



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTADE DE CIENCIAS

GRAO EN QUÍMICA

Memoria do traballo de Fin de Grao

**Síntese, caracterización estrutural e optimización de
parámetros barocalóricos e fotoluminiscentes en
perovskitas híbridas $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$**

**Síntesis, caracterización estructural y optimización de
parámetros barocalóricos y fotoluminiscentes en
perovskitas híbridas $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$**

**Synthesis, structural characterization and optimization
of barocaloric and photoluminescent parameters in
hybrid perovskites $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$**

Directores: Manuel Sánchez Andújar

Juan Manuel Bermúdez García

Tania Villaverde Caamaño

Curso 2018/2019- Convocatoria: Xuño 2019

Agradecementos

Agradecer ao meu director Manolo, pola axuda prestada e por todo o que me ensinou durante a realización deste Traballo de Fin de Grao.

Ao grupo de QUIMOLMAT1 por axudarme en todo o que puideron, e en xeral a todo o persoal do CICA.

A Javier García por axudarme coas medidas de DSC.

Por último, darlle as grazas aos meus pais e a miña irmá, que estiveron sempre ao meu lado apoiándome en todo.

Índice

1	Resumo / Resumen / Abstract	1
1.1	Resumo	1
1.2	Resumen.....	2
1.3	Abstract.....	3
2	Introducción	4
2.1	Materiais híbridos orgánicos inorgánicos	4
2.2	Estrutura tipo Perovskitas.	6
2.3	Propiedades calóricas en estado sólido.....	7
2.4	Evolución histórica dos materiais barocalóricos.....	10
2.5	Propiedades optoelectrónicas en perovskitas híbridas.....	12
2.6	Perovskitas híbridas DMAPbBr ₃ e DMAPbCl ₃	14
3	Objetivos	20
4	Procedemento experimental	21
4.1	Reactivos.....	21
4.2	Material.....	21
4.3	Síntese dos compostos DMAPbCl _{3-x} Br _x	21
5	Instrumental e métodos	23
5.1	Difracción de Raios X de po.....	23
5.2	Microscopía electrónica de varrido (SEM).....	23
5.2.1	Fluorescencia de raios X por enerxía dispersiva (EDX).	24
5.3	Espectroscopía IR	24
5.4	Calorimetría diferencial de varrido (Differential Scanning Calorimetry, “DSC”)	24
5.5	Espectroscopía de ultravioleta-visible por reflectancia difusa.....	25
5.6	Espectroscopia de fluorescencia.	25
6	Resultados e discusión	26
6.1	Caracterización dos compostos DMAPbCl _{3-x} Br _x por difracción de raios X de po. 26	
6.2	Caracterización dos compostos DMAPbCl _{3-x} Br _x por microscopía electrónica de varrido (SEM) e fluorescencia de raios X por enerxía dispersiva.	28
6.3	Caracterización do composto DMAPbCl _{3-x} Br _x por espectroscopía IR.....	32
6.4	Caracterización dos compostos DMAPbCl _{3-x} Br _x por calorimetría diferencial de varrido.....	33

6.5	Caracterización dos compostos $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ mediante espectroscopía de UV-VIS e fluorescencia.....	35
7	Conclusións/ Conclusiones/ Conclusions	44
7.1	Conclusións.....	44
7.2	Conclusiones	45
7.3	Conclusions.....	46
8	Cronograma.	47
9	Bibliografía	48

1 Resumo / Resumen / Abstract

1.1 Resumo

Neste Traballo de Fin de Grao optimizáronse parámetros barocalóricos e fotoluminiscentes da perovskita híbrida DMAPbCl_{3-x}Br_x (DMA=dimetilamonio) mediante a dopaxe con anións bromuro.

Os compostos DMAPbCl_{3-x}Br_x (x= 0, 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4) foron obtidos mediante unha síntese mecanoquímica.

A caracterización dos compostos levouse a cabo mediante diferentes técnicas, difracción de raios X de po cristalino (DRX), microscopía electrónica de varrido (SEM), fluorescencia de raios X por enerxía dispersiva (EDX), calorimetría diferencial de varrido (DSC), espectroscopía de UV-VIS por reflectancia difusa, espectrometría infravermella por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopía de fluorescencia.

Como resultado obtívose os compostos puros, mediante un método de síntese moi sinxelo e económico, xa que non require tratamento térmico nin disolventes. Conseguiuse optimizar a temperatura de transición estrutural mediante a dopaxe con anións bromuro, o que cal é moi interesante para as aplicacións barocalóricas destes materiais. Tamén se conseguiu coa dopaxe que os compostos presenten unha emisión fotoluminiscente moi próxima á emisión de luz branca. Polo tanto, os compostos DMAPbCl_{3-x}Br_x son materiais multifuncionais que presentan interesantes propiedades barocalóricas e fotoluminiscentes.

1.2 Resumen

En este trabajo de Fin de Grado se han optimizado parámetros barocalóricos y fotoluminiscentes de la perovskita híbrida $\text{DMAPbCl}_3\text{Br}_x$ (DMA=dimetilamonio) mediante el dopaje con aniones bromuro.

Los compuestos $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ ($x= 0, 0,1; 0,2; 0,3$ y $0,4$) han sido obtenidos mediante una síntesis mecanoquímica.

La caracterización de los compuestos se ha llevado a cabo mediante diferentes técnicas, difracción de rayos X de polvo cristalino (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía de UV-VIS por reflectancia difusa, espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), y espectroscopía de fluorescencia.

Como resultado se obtuvieron los compuestos puros, mediante un método de síntesis muy sencillo y económico, ya que no requiere tratamiento térmico ni disolventes. Se consigue optimizar la temperatura de transición estructural mediante el dopaje con aniones bromuro, lo cual es muy interesante para las aplicaciones barocalóricas de estos materiales. También se consigue con el dopaje que los compuestos presenten una emisión fotoluminiscente muy próxima a la emisión de luz blanca. Por lo tanto, los compuestos $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ son materiales multifuncionales que presentan interesantes propiedades barocalóricas y fotoluminiscentes.

1.3 Abstract

In this work, it was optimize barocaloric and photoluminescent parameters on the hybrid perovskite $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ (DMA=dimethylammonium) by doping with bromide anions.

These compounds $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ ($x= 0, 0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$) were prepared by a mechanochemical method.

The characterization of these compounds was carry out by several techniques, powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), differential scanning calorimetry (DSC), UV–vis diffuse reflectance spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and fluorescence spectroscopy.

It worth to note that the obtained compounds are single phase and was obtained by an easy and low cost method, without any thermal treatment and also without solvents. In addition, the phase transition temperature was optimize by bromide doping, which is very interesting for the barocaloric applications of these compounds. Also, the compounds exhibit photoluminescent emission very close to the white light emission. Therefore, the compounds $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ are multifunctional materials with interesting barocaloric and photoluminescent properties.

2 Introdución

2.1 Materiais híbridos orgánicos inorgánicos

Hoxe en día a tecnoloxía xoga un papel importante na nosa vida cotiá, facendo entre outros aspectos que mellore a nosa calidade de vida. Durante os últimos anos houbo numerosos avances tecnolóxicos pero a demanda de novas funcións obriga a buscar novos materiais, diferentes ós utilizados, que sexan capaces de satisfacer os requisitos tecnolóxicos actuais.

Dentro deste contexto, xeralmente os materiais empregados actualmente son de natureza inorgánica ou orgánica. Recentemente, os científicos e enxeñeiros decatáronse de que mesturando os materiais orgánicos e inorgánicos (materiais híbridos orgánico-inorgánicos) pódense obter novas funcións e propiedades superiores ás que tiñan ambos materiais por separado, por esta razón estes materiais son obxecto de números estudos nos últimos tempos.¹

Os materiais híbridos orgánico-inorgánicos son compostos cristalinos que están formados por unha compoñente de natureza orgánica e outra de natureza inorgánica, onde a súa estrutura está constituída por catións metálicos unidos por ligandos ponte bidentados orgánicos ou inorgánicos que forman estruturas de diferentes dimensións (1D, 2D ou 3D), ademais dentro das súas cavidades poden entrar moléculas hospede orgánicas (Figura 1).^{2,30}

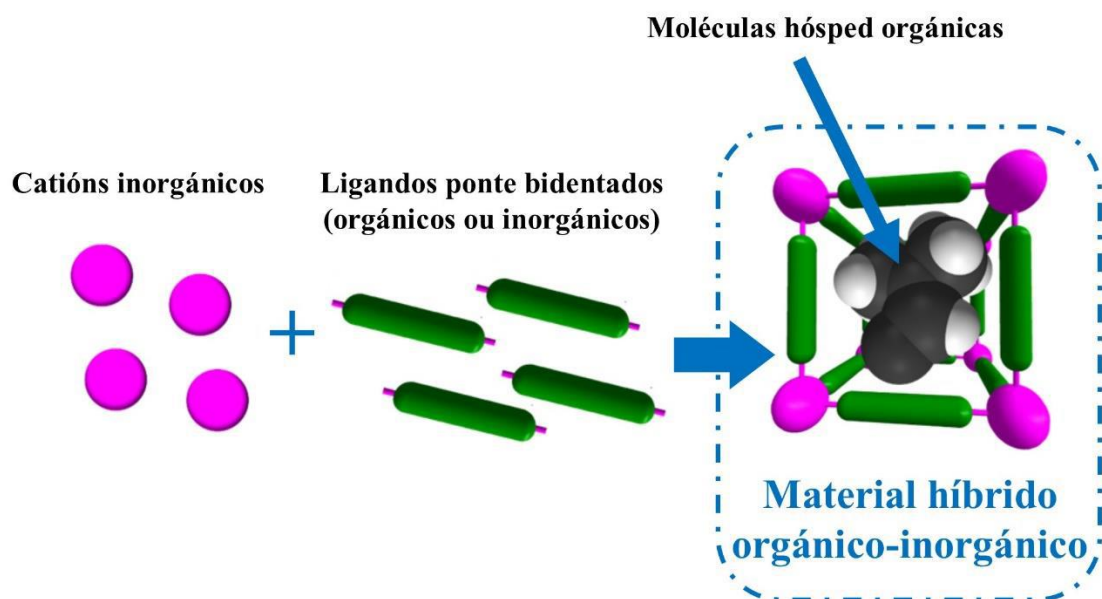


Figura 1 Modelo da estrutura dun material híbrido orgánico-inorgánico³¹

Os materiais híbridos poden clasificarse empregando diferentes criterios, un dos máis habituais é clasificar estes materiais en función da súa porosidade en: ¹

- Híbridos porosos: están compostos por ligandos orgánicos grandes e flexibles que forman cavidades abertas de gran tamaño, as cales facilitan a difusión, intercambio e liberación de moléculas hóspede. Outra forma de referirse a estes materiais é como estruturas metalorgánicas, do inglés “metal-organic frameworks” (MOFs), os cales teñen unha gran utilidade en catálise, absorción de contaminantes, almacenamento de hidróxeno (ou outros gases) ou filtros moleculares.³
- Híbridos densos: están compostos de ligandos máis cortos e polo tanto forman cavidades máis pequenas, a súa estrutura é máis compacta, o que implica que as moléculas hospede teñan unha mobilidade moito máis reducida. Estes presentan propiedades funcionais e multifuncionais tales como magnetismo, ópticas, ferroelectricidade, etc.⁴ Dentro destes atópanse a familia de compostos na cal se centrará este traballo de fin de grado, que é aquela con estequiometría ABX_3 e estrutura tipo perovskita (posteriormente realizarase unha descrición desta familia de materiais).

O uso de materiais híbridos presenta unha serie de vantaxes, como por exemplo, que se poden combinar as propiedades dos materiais orgánicos e inorgánicos, as cales soen ser diferentes; o que levaría a inventar novos materiais con propiedades descoñecidas ata agora. Por outro lado, estes permiten crear materiais multifuncionais e sensibles a varios estímulos externos, como por exemplo, temperatura, presión, campos eléctricos ou magnéticos, etc, que inducen funcionalidades específicas.⁴

Outro aspecto a ter en conta é o procesamento deste tipo de materiais, mentres que para a obtención dos materiais inorgánicos se precisan temperaturas elevadas, estes materiais híbridos orgánico-inorgánicos pódense obter a temperatura ambiente, xa sexa por disolución ou en estado sólido. Polo tanto esta é outra vantaxe a ter en conta na súa aplicación tecnolóxica.⁵

2.2 Estrutura tipo Perovskitas.

As perovskitas son unha familia de materiais con unha estrutura derivada do mineral CaTiO_3 , teñen estequiometría ABX_3 , onde A e B son catións, xeralmente o catión A é de maior tamaño que B, e X é un anión.⁶

A estrutura ideal da perovskita pode describirse como un empaquetamento cúbico compacto de ións X e A en proporción 3:1, cos catións B ocupando $\frac{1}{4}$ dos ocros octaédricos. A súa cela unitaria pode representarse de dúas formas intercambiabes:

- Unha cela na cal os catións A se atopan nos vértices, os catións B no centro da cela e os anións X nos centros da cara do cubo, onde os catións B teñen unha coordinación octaédrica cos anións X onde os catións (Figura 2a).
- Unha cela na cal os catións A se atopan no centro do cubo, os catións B nos vértices e os anións X nas metades das arestas do cubo, onde os catións A están nunha cavidade cuboctaédrica rodeados por 12 anións X (Figura 2b).

Por outra banda, a estrutura perovskita pode describirse como unha rede tridimensional de octaedros $[\text{BX}_6]$, que se unen compartindo vértices, e onde as cavidades cuboctaédricas están ocupadas polos catións A, que son os de maior tamaño (Figura 2c).

