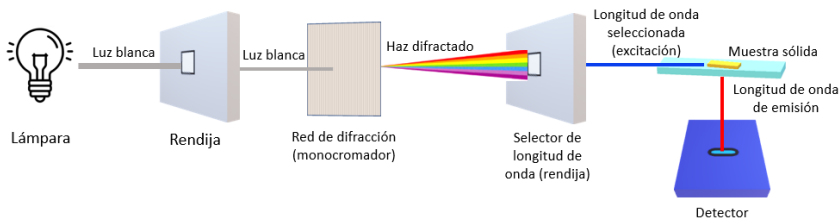


Figura 7.4: Disposición de los elementos en un fluorímetro convencional.

7.4.4. Termogravimetría

El análisis termogravimétrico (TGA) es un método en el cual la masa de una muestra sólida se mide a lo largo del tiempo a medida que cambia la temperatura. Estas medidas proporcionan información sobre fenómenos físicos y químicos tales como transiciones de fase, desorción, pérdida de moléculas de agua o descomposición térmica.

Respecto a la instrumentación, este tipo de análisis se realiza en un instrumento denominado analizador termogravimétrico. Este equipo mide continuamente la masa de la muestra (mediante una balanza de precisión) mientras varía su temperatura. La masa, la temperatura y el tiempo son medidas de base, mientras que otras magnitudes pueden derivarse de ellas. Se puede medir en diferentes atmósferas, ya sea aire, vacío, gas inerte, o atmósfera oxidante dependiendo el tipo de reacciones o degradaciones que se quieran observar.

Los datos termogravimétricos recogidos se compilan en un gráfico de masa o porcentaje de masa inicial en el eje vertical, y los datos de temperatura y tiempo en el eje horizontal. Esta gráfica, que a menudo se suaviza, se conoce como una curva TGA. De aquí se deducen los cambios en la estructura y reacciones que ocurren en la muestra⁷.

Los análisis fueron llevados a cabo en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA 851e, con un rango de temperaturas de 20 a 900 °C, con una rampa de 10 °C × min⁻¹ i un flujo de aire de 20 mL × min⁻¹.

7.4.5. Perfilómetro óptico

El perfilómetro óptico es un instrumento de alta precisión que se utiliza para determinar las características topográficas de la superficie de un material. Se basa en los principios de coherencia e interferencia de la luz para medir las variaciones de profundidad superficiales. Además de medir rugosidades, también se emplea para medir espesores de películas finas e incluso alturas de partículas micrométricas (como es el caso de este trabajo).

Consta de un láser (fuente de luz coherente) para emitir a una longitud de onda determinada y constante. Mediante un divisor, se divide el haz principal en dos partes. Uno de los dos haces se dirige hacia la muestra que se va a medir, mientras que el otro es reflejado en un espejo de referencia. Cuando la luz es reflejada en la superficie de la muestra, se produce una interferencia entre el haz reflejado por la muestra y el reflejado por el espejo. Esta interferencia depende del recorrido que hayan realizado los dos haces, es decir, de la distancia recorrida por la luz. El perfilómetro dispone de un detector que mide la intensidad de luz resultante producto de las variaciones de interferencia. Estas variaciones de interferencias son en función de la altura o profundidad de la superficie de la muestra. Los datos se recopilan y se generan los perfiles de las muestras, es decir, aunque el barrido del láser sea en los ejes "x" e "y" se representa el eje "z". En la Figura 7.5 se muestran los componentes de un interferómetro Mirau, en el cual se basan los perfilómetros.