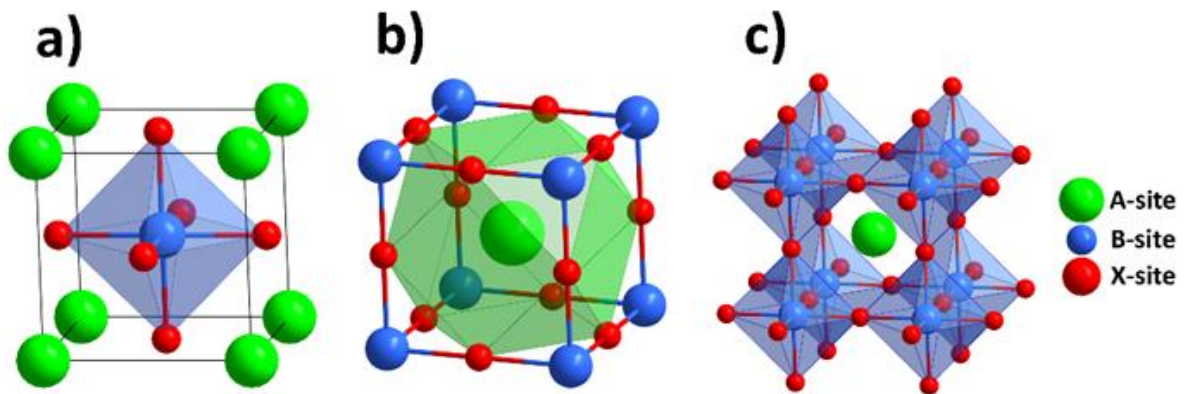


Figura 2 Diferentes modos de visualización da estrutura da perovskita ABX_3 : a) Catións B ocupando o centro do cubo b) Catións A ocupando o centro do cubo c) rede 3D formada pola unión de octaedros.⁷

Nos últimos anos, estudando máis a fondo as posibilidades desta estrutura tan versátil, os científicos crearon unha nova familia de materiais de estrutura tipo perovskita, as coñecidas como perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas (HOIP, son as súas siglas en inglés) ou perovskitas “moleculares”, que teñen a mesma estequiometría que as

perovskitas inorgánicas, ABX_3 . Este tipo de perovskitas diferénciase das convencionais en que as posicións A e/ou X son remprazadas por ións moleculares, como por exemplo os catións A serán aminas protonadas, os anións X son pequenos ligandos ponte bidentados orgánico (formiato) ou inorgánicos (azidos) e os B metais de transición divalentes, véxase a Figura 3.⁸

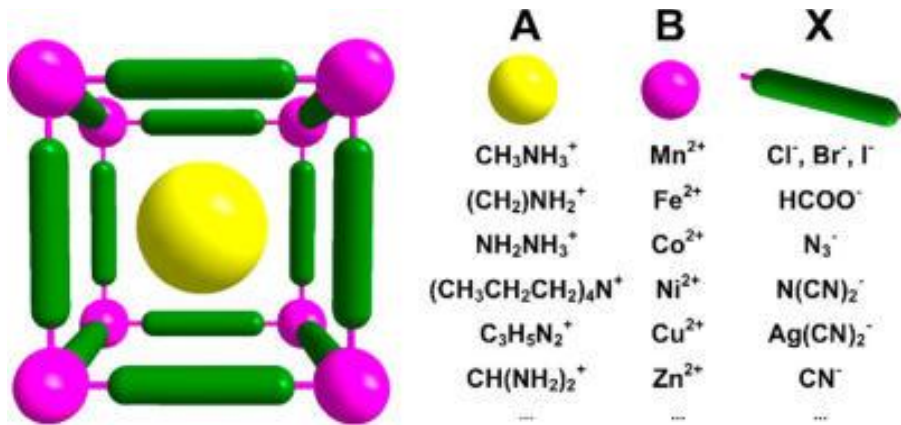


Figura 3 Perovskita híbrida orgánica-inorgánica e os compostos que poden ocupar as posición A, B e X respectivamente.

Coa introdución desas compoñentes orgánicas conséguense novas funcionalidades, como por exemplo unha maior flexibilidade estrutural que non se tiña na perovskita inorgánica. As perovskitas híbridas presentan moitas propiedades funcionais como por exemplo, magnetismo, propiedades ferroeléctricas e piezoelectricas. Aínda que actualmente hai un interese no estudo das perovskitas híbridas para ser utilizadas como materiais calóricos e como materiais en optoelectrónica. A continuación faise unha breve introdución a estes dous campos de investigación.

2.3 Propiedades calóricas en estado sólido.

Actualmente máis do 20% do consumo mundial de enerxía débese ós sistemas de refrixeración (para refrixerar alimentos, medicamentos, novas tecnoloxías, etc) e aire acondicionado para climatizar locais ou vehículos entre outras aplicacións.

Os sistemas de refrixeración convencionais empregan a compresión e expansión dun fluído refrixerante a baixas presións ($P \approx 50 \text{ Bar}$). Estes fluídos son os, os hidroclorofluorocarbonados (HCFCs) e os hidrofluorocarbonados (HFCs). Esta é unha

tecnoloxía que se leva utilizando dende hai moitos anos e que presenta un gran problema para o medio ambiente; xa que os refrixerantes CFC e HCFC son os principais responsables do burato da capa de ozono ⁹ e o HCF pertence a familia dos gases de efecto invernadoiro, e polo tanto do quecemento global.¹⁰

De aí xurde a necesidade de encontrar unha alternativa que sexa máis respectuosa co medio ambiente, unha das posibles alternativas son os chamados materiais calóricos. Estes son materiais sólidos que mediante a aplicación de estímulos externos experimentan grandes cambios térmicos, como son os cambios de entropía isotérmica ou grandes cambios adiabáticos de temperatura.^{11,12} Os materiais calóricos poden ser clasificados en función do estímulo aplicado en (ver figura 4):

- Mecanocalóricos: nestes emprégase como estímulo unha forza mecánica; dentro deles hai dous tipos:
 - Elastocalóricos: cando se aplica unha forza de compresión ou tensión uniaxial.
 - Barocalóricos: cando a presión aplicado é hidrostática.
- Magnetocalóricos: nestes emprégase como estímulo un campo magnético.
- Electrocalóricos: nestes emprégase como estímulo un campo eléctrico.

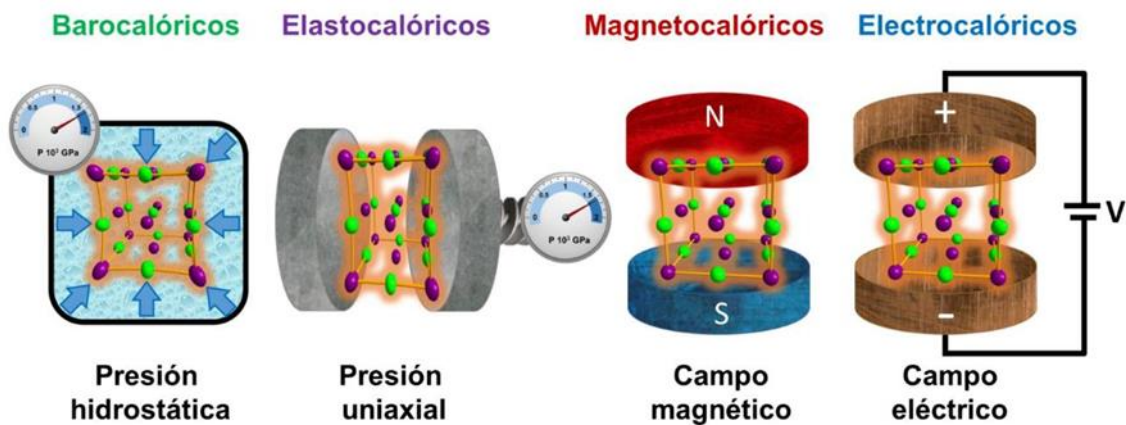


Figura 4 Tipos de materiais calóricos en función do estímulo aplicado.

Dos diferentes tipos de materiais calóricos, os materiais magnetocalóricos son os máis estudados ata o de agora, pero o problema para o seu emprego en sistemas de refrixeración reside en que estes materiais necesitan a aplicación de campos magnéticos moi grandes, do orde de 2 T, o cal require de materiais supercondutores. Ademais, os magnetocalóricos

soen ser caros, xa que, a maioría conteñen metais escasos como os lantánidos. Isto fai que os magnetocalóricos sexan difíciles de imprimir en dispositivos de refrixeración.

Por outra parte, o materiais electrocalóricos, os cales son illantes eléctricos, presentan a dificultade de que hai que aplicar voltaxes moi elevadas para que teña lugar o efecto calórico e isto provocaría que co paso do tempo o material se deteriore e aumente a súa condutividade eléctrica, fenómeno coñecido como ruptura dieléctrica.

Dende o punto de vista de aplicación práctica, os materiais mecanocalóricos son aqueles que presentan menor dificultades técnicas para a súa aplicación en dispositivos de arrefriamento. Como xa se comentou anteriormente, nos materiais mecanocalóricos pódense diferenciar dous tipos:

- ✚ Elastocalóricos: os materiais elásticos son polímeros e este tipo de materiais teñen problemas de estabilidade, xa que teñen unha gran tendencia a aparición de fatiga uniaxial, que provoca a fractura do material.
- ✚ Barocalóricos: o gran problema para a súa aplicación reside en atopar un material que responda a estímulos pequenos, por debaixo dunha presión de 100 Bar, que é a presión empregada polos compresores dos frigoríficos. Ademais a súa temperatura de traballo ten que estar próxima a temperatura ambiente. Tratar de atopar un composto que se comporte desta maneira é un dos temas de estudo deste traballo de fin de grao.

Por outra parte, un ciclo de refrixeración en estado sólido (Figura 5) basease en aplicar e eliminar un estímulo, neste caso presión. Como se pode ver na figura 5, primeiramente aplícase presión en condicións adiabáticas, aquí haberá unha transición de fase que quentará o material, despois o material arrefriase (con un valor constante de presión) e transfere o calor a un dissipador de calor, a terceira etapa consiste en eliminar a presión en condicións adiabáticas, desta maneira o material arrefriase e por último o material, que agora esta frío, absorbe o calor do espazo a refrixerar, como por exemplo unha neveira; finalmente o material volve ao seu estado inicial.^{13,14}

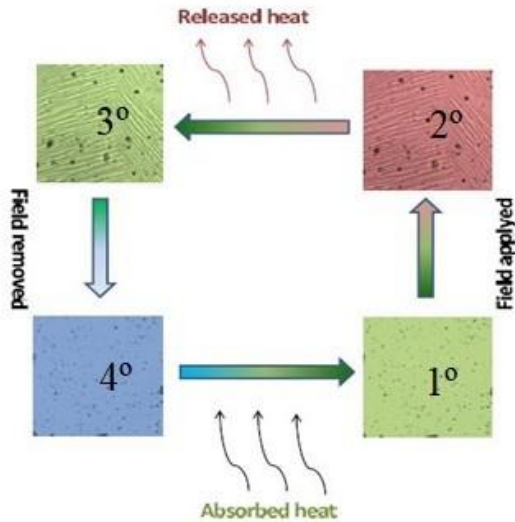


Figura 5 Esquema dun ciclo de refrixeración en estado sólido.

2.4 Evolución histórica dos materiais barocalóricos.

O primeiro material barocalórico foi descrito no ano 1998 por Alex Müller, premio nobel de física por a supercondutividade de alta temperatura, o cal atopou efectos barocalóricos pouco intensos no composto $\text{Pr}_{0,66}\text{La}_{0,34}\text{NiO}_3$ a 350K.¹⁵ En 2010 Mañosa e colaboradores¹⁶ encontraron efectos barocalóricos nunha aliaxe magnética superelástica ($\text{Ni}_{49,26}\text{Mn}_{36,08}\text{In}_{14,66}$). Por outra parte Moya e colaboradores encontraron grandes efectos barocalóricos en sulfato amónico¹⁷ e ioduro de prata.¹⁸ Recentemente encontraron efectos barocalóricos preto da temperatura ambiente no cristal plástico de neopentilglicol $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$.¹⁹ O problema destes compostos é que necesitan presións moi elevadas para obter o efecto calórico, aínda aplicando esas presións o efecto non se obtén a temperaturas próximas a ambiente. Recentemente no grupo de investigación onde se realiza este TFG, descubriron que a perovskita híbrida $[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$ (TPrA= tetrapropilamonio e dca= dicianamida), presenta efecto barocalórico a baixa presión ($P=69$ Bar),²⁰ ver figura 6.

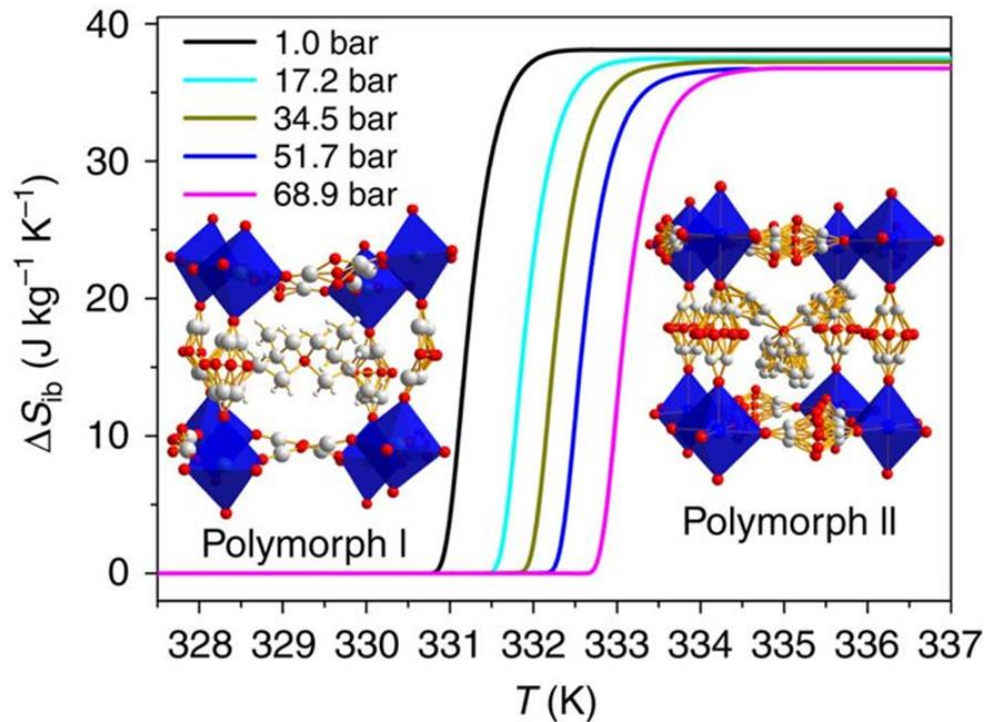


Figura 6 Cambio da entropía isobárica en función da temperatura nun rango de baixas presións do composto $[TPrA][Mn(dca)_3]$.