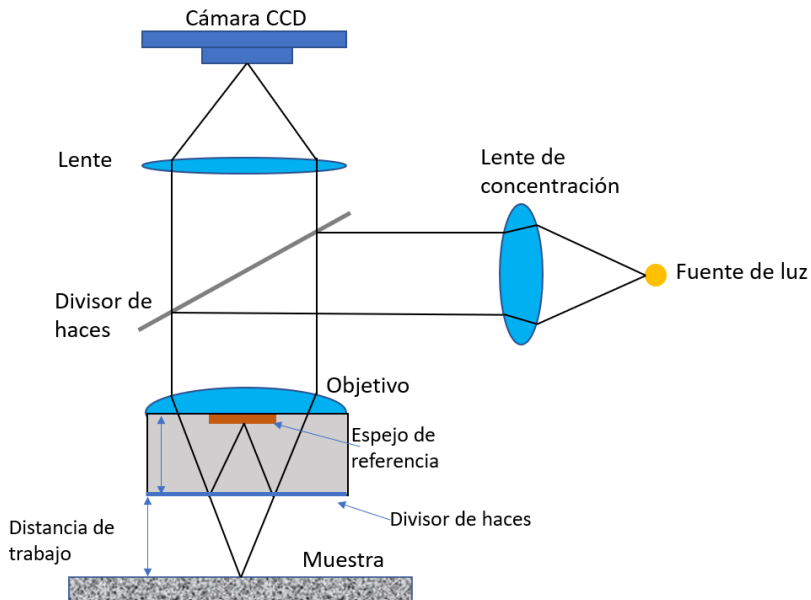


Figura 7.5: Esquema de los componentes de un interferómetro Mirau.

El perfilómetro óptico empleado en las medidas ha sido un KLA Tencor MicroXAM-100.

7.4.6. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es un fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X con una determinada longitud de onda con una sustancia cristalina. La difracción del haz se basa en la dispersión coherente (por parte del material sólido) de los rayos X y en la interferencia constructiva de las ondas en fase y que se han dispersado en determinadas direcciones del espacio. Este fenómeno puede describirse mediante la ley de Bragg (Figura 7.6):

$$n\lambda = 2\text{sen}\theta$$

Esta ecuación predice la dirección en la que se da la interferencia constructiva entre haces de rayos X. λ se refiere a la longitud de onda de incidencia, θ es el ángulo de incidencia en el plano atómico y n es la distancia entre planos.

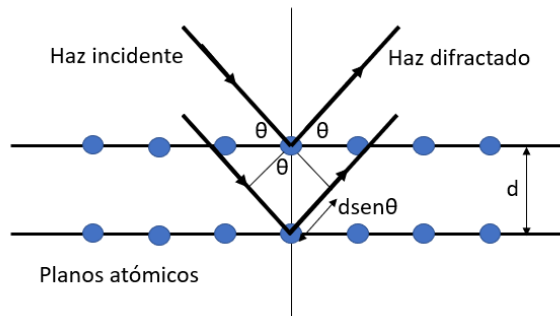


Figura 7.6: Disposición de los planos cristalinos respecto a los haces de luz incidentes y difractados. De esta manera se demuestra la ley de Bragg.

La difracción de rayos X en muestra policristalina permite identificar las fases cristalinas de la muestra (ya que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto cualitativa como cuantitativamente. También se pueden estudiar transiciones de fase, soluciones sólidas o determinación de diagramas de fase⁸.

Las medidas de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro CubiX PRO, con una $K\alpha$ Cu ($\lambda_1 = 1.54060$ nm) a 298 K.

7.4.7. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que se fundamenta en la dispersión inelástica de la luz monocromática. Esta dispersión inelástica, también llamada dispersión Raman, se produce cuando un fotón incide en una molécula y la excita del estado fundamental a un estado de energía virtual (superior). La posterior relajación vibracional de este estado energético a un

Capítulo 7

estado vibracional excitado produce la conocida como dispersión de Raman Stokes. En caso de que la molécula se encontrara previamente en un estado vibracional excitado, la dispersión Raman se denomina Raman anti-Stokes (Figura 7.7).

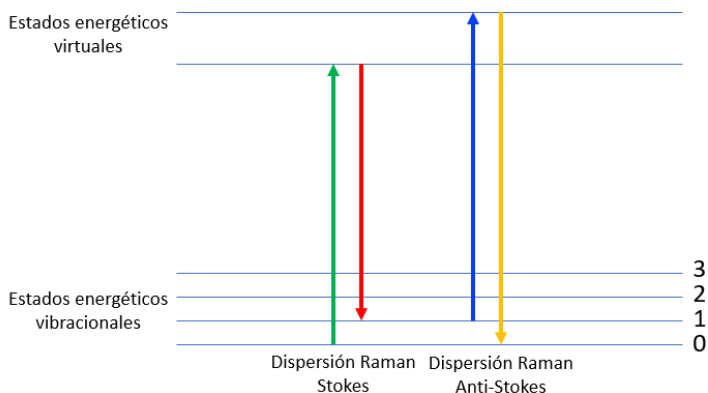


Figura 7.7: Diagrama energético de la dispersión Raman.

La frecuencia (longitud de onda) de estos fotones reemitidos sufre un desplazamiento respecto a la frecuencia de excitación, lo que se denomina efecto Raman. Este cambio, proporciona información sobre transiciones vibracionales y otros fenómenos de baja frecuencia⁹. Esta técnica es empleada para obtener información sobre la estructura tanto de moléculas como de sólidos.