A raíz deste descubrimento, estanse estudando diferentes perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas debido as características que estas presentan, como a flexibilidade estrutural que teñen, o que implica que sexan flexibles fronte a presión, isto xustifica o actual interese que hai posto nelas para ser utilizadas como materiais barocalóricos e que se podan empregar en sistemas de refrixeración de estado sólido.

Utilizar este tipo de materiais ofrece unha serie de avances significativos en comparación coa tecnoloxía de compresión-expansión dun gas, como son a eliminación de gases contaminantes e tóxicos, o menor consumo enerxético e ademais son sistemas máis compactos debido a que o refrixerante é un sólido.

Con todo isto pódese chegar a conclusión de que, hoxe en día o arrefriamento en estado sólido utilizando materiais híbridos con propiedades calóricas ten moito interese, pero o principal problema é atopar compostos cun elevado cambio de entropía a temperaturas próximas a temperatura ambiente, aplicando pequenos estímulos.

Neste contexto, os requisitos básicos para que un material barocalóricos teña aplicacións prácticas⁸:

- ❖ Un cambio grande de entropía relacionado con unha transición de fase sólido-sólido.
- ❖ Unha gran dependencia entre a temperatura de transición e a presión aplicada, o chamado coeficiente barocalórico.
- ❖ Unha temperatura de transición adecuada, preferiblemente que estea cerca da temperatura ambiente.

2.5 Propiedades optoelectrónicas en perovskitas híbridas.

O campo da optoelectrónica é aquel que combina a óptica e a electrónica; a cal está presente en múltiples dispositivos que utilizamos no noso día a día (ver figura 7), como son:

- Dispositivos que emiten luz: diodos emisores de luz (LED)
- Dispositivos de transmisión de información: cable de fibra óptica.
- Dispositivos que detectan a luz: fotodiodos, fotorresistores e fotomultiplicadores.
- Dispositivos que empregan a luz para crear enerxía: células solares fotovoltaicas.
- Dispositivos controlados por luz: optoacoplador e fototransistores.

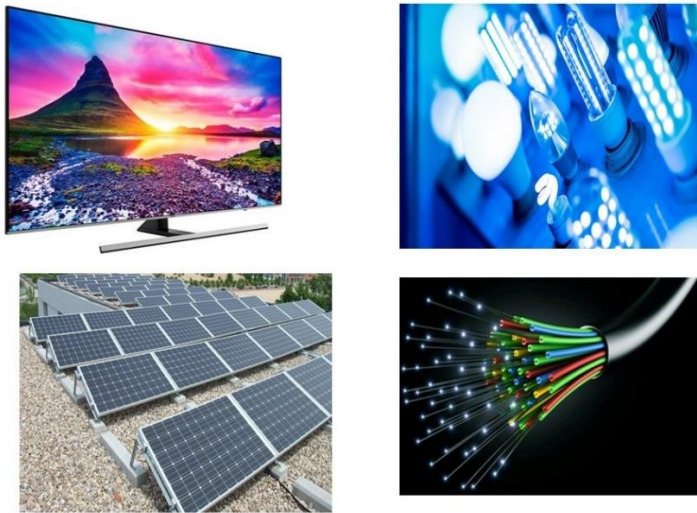


Figura 7 Algúns exemplos de dispositivos optoelectrónicos.

A maioría de dispositivos optoelectrónicos empregan materiais semicondutores, os cales teñen unha condutividade eléctrica entre un material condutor e un illante (10^{-3} - 10^5)

$\Omega^{-1}m^1$). Desde o punto de vista da estrutura electrónica, estes materiais teñen a banda de valencia (BV) chea e a banda de condución (BC) completamente baleira, ademais estas dúas bandas están separadas polo “band gap”, cuxos valores de enerxía están entre 1 e 4 eV, ver figura 8.²¹

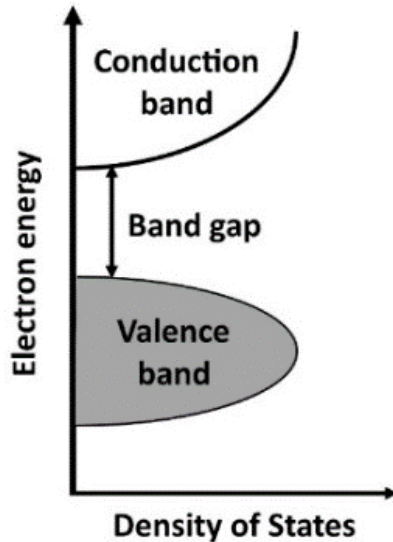


Figura 8 Estrutura electrónica típica para un material semiconductor.

Esta enerxía de separación entre as dúas bandas coinciden coas enerxías do intervalo visible do electromagnético (Figura 9), polo que a luz visible modifica a concentración de portadores de carga dos materiais semicondutores, permitindo un acoplamento entre as propiedades de transporte eléctrico e as propiedades ópticas destes materiais.

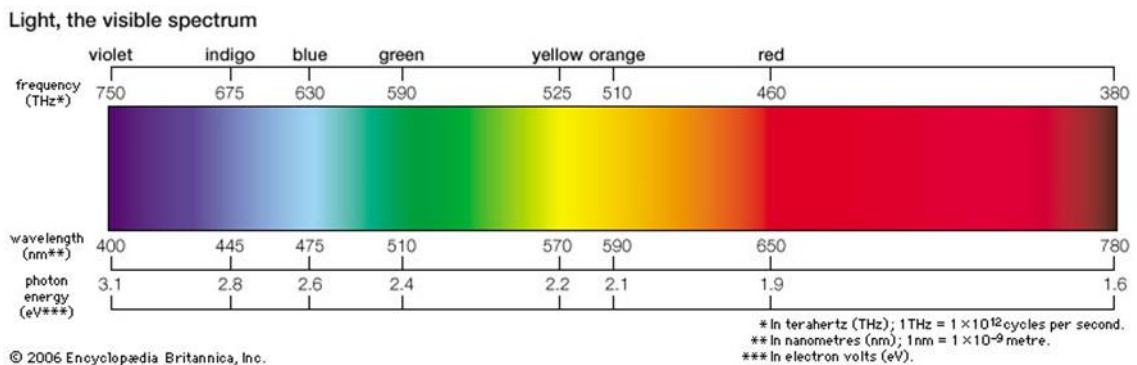


Figura 9 Espectro electromagnético da luz visible onde se indican a enerxía, lonxitude de onda e frecuencia.

A interacción da luz visible cos materiais semicondutores produce a absorción de radiación (fotóns), o que sucede é que os fotóns excitan electróns que están na banda de valencia a un nivel de enerxía máis alto (banda de condución), isto crea ocos na banda de

valencia e electróns na banda de condución. Este par electrón-oco son o elemento esencial de moitos dispositivos optoelectrónicos, como paneis solares fotovoltaicos, onde se conseguen separar o electrón e oco para producir unha corrente eléctrica, ou LED onde se recombinan estes dando lugar a emisión de luz.²¹

Xeralmente os dispositivos optoelectrónicos que utilizan materiais semicondutores empregan materiais inorgánicos, como Si, CdTe, ZnS, etc que presentan un alto rendemento e estabilidade, pero a materia prima ou o seu procesamento resulta moi caro. Por outra parte, tamén existen semicondutores de natureza orgánica, como por exemplo politiofeno e derivados, pero o principal problema destes materiais é a súa baixa estabilidade e acaban perdendo as súas propiedades.^{6,21}

Por estas razóns xurde a necesidade de encontrar novos materiais, de aí o interese nas perovskitas híbridas, as cales presentan interesantes propiedades optoelectrónicas como por exemplo, as perovskitas híbridas baseadas en haluros de chumbo MAPbX_3 , onde MA é cation metilaminio e X é un aniión Cl^- , Br^- ou I^- , que presentan propiedades fotovoltaicas para a súa aplicación en paneis solares²² e como diodos emisores de luz (LED).²³

Dentro deste contexto, actualmente estanse a buscar fontes de iluminación de luz branca máis eficientes enerxicamente e que permitan un aforro de enerxía e polo tanto diminuír o consumo global de electricidade.²⁷ A dificultade está en encontrar un único material que emitan luz branca de alta calidade para ser utilizada en dispositivos de iluminación, para iso a fonte de iluminación debe proporcionar fotóns con todas as enerxías visibles para o noso ollo, é dicir necesítase unha emisión moi alta, o que implicaría que o seu ancho de emisión ten que ir dende os 400 ata os 700 nm aproximadamente. Actualmente coñécense moi poucos materiais con estas características, pero entre os poucos materiais que son capaces de emitir luz branca atópanse algunhas perovskitas híbridas.²⁴ Por iso hai unha intensa actividade na busca de novos materiais híbridos cunha amplo intervalo de emisión de luz.

2.6 Perovskitas híbridas DMAPbBr_3 e DMAPbCl_3

Recentemente no grupo de investigación onde se realizou este TFG, prepáranse dúas novas perovskitas híbridas de formula xeral DMAPbX_3 , onde DMA é o catión dimetilamonio e X é Cl^- ou Br^- , que presentan importantes propiedades funcionais como efecto barocalórico, propiedades dieléctricas e fotoluminiscencia.⁷

Introdución

Dende o punto de vista estrutural este composto presenta unha estrutura perovskita hexagonal. A diferenza entre a perovskita “convencional” e as perovskitas hexagonais, está no tipo de empacotamento, onde as perovskitas “convencionais” presentan un empacotamento cubico compacto, mentres que as perovskitas hexagonais presentan un empacotamento hexagonal compacto. Isto provoca que a rede das perovskitas hexagonais estea baseada en octaedros $[PbX_6]$, que se unen compartindo vértices e caras en lugar de compartir soamente vértices como ocorre na perovskita “convencional”. Indicar que a formación das perovskitas hexagonais, está favorecida cando o catión da posición A ten un gran tamaño.

Como se pode ver na figura 10, a estrutura deste compostos está formada por unha rede 3D de octaedros $[PbX_6]$ que se unen compartindo unha cara dando lugar a dímeros, e estes dímeros únense entre si mediante octaedros $[PbX_6]$ que comporten vértices. Pola súa parte, os cations DMA atópanse as cavidades o longo do eixe c.

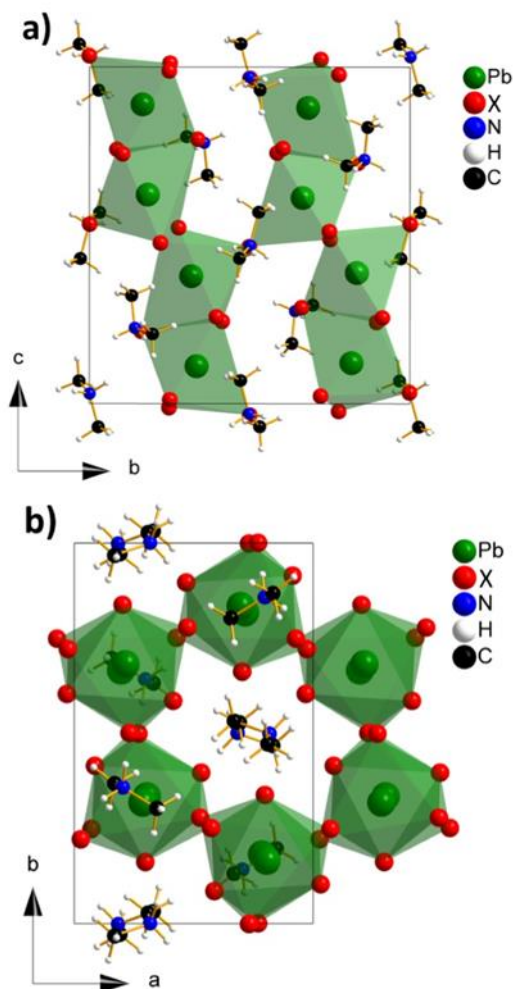


Figura 10 Estructura cristalina de $DMAPbX_3$ ($X= Cl, Br$) vista ao largo de dúas direccións diferentes a) ao lago do eixe a b) ao largo do eixe c.

A caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido destes compostos indica que estes presentan unha transición de estrutura, no caso do $DMAPbCl_3$ a temperatura de transición encóntrase por encima da ambiente ($T_t \sim 315$ K), mentres que a do $DMAPbBr_3$ encontrase por debaixo da temperatura ambiente ($T_t \sim 253$ K), tal como se pode ver na figura 11. Esta transición estrutural está relacionada cun proceso de orden-desorden dos catións DMA, que están ordenados na fase de baixa temperatura, como se pode ver na figura 10, mentres que esta catión está desordenado na fase de alta temperatura.