Los espectros Raman fueron registrados con un espectrómetro Renishaw Raman ("Reflex") equipado con un microscopio óptico Leica acoplado a una cámara. La potencia del láser en la muestra fue de 25 mW. Cada espectro tuvo un promedio de 20 exploraciones de adquisición con una resolución de 4 cm^{-1} .

7.4.8. Microscopía óptica

La microscopía óptica permite conocer la microestructura como la morfología de muestras sólidas mediante la interacción con un haz de luz. Los aumentos en microscopía óptica vienen dados por el producto de la magnificación de los oculares con la de las lentes-objetivos. En el caso del equipo empleado en esta tesis, se trata de un microscopio de luz polarizada, es decir se han añadido dos polarizadores para dejar pasar la luz que únicamente vibra en un plano. Esto sirve para observar los planos de orientación cristalina, por ejemplo, aunque en este caso sólo se ha empleado la función de iluminación en el campo claro¹⁰. Además, se ha incorporado una cámara para capturar fotos de la muestra.

El microscopio empleado para capturar las imágenes ha sido un microscopio Nikon Eclipse LV100.

7.4.8. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Esta técnica está basada en aprovechar el comportamiento ondulatorio de los electrones y su interacción con la materia. Para ello se aceleran estos electrones en un campo eléctrico con una diferencia de potencial que puede oscilar entre 50 y 30000 voltios. Cada rango de voltaje se emplea para diferentes tipos de muestra. La colisión del haz de electrones acelerado con los átomos de la muestra da como resultado diferentes tipos de radiación que puede ser detectadas y analizadas por detectores específicos. Los principales fenómenos de radiación que se producen al interactuar el haz de electrones con la muestra son los electrones secundarios, los electrones retro dispersados, emisión de rayos X, emisión de fotones y electrones Auger.

Todos estos fenómenos están relacionados entre sí y dependen, hasta cierto punto de las características de la muestra como su topografía o el número

Capítulo 7

atómico. De todos ellos, los que interesan en la técnica de microscopía electrónica son los eventos de dispersión elástica e inelástica.

Los fenómenos inelásticos ocurren cuando el haz interactúa con el campo coulombico del núcleo del átomo de la muestra. En este tipo de dispersión el electrón incidente pierde parte de su energía, pero sin sufrir una desviación significativa de su trayectoria. El resultado es una transferencia de energía al átomo de la muestra y una “expulsión” de un electrón de este átomo llamado electrón secundario. Y, si la vacante ocasionada se llena desde un orbital superior, entonces se produce una emisión de rayos X característica de esa transición de energía.

El detector recogerá los electrones secundarios, que se emplearán para la formación de imágenes, dado que se producen cerca de la superficie del sólido y muestran su estructura topográfica. La intensidad de esta radiación superficial (electrones de baja energía) varía conforme la sonda barre la superficie del espécimen, y así se va formando una imagen en el monitor presentando la muestra superficialmente¹¹.

Las imágenes obtenidas en este trabajo fueron obtenidas mediante un microscopio Zeiss Ultra 55.

7.4.9. Microscopía electroóptica de barrido

Este complejo sistema óptico, ha sido desarrollado por el grupo de investigación y consta de varias partes con diferentes funciones dependiendo de las propiedades que se quieran medir y estudiar. En la Figura 7.9 se distinguen los siguientes elementos:

-En primer lugar, los dos láseres que se han empleado para la realización de los experimentos: un láser supercontinuo con luz blanca y un láser de diodo a 405nm.

-Para difractar el láser de luz blanca se ha empleado una red de difracción acoplada a un motor giratorio, gracias al cual se puede seleccionar la longitud

de onda con que se quiere irradiar la muestra y así tener la función de un monocromador.

-El siguiente elemento es un espejo abatible para seleccionar con cuál de los dos láseres se quiere irradiar.

-Para modular la señal de la luz láser a una determinada frecuencia y que no se produzcan interferencias con otros tipos de luz, se emplea un “chopper” que se configura a la frecuencia deseada para que sirva también de referencia al sistema “lock-in”.

- Para enfocar tanto la muestra como el haz láser se utilizan dos objetivos Mitutoyo 20x. La muestra (el compuesto sobre sustrato de vidrio) se coloca sobre un soporte metálico tal y como se muestra en la Figura 7.8. Este soporte está conectado al “lock-in” 1 para recoger la señal eléctrica recolectada por la punta de tungsteno. Las imágenes son recogidas a través de una cámara acoplando un filtro paso bajo para no dañarla con la luz láser.