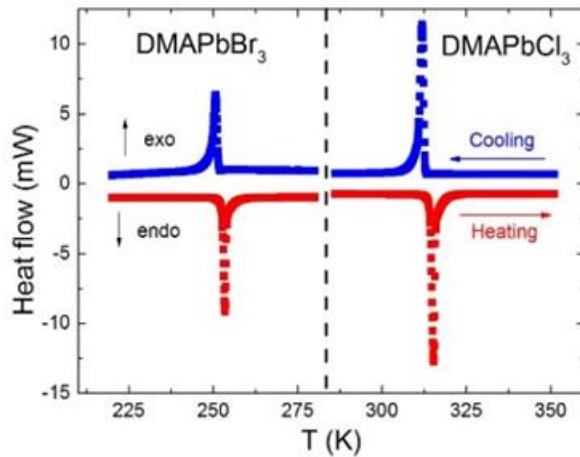


Figura 11 Curva de fluxo de calor fronte a temperatura para $DMAPbBr_3$ (esquerda) e $DMAPbCl_3$ (dereita).

Respecto ás propiedades optoelectrónicas nestes compostos no espectro de UV-VIS pódense observar os máximos de absorción, que no caso do composto de Cl encontrase sobre entre 300 ata 350 nm e para o de Br entre 360 ata 425 nm aproximadamente, tal como se pode ver na figura 12.

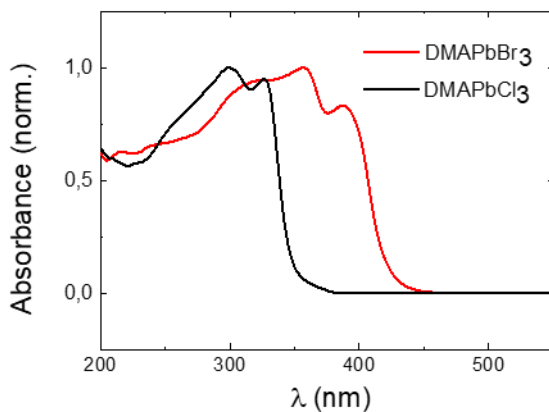


Figura 12 Espectros de absorción dos compostos $DMAPbCl_3$ e $DMAPbBr_3$

Os valores do “optical band gap” foron calculados coa ecuación de Kubelka-Munk, cuxos valores son 3,5eV e 3,0 eV para os compostos de Cl e Br respectivamente.

Por outra banda o composto de Cl non presenta emisión, mentres que o de bromo a baixa temperatura si, como se pode observar na figura 13.

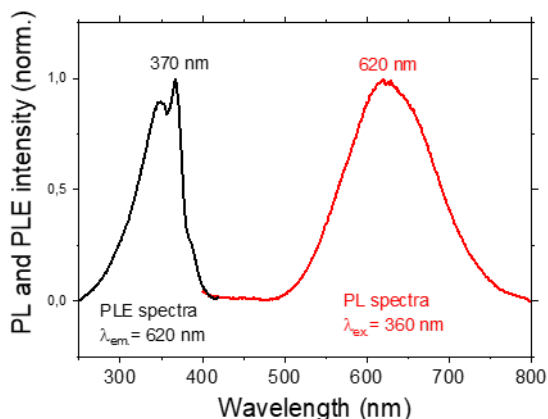


Figura 13 Espectro de fotoluminiscencia de excitación (cor negra) e espectro de fotoluminiscencia emisión (cor vermella) do composto DMAPbBr_3 .

Por outra parte, o composto DMAPbCl_3 presenta unha variación de entropía alta, a cal está asociada unha transición de orde-desorden dos catións DMA. Ademais, a temperatura desta transición estrutural aumenta cando o material se lle aplica unha presión hidrostática externa (ver figura 14), obsérvanse polo tanto un efecto barocalórico no material a temperatura lixeiramente superiores a temperatura ambiente.

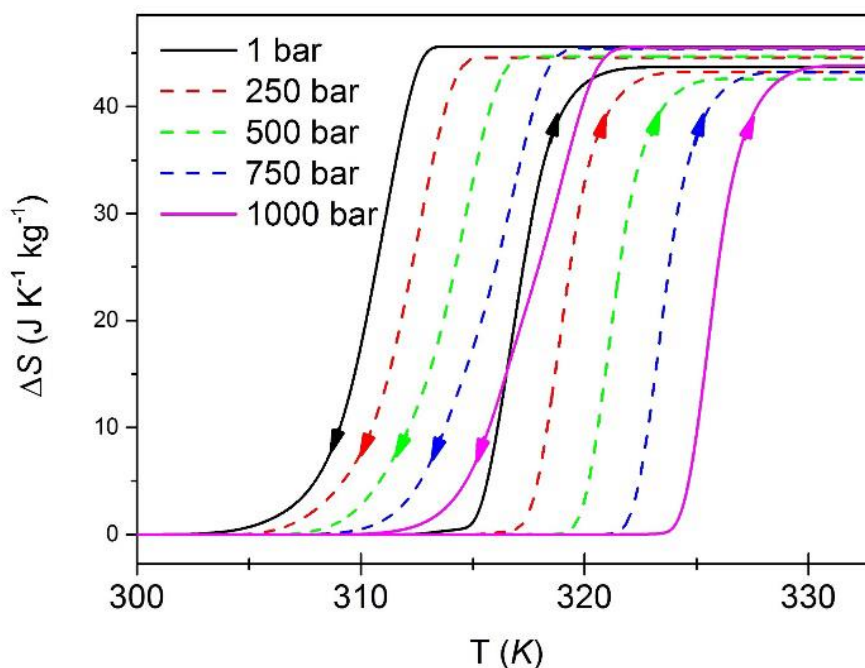


Figura 14 Cambio da entropía (durante quentamento e arrefriamento) en función da temperatura nun rango de presións (1 bar a 1000 bar) do composto DMAPbCl_3 .

Introducción

Como resumen de las propiedades de estas perovskitas híbridas, el compuesto DMAPbCl_3 presenta un efecto barocalórico a temperaturas próximas a temperatura ambiente. Mientras que el compuesto de DMAPbBr_3 presenta fotoluminiscencia a baja temperatura $T=100\text{ K}$.

3 Obxectivos

Os principais obxectivos deste Traballo de Fin de Grao é a síntese, caracterización e estudo de propiedades barocalóricas e fotoluminiscentes de compostos con fórmula xeral $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$, onde mediante a dopaxe se pretende optimizar as propiedades observadas para os compostos DMAPbCl_3 e DMAPbBr_3 .

Respecto as propiedades barocalóricas do composto DMAPbCl_3 , búscase optimizar a temperatura de transición, conseguindo que a transición estrutural teña lugar a temperatura ambiente, co fin de poder utilizar estes materiais de substitutos dos gases de efecto invernadoiro, que se están a utilizar nos sistemas de refrixeración.

Por outra banda están as propiedades fotoluminiscentes do composto DMAPbBr_3 , o interese nestas reside en intentar ampliar o rango de emisión deste material facendo que emita luz branca, para poder ser utilizados en dispositivos de iluminación que utilicen LEDs.

Para levar a cabo dito estudo realizáronse as seguintes etapas:

- Busca bibliográfica e estudio das propiedades barocalóricas e fotoluminiscentes en materiais híbridos.
- Síntese dos compostos $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ ($x=0,0; 0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$)
- Caracterización estrutural, morfolóxica e composicional dos compostos anteriormente obtidos mediante difracción de raios X de po (DRX), espectroscopía de infravermello, calorimetría diferencial de varrido, espectroscopía UV-VIS, fluorescencia e microscopía electrónica varrido e fluorescencia de raios X por enerxía dispersiva.

4 Procedemento experimental

4.1 Reactivos

- Cloruro de chumbo.
- Cloruro de bromo.
- Clorhidrato de dimetilamina.

4.2 Material

- Balanza.
- Morteiro.
- Espátula.

4.3 Síntese dos compostos $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$

Para obter estes compostos utilizouse unha síntese mecanoquímica ou mecano-síntese, tratase dun método moi sinxelo e económico de preparación de compostos en estado sólido, onde os reactivos de partida se homoxeneizan mediante moenda nun morteiro ou muiño de bolas ata a formación do produto desexado. Na figura 15 móstrase unha imaxe, a modo de exemplo de como se realizou a síntese.

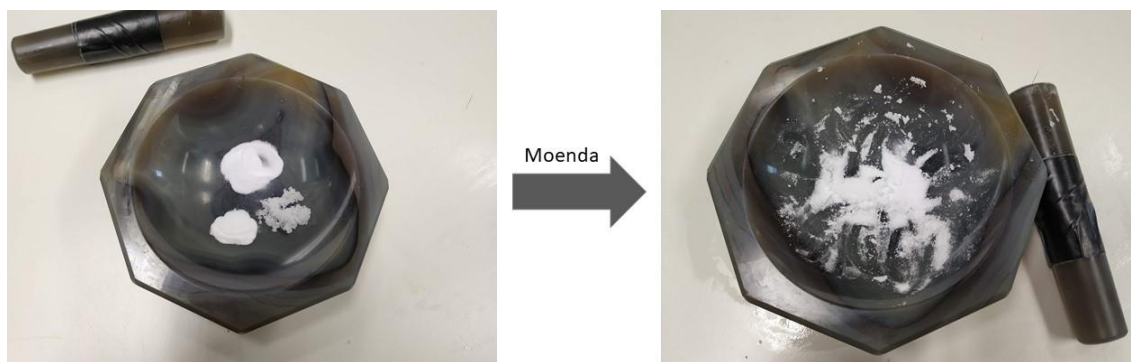


Figura 15 Imaxe do proceso de síntese dos compostos $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$

Procedemento experimental

Neste traballo foron preparados compostos $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ con unha cantidade bromo de $x=0$ ata $x=0,4$, na táboa 1 recóllense as cantidades necesarias para preparar cada un deles.

COMPOSTO	PbCl ₂ (g)	PbBr ₂ (g)	NH(CH ₃) ₂ .HCl (g)
DMAPbCl₃	0,7890	-----	0,2267
DMAPbCl_{2,9}Br_{0,1}	0,7407	0,0514	0,2241
DMAPbCl_{2,8}Br_{0,2}	0,6932	0,1016	0,2214
DMAPbCl_{2,7}Br_{0,3}	0,6547	0,1506	0,2187
DMAPbCl_{2,6}Br_{0,4}	0,6015	0,1984	0,2161

Táboa 1 Cantidades dos reactivos necesarios para a preparación do composto $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}$

5 Instrumental e métodos

5.1 Difracción de Raios X de po

A difracción de raios X de po cristalino é unha técnica de caracterización non destrutiva utilizada para a identificación das fases cristalinas presentes nun material e tamén na determinación estrutural de cada fase. A aplicación principal deste método é a identificación cualitativa e a determinación dos parámetros de cela dun material. Por outra parte esta pode ser utilizada no análise cuantitativo de materiais cristalinos, e medidas como a determinación do tamaño de partícula ou o refinamento das posicións atómicas da estrutura.²¹

O equipo utilizado para a caracterización por raios X dos compostos sintetizados é un difractómetro de raios X SIEMENS D5000, o cal se encontra no edificio de Servizo de Apoio á Investigación (SAI) da Universidade de A Coruña.

5.2 Microscopía electrónica de varrido (SEM).

A microscopía electrónica é unha técnica que permite a caracterización de sólidos para estudar a súa estrutura, morfoloxía e tamaño de partícula. A diferenza entre esta e a microscopía óptica é que nesta última utilízase a luz visible para estudar a súa microestrutura, pero na electrónica empréganse un feixe de electróns acelerados mediante alta voltaxe.²¹

A microscopía electrónica de varrido consiste en focalizar un feixe de electróns de enerxía entre 5 e 30 keV sobre a mostra e mediante un detector apropiado rexistrar o resultado desa interacción. O feixe de electróns desprázase sobre a mostra realizando un varrido nas direccións X e Y, obténdose desta forma información sobre a superficie do material.

O detector dá a intensidade da radiación enviada por cada punto focalizado, con todos os valores de intensidade obtense unha imaxe topográfica da superficie da mostra, denominada mapa. Este danos información sobre o tamaño e a morfoloxía da mostra.

O equipo utilizado foi o JEOL JSM 7200F situado no SAI.

5.2.1 Fluorescencia de raios X por enerxía dispersiva (EDX).

Esta técnica consiste en facer incidir electróns de alta enerxía sobre un material, o que provoca a expulsión de electróns internos dos átomos. Estes ocios internos son ocupados por electróns de niveis electrónicos superiores, este tránsito electrónico provoca que se emitan raios X cunha enerxía característica que depende da natureza dos átomos presentes na mostra.

Esta técnica combinada coa microscopía electrónica permite obter información sobre a composición química da mostra e imaxes do material.

5.3 Espectroscopía IR

A espectroscopía IR é unha técnica pola cal se obteñen unhas bandas de absorción producidas polas diferentes vibracións dos enlaces dun composto, estas vibracións pódense detectar o incidir sobre o composto unha radiación infravermella. Esta permite a identificación das moléculas presentes no composto. Para a caracterización do composto utilízase a técnica de espectroscopía de IR con transformada de Fourier (FTIR) de reflectancia total atenuada (ATR).

Empregouse o equipo ThermoScientific Nicolet Is10 que se encontra no Centro de Investigacións Científicas Avanzadas (CICA) da Universidade de A Coruña.

5.4 Calorimetría diferencial de varrido (Differential Scanning Calorimetry, “DSC”)

O análise por calorimetría diferencial de varrido é unha técnica calorimétrica que determina o fluxo calórico diferencial utilizado ao manter á mesma temperatura unha mostra de referencia inerte e a mostra do material que se quere caracterizar. Esta permite estudar os procesos térmicos como cambios de fase, transicións estruturais, magnéticas ou calquera tipo de transición que se manifeste con un cambio na enerxía térmica do sistema.

A mostra de referencia inerte e a do material sintetizado colócanse en recipientes de aluminio diferentes no interior do equipo de medida, o cal vai a seguir unha rampla de quentamento programado.

O equipo empregado para obter as medidas de DSC foi o TA Instruments MDSC Q2000, dito equipo está no laboratorio do grupo Proterm da escola politécnica superior en Ferrol.

5.5 Espectroscopía de ultravioleta-visible por reflectancia difusa.

A espectroscopía UV-VIS por reflectancia difusa basease na reflectancia de radiación electromagnética do rango visible e ultravioleta por parte dunha mostra sólida. A radiación reflectada pola mostra está relacionada coa radiación absorbida pola mostra, como consecuencia de tránsitos electrónicos que teñen lugar no material ó incidir a radiación.

As medidas realizáronse a temperatura ambiente no espectrofotómetro Jasco V-650, que se atopa no laboratorio QUIMOLMAT 5 do CICA, empregando radiación de 200 a 800 nm. Como o material de referencia utilizouse BaSO₄. O obxectivo destas medidas é verificar o rango de absorción e determinar o “optical band-gap” dos compostos obxecto de estudo.

5.6 Espectroscopia de fluorescencia.

Tratase dunha técnica complementaria a espectroscopía UV-VIS por reflectancia difusa. O fundamento desta técnica é excitar electróns dunha mostra mediante a aplicación de un feixe de luz visible ou ultravioleta. Cando os electróns excitados volven o seu estado fundamental, isto pode provoca que emitan luz, normalmente luz visible. Neste traballo realizáronse espectros de fluorescencia de emisión, onde excita a unha lonxitude constante e se recolle a emisión a diferentes lonxitudes de onda. Tamén se realizaron espectros de fluorescencia de excitación, onde a lonxitude de onda da emisión é constante e se modifica a lonxitude de onda a excitación.

O equipo utilizado foi o espectrofluorímetro FluoroMax Plus-P que se atopa no Centro de Investigacións Científicas Avanzadas (CICA) de A Coruña. Os experimentos de fotoluminiscencia foron realizados a baixa temperatura $T = 100$ K para elo empregouse un criostato, Linkam LTS 420 e un sistema de control de temperatura Linkam THMSLNP95.

6 Resultados e discusión.

6.1 Caracterización dos compostos $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ por difracción de raios X de po.

Para determinar a pureza e estrutura cristalina dos compostos preparados $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ mediante o método de mecanoquímica, estes foron caracterizadas mediante difracción de RX de po, obtendo os difractogramas que se observan na figura 16.

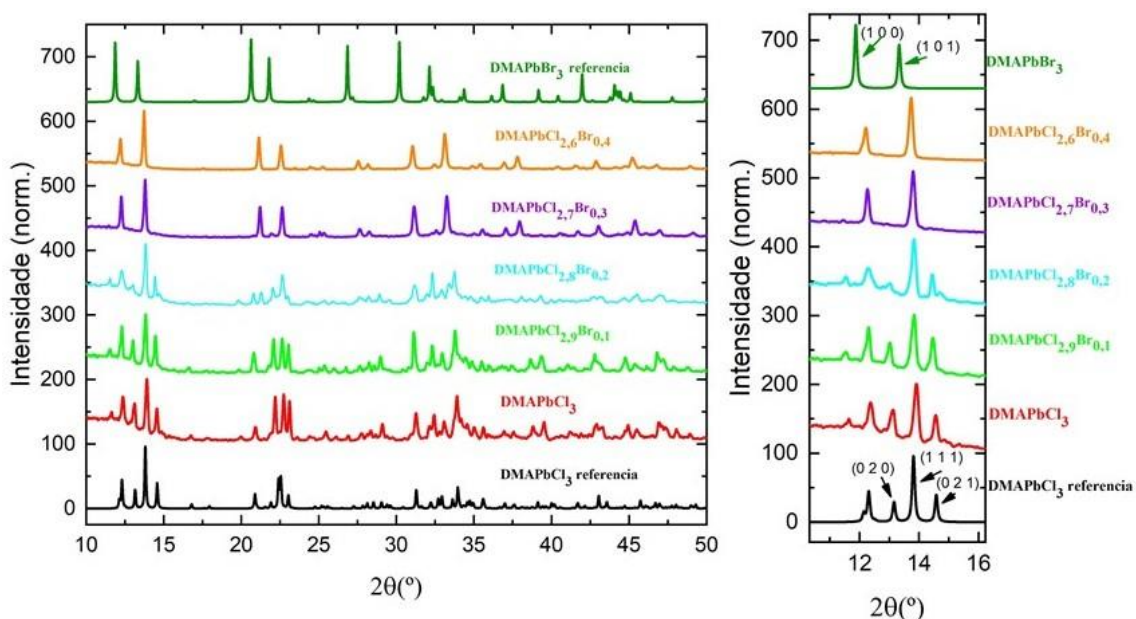


Figura 16 Comparación dos difractogramas de $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ co de referencia de DMAPbCl_3 e o de referencia de DMAPbBr_3 .

Como difractogramas de referencia empregáronse:

- Fase de temperatura ambiente do composto DMAPbCl_3 que presenta unha simetría ortorrómbica e grupo espacial $P2_12_12_1$, onde o catión DMA se atopa ordenado.
- Fase de temperatura ambiente do composto DMAPbBr_3 que presenta unha simetría hexagonal e grupo espacial $P6_3/mmc$, onde o catión DMA se atopa desordenado.

Os difractogramas de referencia forón xerados mediante o software Mercury 3.10.3 empregando as estruturas determinadas mediante difracción de raios X de monocristal.⁷

Resultados e discusión

Como se pode observar na figura 16, o difractograma do composto DMAPbCl_3 obtido experimentalmente é moi parecido ao de referencia, o que implica que se obtivo a fase que se quería, e se conseguiu a síntese pura dos compostos obxecto de estudo.

Ademais na figura 16 pódense apreciar os difractogramas dos compostos dopados con bromo, neles podemos ver como o composto $\text{DMAPbCl}_{2,9}\text{Br}_{0,1}$ ten a mesma fase que o DMAPbCl_3 . Mentres que os compostos $\text{DMAPbCl}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$ e $\text{DMAPbCl}_{2,6}\text{Br}_{0,4}$ teñen a fase do composto DMAPbBr_3 . No caso particular do $\text{DMAPbCl}_{2,8}\text{Br}_{0,2}$, obsérvanse a presenza das dúas fases a de Cl e a Br, aínda que esta última fase é a maioritaria.

Por outra parte, cando se observa en detalle os difractogramas (ver Figura 16), pode apreciarse que ao ir aumentando a cantidade de bromo os máximos de difracción desprázanse cara a esquerda, o que significa que os parámetros de rede aumentan, que era o que se esperaba. Isto débese a introdución de cantidades de bromo ascendentes, pois este catión é de maior tamaño que o cloro (radio iónico $\rightarrow \text{Br}: 1,95\text{Å} > \text{Cl}; 1,81\text{Å}$).²⁵

Para comprobar que os parámetros de rede aumentan coa cantidade de bromo calculáronse para todos os compostos (Táboa 2).

Compostos	Eixe a (Å)	Eixe b (Å)	Eixe C (Å)	Ángulos	Volume (Å ³)	Simetría
DMAPbCl_3	8.571(2)	13.736(3)	14.105(3)	90°/90°/90°	1660(1)	Ortorrómbica
$\text{DMAPbCl}_{2,9}\text{Br}_{0,1}$	8.607(1)	13.788(1)	14.126(2)	90°/90°/90°	1676.5(2)	Ortorrómbica
$\text{DMAPbCl}_{2,8}\text{Br}_{0,2}$	8.424(1)	8.424(1)	14.093(2)	90°/90°/120°	866.2(1)	Hexagonal
$\text{DMAPbCl}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$	8.4446(5)	8.4446(5)	14.118(1)	90°/90°/120°	871.9(1)	Hexagonal
$\text{DMAPbCl}_{2,6}\text{Br}_{0,4}$	8.4839(4)	8.4839(4)	14.174(1)	90°/90°/120°	883.5(1)	Hexagonal

Táboa 2 Parámetros de rede para os diferentes compostos e as súas respectivas simetrías.

Como se pode observar na táboa 2 nos compostos que teñen simetría ortorrómbica os parámetros de rede aumentan ao introducir o bromo na estrutura, así como tamén aumenta o volume. Por outra banda temos os compostos de simetría hexagonal, nestes os parámetros tamén aumentan coa cantidade de bromo, ao igual que o volume.

6.2 Caracterización dos compostos $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ por microscopía electrónica de varrido (SEM) e fluorescencia de raios X por enerxía dispersiva.

Para determinar a morfoloxía e tamaño das partículas obtidas realizouse microscopia electrónica de varrido das mostras obtidas. En xeral para todos os compostos observou, que as partículas presentan un tamaño e morfoloxía heteroxéneas.

Como se pode observar na figura 17, no caso do composto DMAPbCl_3 apreciase que o tamaño das partículas vai dende de 1 ata $10\ \mu\text{m}$.

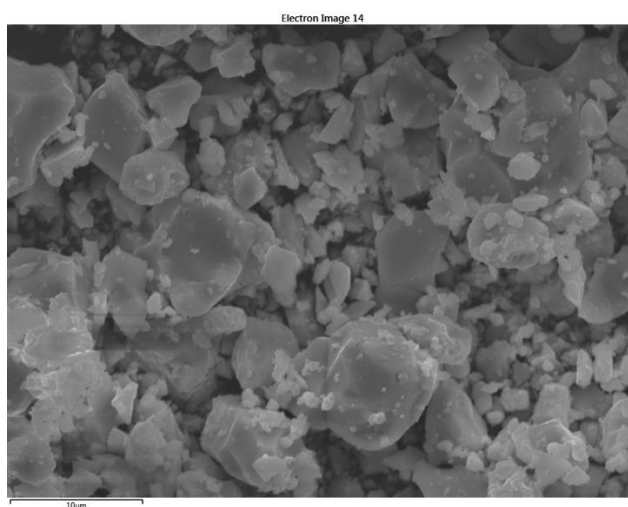


Figura 17 Imaxe de SEM do composto DMAPbCl_3

No caso do composto $\text{DMAPbCl}_{2,9}\text{Br}_{0,1}$, o tamaño de partícula e moi dispar dende 1 ata $15\ \mu\text{m}$ aproximadamente.(figura 18)

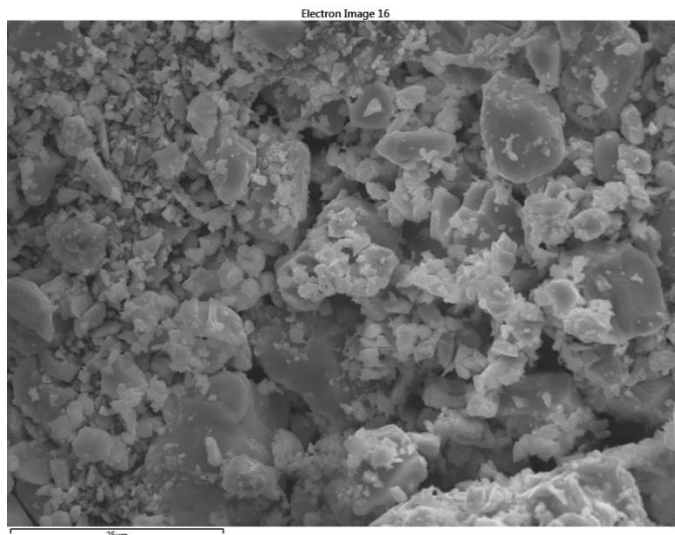


Figura 18 Imaxe de SEM do composto $\text{DMAPbCl}_{2,9}\text{Br}_{0,1}$

No composto $\text{DMAPbCl}_{2,8}\text{Br}_{0,2}$ o tamaño de partícula vai dende 1 ata 20 μm aproximadamente.(Figura 19)

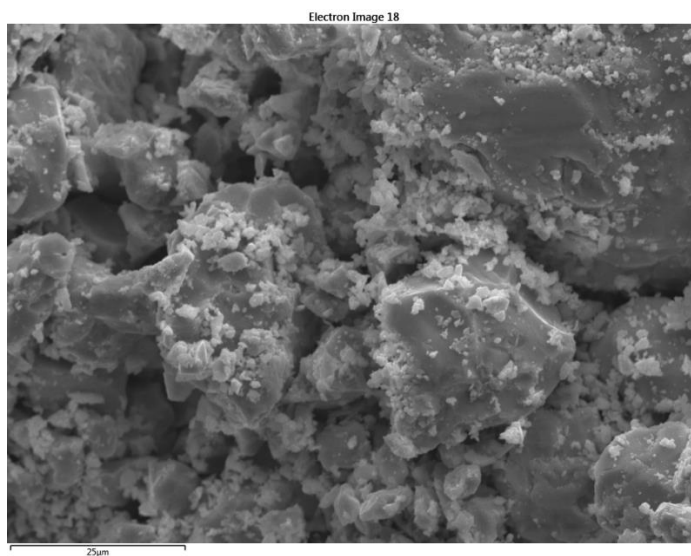


Figura 19 Imaxe de SEM do composto $\text{DMAPbCl}_{2,8}\text{Br}_{0,2}$

No composto $\text{DMAPbCl}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$ o tamaño de partícula vai dende 1 ata 20 μm aproximadamente.(Figura 20)