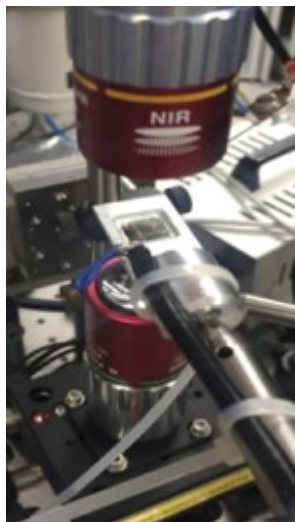


Figura 7.8: Disposición de la muestra en el soporte y los objetivos.

Capítulo 7

-La plataforma piezoeléctrica soporta el objetivo inferior, de esta manera le permite moverse en los ejes “x” e “y” desplaza el haz láser por toda la superficie del material.

-Para captar las señales de fotoluminiscencia se dispone de un Espectrómetro CCD (UV-Vis) con el cuál se captan los espectros de transmitancia y luminiscencia del material. Para realizar los mapeos de luminiscencia se utiliza un detector de silicio. Este equipo está conectado al “lock-in” 2 para poder registrar la señal.

-Finalmente, los datos de las señales registradas tanto en los sistemas “lock-in” como los espectros registrados por la CCD quedan guardados en un ordenador conectado a estos equipos.

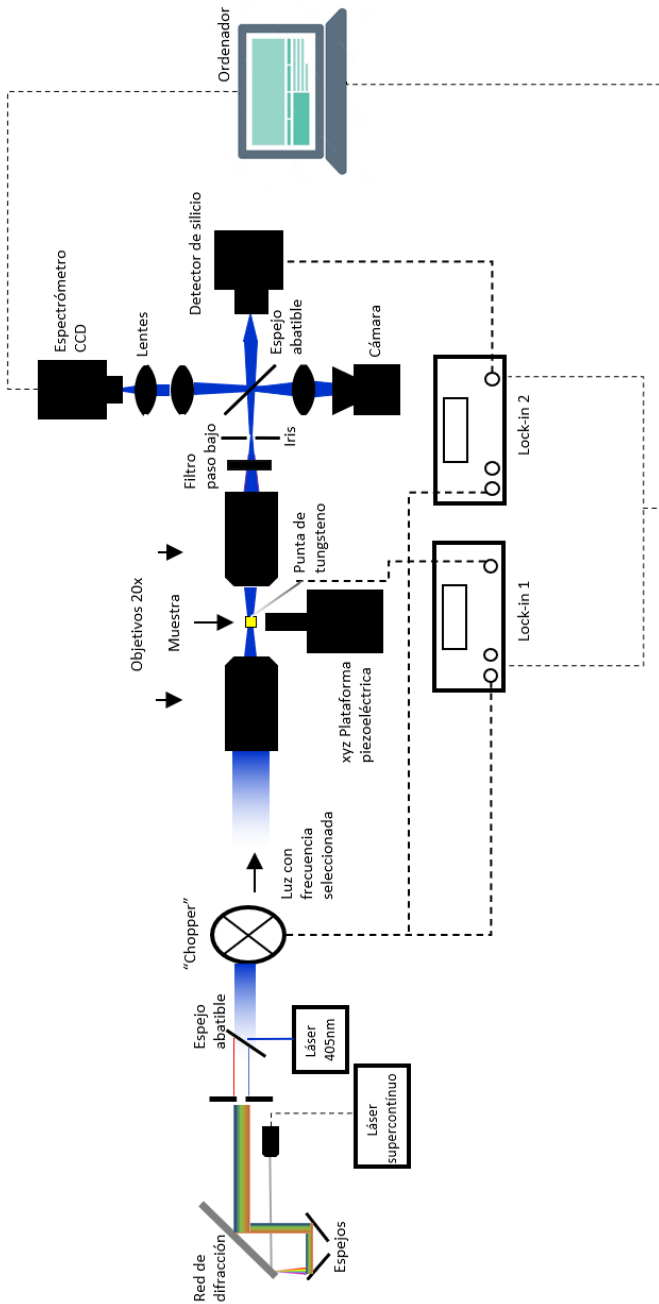


Figura 7.9: Disposición de los elementos del montaje óptico del SEOM.