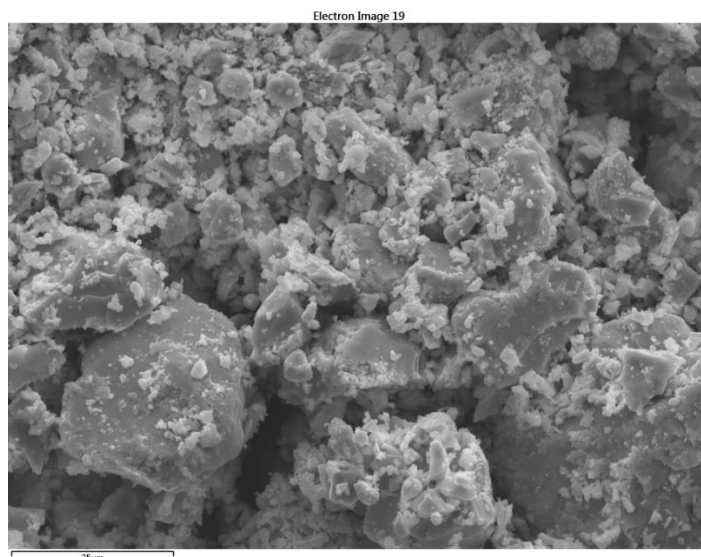


Figura 20 Imaxe de SEM do composto $\text{DMAPbCl}_{2.7}\text{Br}_{0.3}$

No composto $\text{DMAPbCl}_{2.6}\text{Br}_{0.4}$ o tamaño de partícula vai dende 1 ata 10 μm aproximadamente.(Figura 21)

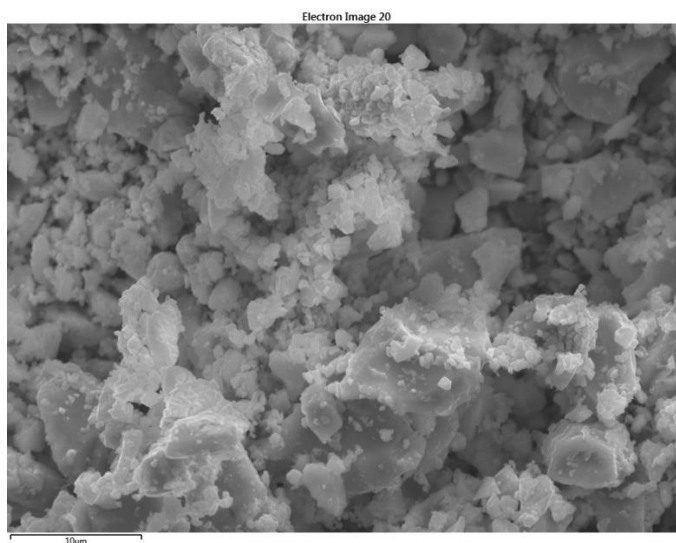


Figura 21 Imaxe de SEM do composto $\text{DMAPbCl}_{2.6}\text{Br}_{0.4}$

A diferenza no tamaño de partícula entre os diferentes compostos pode deberse ao tempo de moenda e a intensidade de moenda, xa que resulta difícil realizar unha moenda manual semellante a todos os materiais.

Por outra parte, para comprobar se o anión dopante (Br) se atopaba distribuído homoxeneamente por todas as partículas, realizouse unha análise composicional mediante fluorescencia de raios X por enerxía dispersiva. Como se pode observar na figura 22, os

cacións chumbo e os anións cloro e bromo están distribuídos homoxeneamente por todas as partículas (Figura 22).

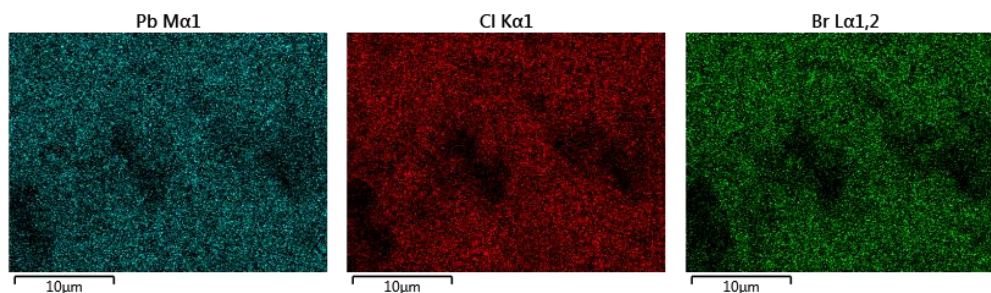


Figura 22 Mapa de raios X do composto $\text{DMAPbCl}_{2,6}\text{Br}_{0,4}$

Ademais obtívose os espectro de fluorescencia de RX por enerxía dispersiva para cada un dos compostos, na comparativa da figura 23 pode observarse como o pico de bromo aumenta ao ir aumentando a cantidade deste, mentres que o de cloro diminúe, o que é coherente coa cantidade de anión Br engadida.

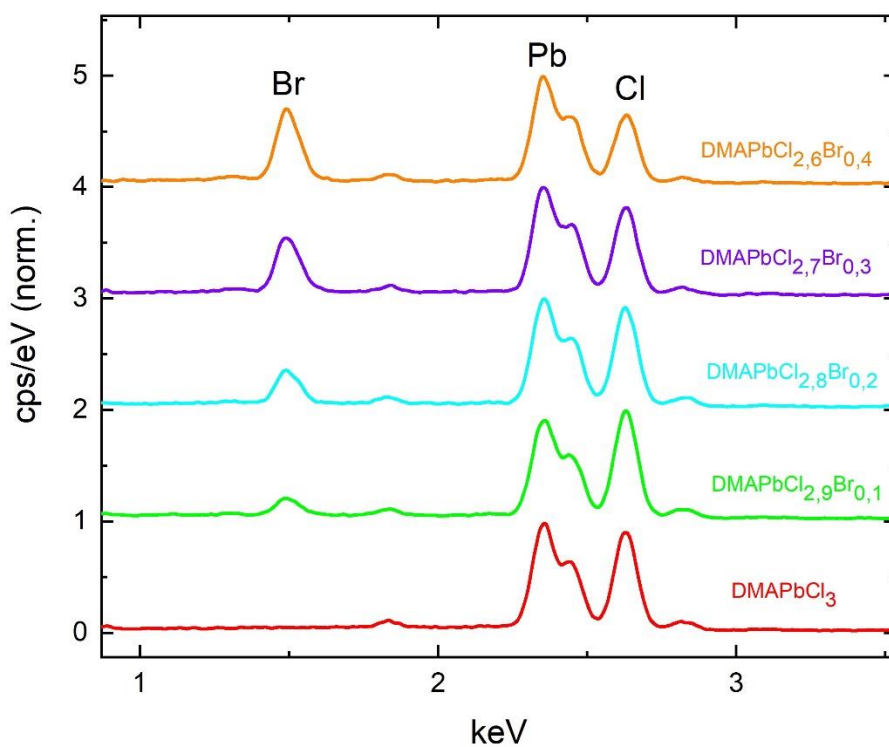


Figura 23 Espectro de EDX para os compostos $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$

6.3 Caracterización do composto $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ por espectroscopía IR.

Caracterizouse por FTIR-ATR os diferentes compostos obtidos, todos os compostos presentan un espectro de IR semellante. Compre indicar que as bandas que se observan son as debidas o catión dimetilamonio (DMA), pois as vibracións da rede inorgánica non se observan debido a que están fora da rexión recollida polo equipo.²⁶ Na figura 24 compáranse os espectros dos composto DMAPbCl_3 e $\text{DMAPbCl}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$, sinalar que no composto puro de cloro, o catión DMA está ordenado, mentres que no composto $\text{DMAPbCl}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$, o catión DMA esta desordenado. Como se pode observar na figura 24, apreciase unha pequena diferenza no ancho das bandas nos modos vibracionais debidos ó NH_2^+ , isto último débese a que na estrutura do DMAPbCl_3 hai enlace de hidróxeno, entre o grupo NH_2^+ do DMA cos anions Cl^- da rede inorgánica (ver figura 25), mentres que no composto $\text{DMAPbCl}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$, o catión DMA esta desordenado e non presenta enlace de hidróxeno coa rede inorgánica.

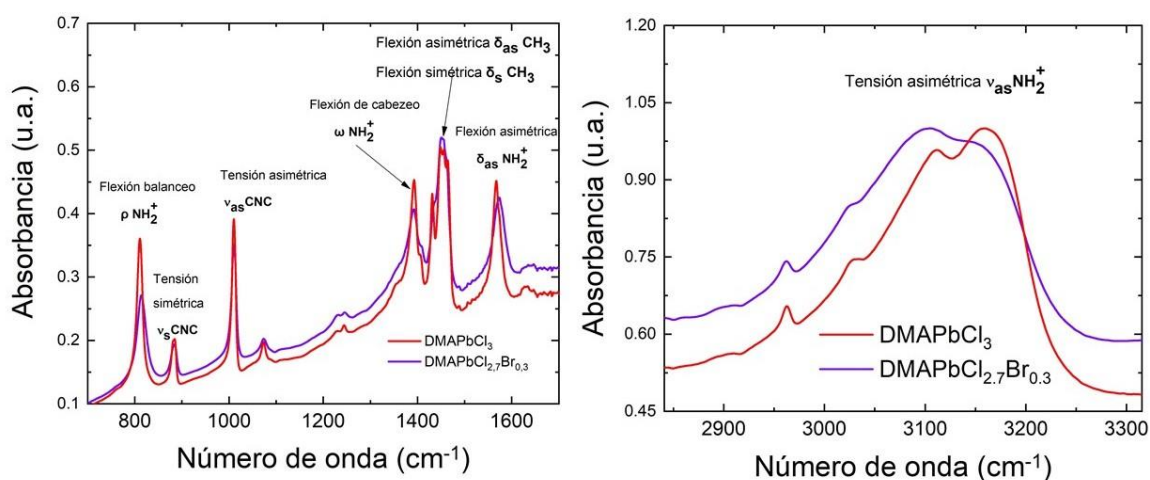


Figura 24 Espectro de infravermello para os compostos DMAPbCl_3 e $\text{DMAPbCl}_{2,7}\text{Br}_{0,4}$ coa corresponde asignación de bandas.

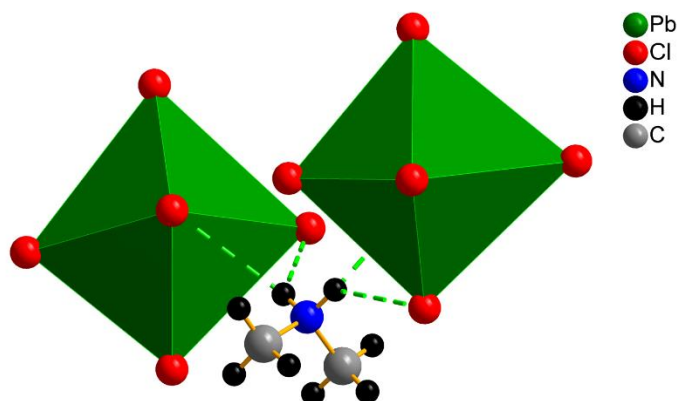


Figura 25 Detalle da estrutura cristalina do composto DMAPbCl_3 , onde se pode observar o enlace o H (liña verde discontinua) entre o catión DMA e a rede inorgánica.

6.4 Caracterización dos compostos $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ por calorimetría diferencial de varrido.

Como se comentou na introdución e nos obxectivos deste traballo, un dos principais parámetros barocalóricos que se pretende optimizar coa dopaxe é a temperatura de transición. O obxectivo é conseguir que esta transición teña lugar a temperatura ambiente. Para elo neste traballo empregou a calorimetría diferencial de varrido, que nos permite determinar a temperatura de transición estrutural e ademais o permite determinar variacións de entalpía e entropía asociadas coa transición estrutural.

Na figura 26 móstranse as curvas de DSC de quentamento e arrefriamento para os compostos $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$. Nela obsérvase que tanto o pico endotérmico como o exotérmico se desprazan cara a esquerda, é dicir, a medida que se aumenta a cantidade de bromo no composto a temperatura de transición de fase é máis baixa, sendo nalgúns casos por debaixo da temperatura ambiente, como se pode ver na táboa 3. Ademais apreciase que que o composto de $x=0.2$ presenta dous picos, como se obtivo mediante difracción de raios X, este composto presenta a coexistencia de dúas fases cristalinas.

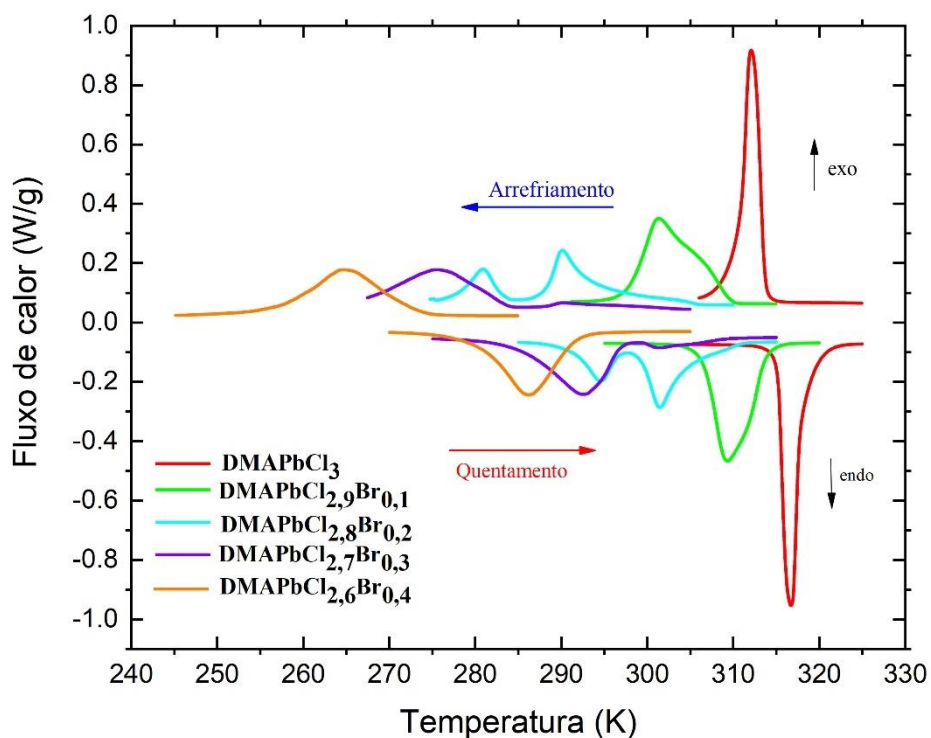


Figura 26 Diagrama dos DSC dos compostos $DMAPbCl_{3-x}Br_x$

Como se pode observar na figura 27, a temperatura de transición e a dopaxe en Br segue un comportamento lineal.