7.5. Bibliografía

1. Diffey, B. L. Sources and measurement of ultraviolet radiation. *Methods* **28**, 4–13 (2002).
2. Picollo, M., Aceto, M. & Vitorino, T. UV-Vis spectroscopy. *Physical Sciences Reviews* **4**, (2019).
3. Raymond Chang. *Basic Principles of Spectroscopy*. (McGraw-Hill Inc.,US, 1971).
4. DAVIES, A. M. C. & GRANT, A. Review: Near infra-red analysis of food. *Int J Food Sci Technol* **22**, 191–207 (2007).
5. Douglas A. Skoog, F. J. H. S. R. C. *Principles of Instrumental Analysis*. (Cengage Learning, 2006).
6. David Rendell. *Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy*. (Wiley, 1987).
7. METTLER TOLEDO. www.mt.com. *Análisis termogravimétrico (TGA)*.
8. Peter luger. *Modern X-Ray Analysis on Single Crystals*. (Walter de Gruyter, 1980).
9. D. J. Gardiner. *Practical Raman Spectroscopy*. (Springer Verlag, 1989).
10. Universitat de les Illes Balears. sct.uib.es. *Microscopía óptica*.
11. Renau-Piqueras, J. & Faura, M. *Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido*.

ANEXO I.

Publicaciones incluidas en la tesis

“Octahedral Molybdenum Cluster-Based Single Crystals as Fabry–Pérot Microresonators”

Elena Segura Sanchis, Roberto Fenollosa, Isabelle Rodriguez, Yann Molard, Stéphane Cordier, Marta Feliz, Pedro Atienzar

Crystal Growth and Design 2022, 22, 1, 60–65. DOI:10.1021/acs.cgd.1c01144

“Scanning Photocurrent Microscopy in Single Crystal Multidimensional Hybrid Lead Bromide Perovskites”

Elena Segura-Sanchis, Rocío García-Aboal, Roberto Fenollosa, Fernando Ramiro-Manzano, Pedro Atienzar

Nanomaterials 2023, 13, 2570. DOI: 10.3390/nano13182570

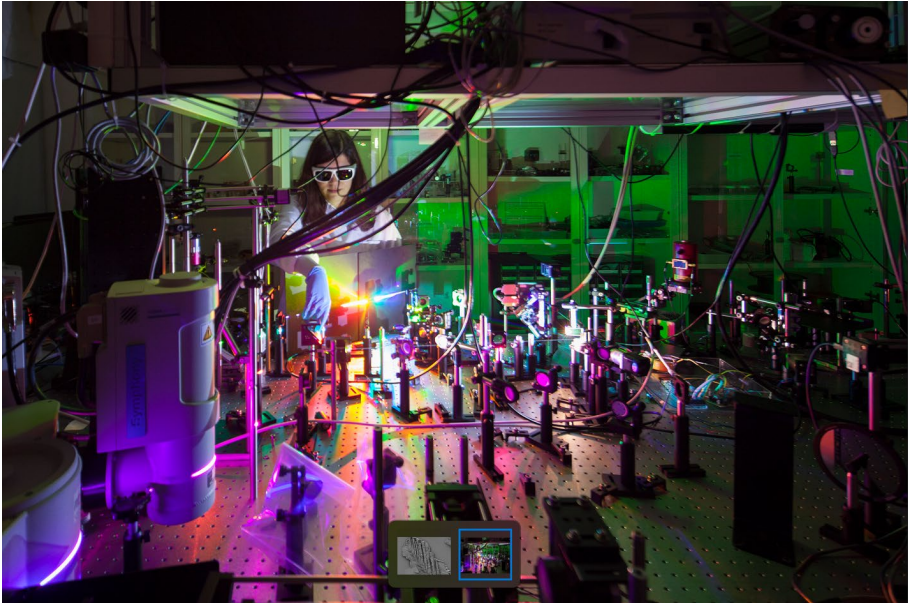
“Optoelectronic Properties of Octahedral Molybdenum Cluster-Based Materials at Single Crystal Level”

Elena Segura-Sanchis, Ana Moreno, Fernando Ramiro-Manzano, Roberto Fenollosa, Marta Feliz, Pedro Atienzar

Dalton Transactions 2023, 00, 1-8. DOI: 10.1039/d3dt02501b

ANEXO II.

3^{er} Premio Fotografía Científica “La ciencia es fantástITQa” (2018)



“LUZ ENTRE CABLES Y SOMBRAS”