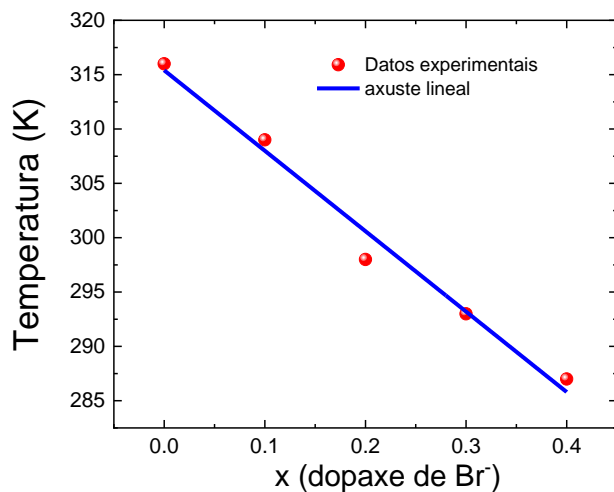


Figura 27 Representación da variación lineal da temperatura co x (dopaxe de Br^-).

Ademais determináronse os cambios de entalpía ΔH° e de entropía ΔS a partir do área baixo a curva dos DSC, e apreciase unha pequena variación en ditos valores ao ir aumentando a cantidade de bromo tal como se mostra na táboa 3. Como tendencia observase que o aumentar o contido en Br, hai unha pequena diminución nos valores de ΔH° e ΔS , esta pequena diminución é un aspecto negativo para o efecto barocalórico xa que interesa que estes valores sexan altos.

Composto	Quentamento			Arrefriamento		
	T_q (K)	ΔH°_q (J/g)	ΔS_q (J/KgK)	T_a (K)	ΔH°_a (J/g)	ΔS_a (J/KgK)
DMAPbCl₃	316	14,49	45,74	312	14,91	47,78
DMAPbCl_{2,9}Br_{0,1}	309	12,43	40,17	301	12,87	42,71
DMAPbCl_{2,8}Br_{0,2}	298	12,23	40,69	285	10,62	36,85
DMAPbCl_{2,7}Br_{0,3}	293	10,98	35,52	276	11,14	40,42
DMAPbCl_{2,6}Br_{0,4}	287	10,56	36,79	265	9,502	35,89

Táboa 3 Valores da temperatura de transición, variación de entalpía e entropía para as curvas de DSC de quentamento e arrefriamento do composto DMAPbCl_{3-x}Br_x

En resumo, observouse que coa dopaxe en Br se pode modificar a temperatura da transición (Táboa 3), obsérvase que aumentando a cantidade bromo esta é cada vez máis baixa, chegando incluso a valores que están por baixo da temperatura ambiente, con isto chégase a conclusión de que co dopaxe de bromo conséguese acadar unha transición de fase entorno a temperatura ambiente. Isto é moi interesante para as aplicacións prácticas do material, xa que se pode adaptar a temperatura de transición ás condicións ambientais de cada rexión, onde se empregue o dispositivo barocalórico.

6.5 Caracterización dos compostos DMAPbCl_{3-x}Br_x mediante espectroscopía de UV-VIS e fluorescencia

Na figura 28 recóllense os espectros de absorción a temperatura ambiente para os compostos DMAPbCl_{2,9}Br_{0,1}, DMAPbCl_{2,8}Br_{0,2}, DMAPbCl_{2,7}Br_{0,3} e DMAPbCl_{2,6}Br_{0,4}, neles obsérvase dous máximos de absorción se despraza cara a dereita a medida que aumenta a cantidade de bromo, polo tanto canto maior sexa esta, maior vai a ser a lonxitude de onda na que absorba.

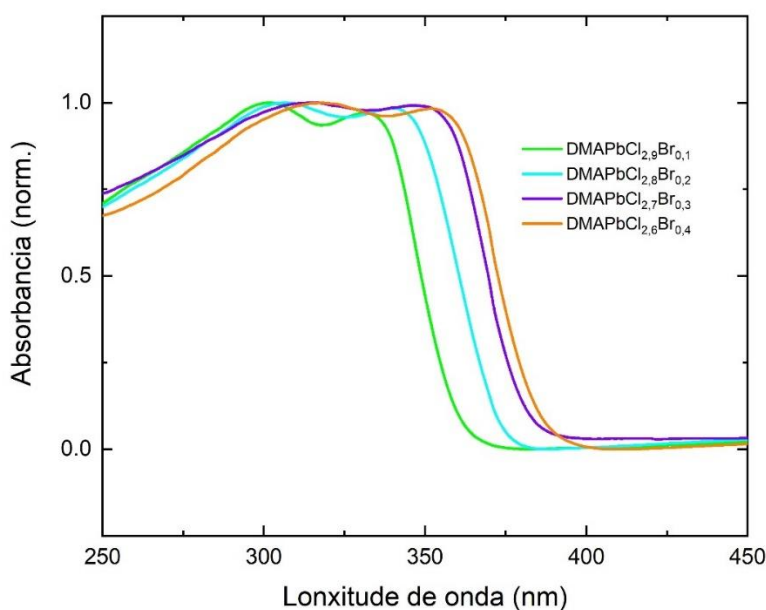


Figura 28 Espectro de absorción UV-VIS dos compostos $DMAPbCl_{2,9}Br_{0,1}$, $DMAPbCl_{2,8}Br_{0,2}$, $DMAPbCl_{2,7}Br_{0,3}$ e $DMAPbCl_{2,6}Br_{0,4}$.

Obtívose o “band-gap” óptico para cada un dos compostos empregando a ecuación de Kubelka-Munk, ver figura 29. Na táboa 4 recóllense os valores do “band-gap” e obsérvase que ó ir aumentando a cantidade de bromo este diminúe, isto indica que coa aumento da cantidade de bromo o composto absorbe a unha lonxitude de onda máis próxima á luz visible.

Composto	“Band-gap” (eV)
$DMAPbCl_{2,9}Br_{0,1}$	3,50
$DMAPbCl_{2,8}Br_{0,2}$	3,44
$DMAPbCl_{2,7}Br_{0,3}$	3,35
$DMAPbCl_{2,6}Br_{0,4}$	3,32

Táboa 4 “Band-Gap” dos compostos $DMAPbCl_{2,9}Br_{0,1}$, $DMAPbCl_{2,8}Br_{0,2}$, $DMAPbCl_{2,7}Br_{0,3}$ e $DMAPbCl_{2,6}Br_{0,4}$

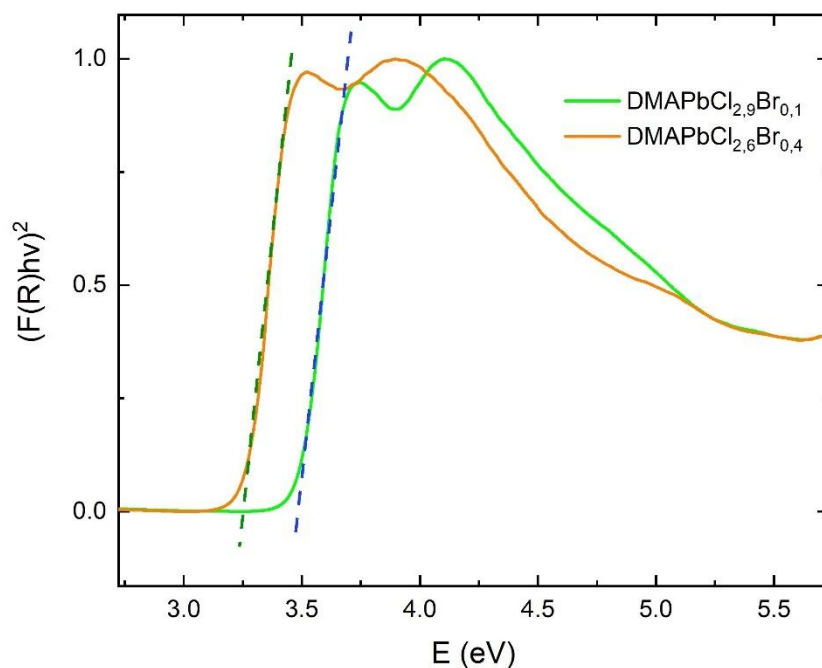


Figura 29 Representación Tauc de los espectros de UV-VIS por reflectancia difusa para los compuestos $\text{DMAPbCl}_{2,9}\text{Br}_{0,1}$ e $\text{DMAPbCl}_{2,6}\text{Br}_{0,4}$

Esta diminución do “band-gap” co contido en Br pode explicarse da seguinte maneira, como o anión bromo é menos electronegativo que o cloro, o enlace Pb-Br vai ser menos forte, isto provoca que a banda de conducción e a de valencia estean máis xuntas e teña lugar o salto dos electróns a menor enerxía.

Resultados e discusión

Para completar as medidas de absorción, realizouse un estudo de espectrometría de fluorescencia a baixa temperatura ($T=100\text{K}$), os espectros que se obtiveron son recollidos nas figuras 30 e 31.

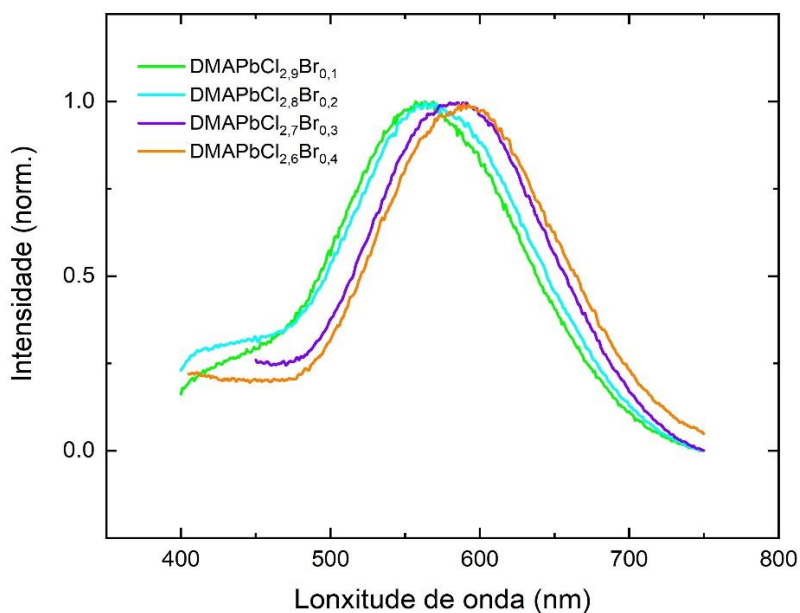


Figura 30 Espectro de emisión dos compostos $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$.

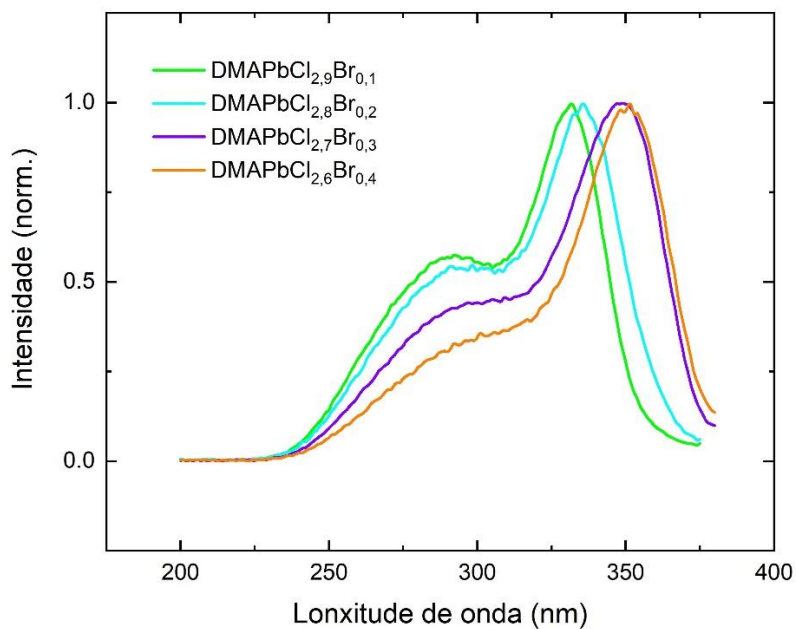


Figura 31 Espectro de excitación dos compostos $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$.

Resultados e discusión

Nos espectros das figuras pode observarse como hai un desprazamento dos máximos de emisión e excitación cara valores de lonxitude de onda maiores, (desprazamento para o vermello), confirmando que o “band-gap” diminúe a aumentar o contido en Br.

Os espectros de emisión presentan un único máximo a $\lambda=560$ nm para $x=0.1$, $\lambda=565$ nm para $x=0.2$, $\lambda=585$ nm para $x=0.3$ e $\lambda=590$ nm para $x=0.4$.

Por outra parte, os espectros de excitación presentan dous máximos: $\lambda=288$ e 330 nm para $x=0.1$, $\lambda=288$ e 335 nm para $x=0.2$, $\lambda=295$ e 350 nm para $x=0.3$ e $\lambda=297$ e 351 nm para $x=0.4$.

A continuación represéntase o espectro de absorción xunto co de excitación e emisión (Figuras 32, 33, 34 e 35).

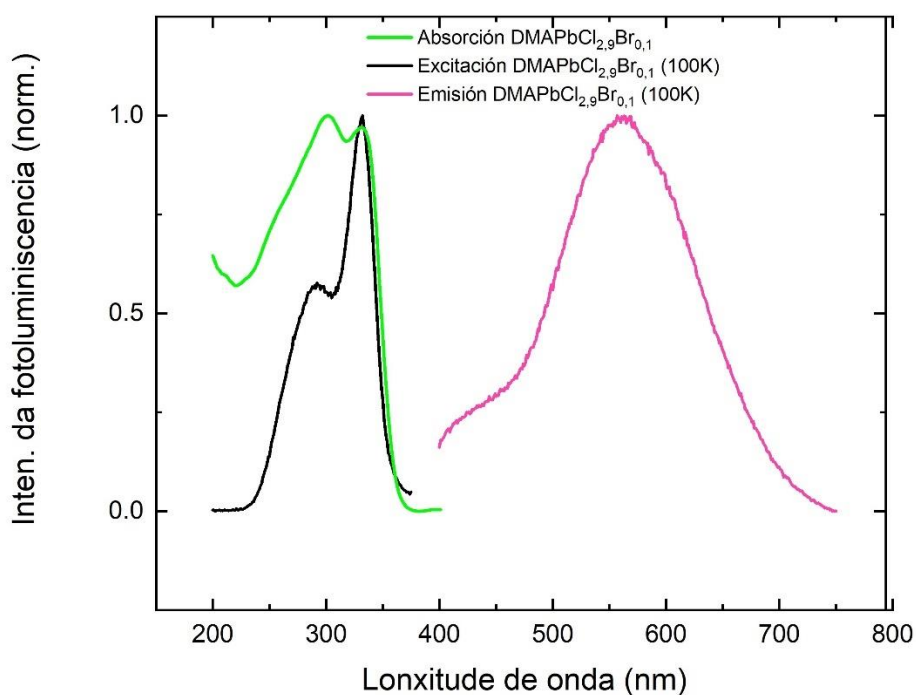


Figura 32 Espectros de emisión, absorción e excitación do composto $\text{DMAPbCl}_{2,9}\text{Br}_{0,1}$

Resultados e discusión

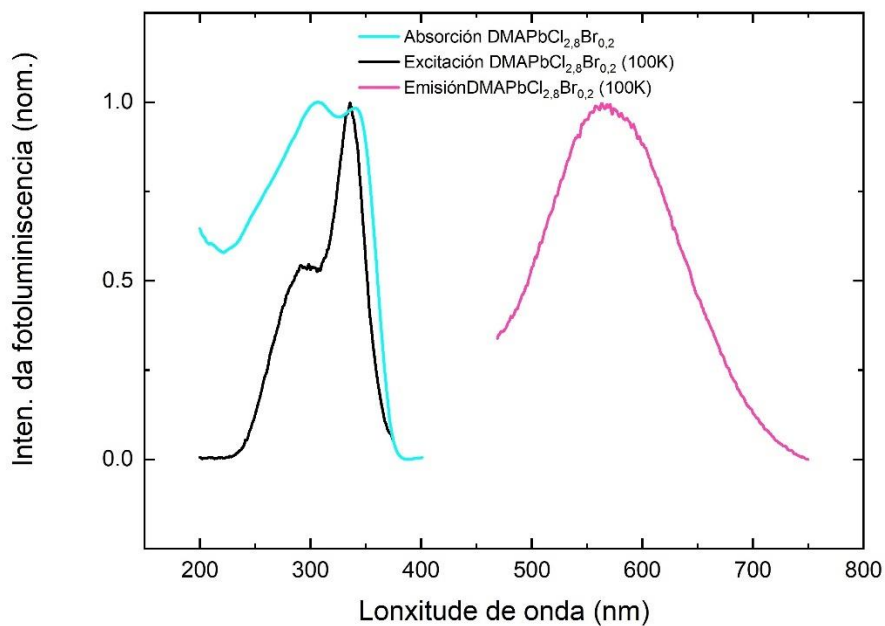


Figura 33 Espectros de emisión, absorción e excitación do composto $\text{DMAPbCl}_{2.8}\text{Br}_{0.2}$

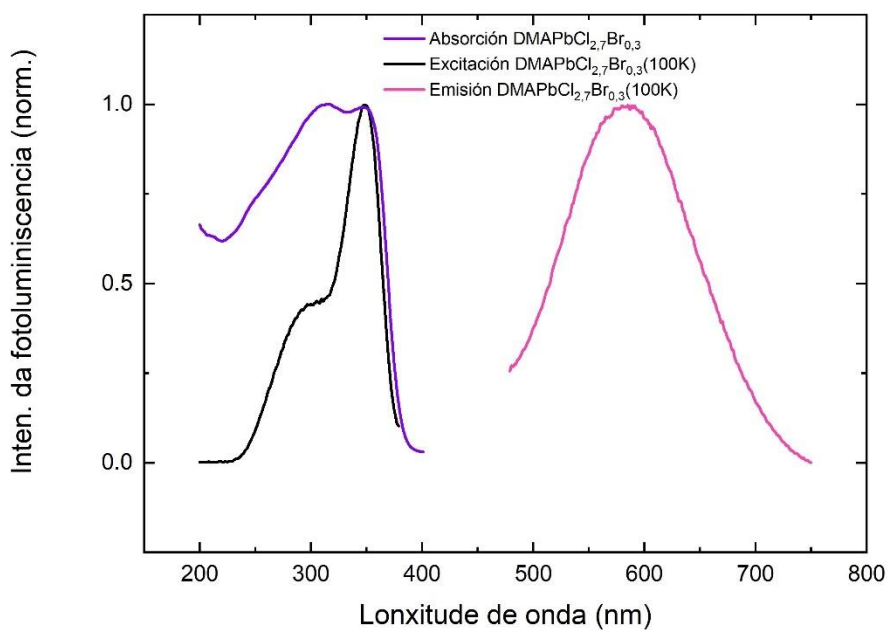


Figura 34 Espectro de excitación, absorción e emisión do composto $\text{DMAPbCl}_{2.7}\text{Br}_{0.3}$

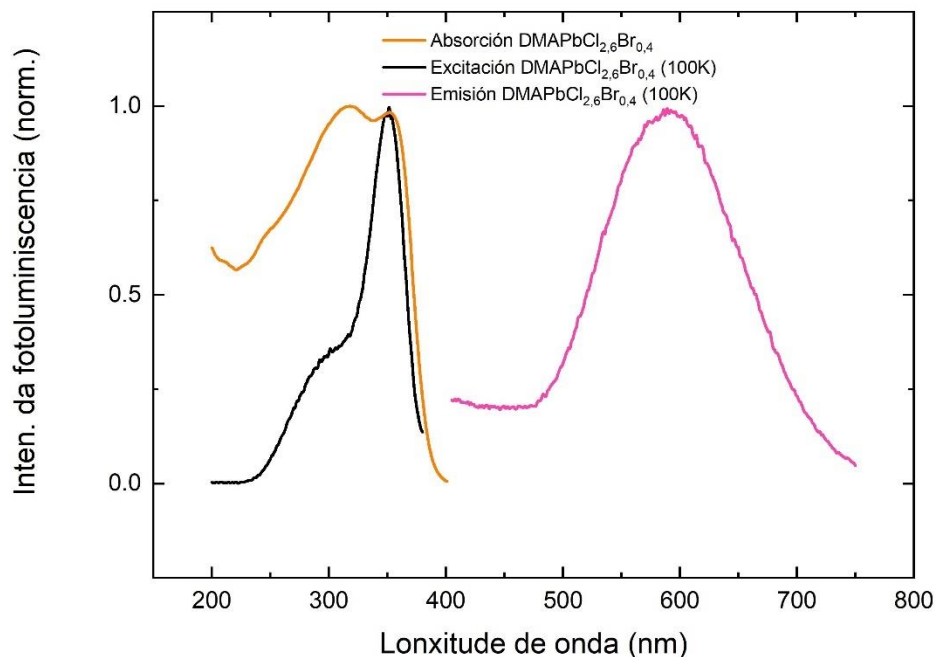


Figura 35 Espectro de excitación, absorción e emisión do composto DMAPbCl_{2,6}Br_{0,4}

Nas figuras obsérvase que os espectros de excitación e absorción son moi semellantes, en ambos aprécianse dous máximos. A principal diferenza entre estes dous espectros está nas intensidades, presentando o espectro excitación unha maior intensidade no máximo de maiores lonxitudes de onda. Isto indicamos que a maior parte da emisión do material é debida a este tránsito de maior lonxitude de onda.

Outra característica peculiar da emisión fluorescente é gran diferenza de enerxía entre o máximo de absorción e o máximo de emisión, coñecido como desprazamento de Stokes.

Para explicar o comportamento observado hai que recubrir a un modelo de formación de excitons, e dicir a formación de pares electrón-oco fortemente unidos mediante interaccións electrostáticas.²⁷ Como se representa no esquema da figura 36, para explicar a absorción e excitación destes compostos supoñemos que hai dous tránsitos electrónicos: un tránsito dende a banda de valencia a banda de condución e un segundo tránsito da banda de valencia ós niveis enerxéticos do excitón. Polo tanto, o tránsito de maior enerxía corresponde con tránsitos entre as bandas, mentres que o tránsito de menor enerxía con tránsitos debidos a formación de excitons.²⁸

Por outra parte, a emisión fluorescente é debida fundamentalmente a tránsitos dende os niveis do excitón ata a banda de valencia do composto. Indicar que antes de producirse a emisión os niveis do excitóns diminúen lixeiramente a súa enerxía, como consecuencia de distorsión estruturais inducidas pola formación do excitón. Sinalar que este

comportamento foi recentemente descritos noutra perovskitas híbridas que presentan un comportamento semellante.^{24,29}

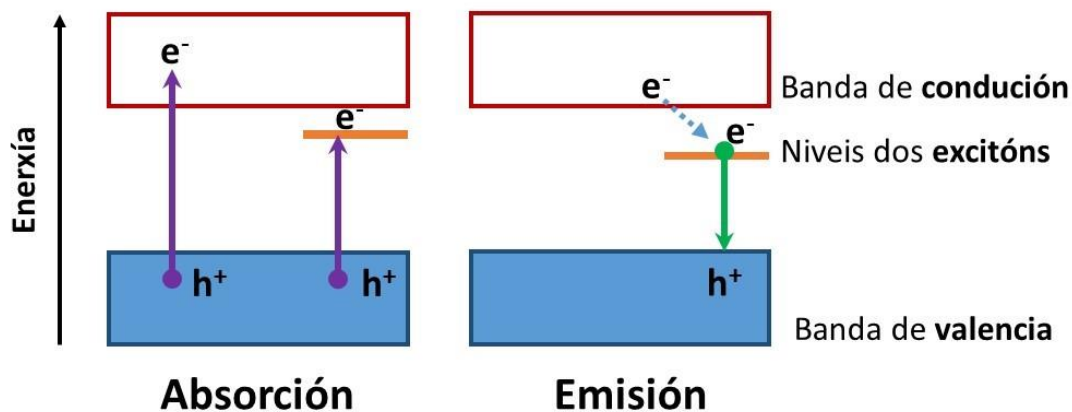


Figura 36 Esquema sobre os procesos de absorción e emisión.

Finalmente, a continuación representáanse as coordenadas nas que se atopan os compostos preparados no diagrama de cromaticidad (CIE), este representa todas as cores visibles para o ollo humano (Figura 37).

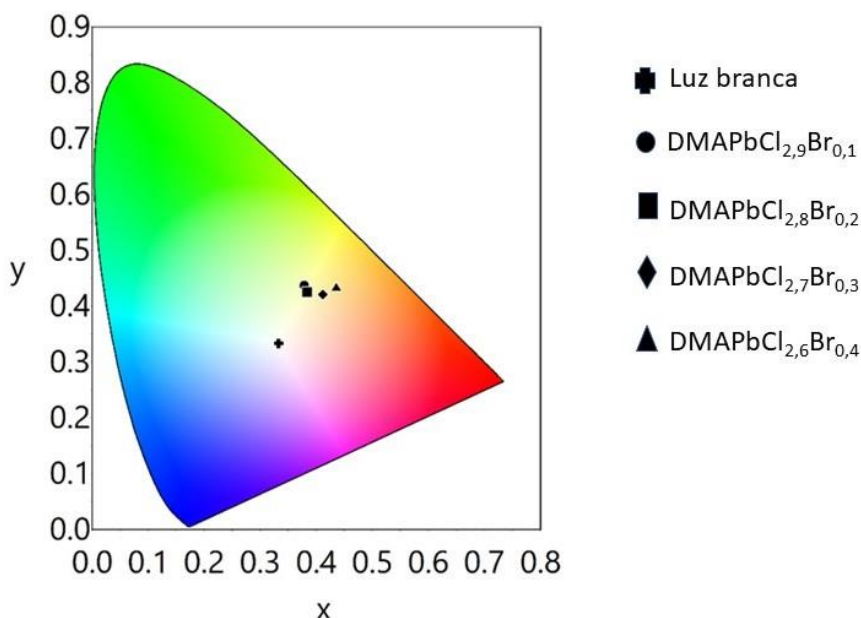


Figura 37 CIE para os compostos de fórmula $DMAPbCl_{3-x}Br_x$

No diagrama obsérvase que a medida que aumenta a cantidade de bromo a cor na que emiten os compostos varía, dende o composto $DMAPbCl_{2,9}Br_{0,1}$ que emite en verde

Resultados e discusión

(representado por un círculo) a o $\text{DMAPbCl}_{2,6}\text{Br}_{0,4}$ que emite nunha cor alaranxada. Aínda que non se consegue que emitan en cor branca pura (cruz da figura), estes compostos presentan unha emisión moi próxima a unha emisión branca. Na táboa 5 recóllense as coordenadas para os distintos compostos en comparación coa emisión de luz branca.

Composto	X	Y
Luz Branca	0,3333	0,3333
$\text{DMAPbCl}_{2,9}\text{Br}_{0,1}$	0,3780	0,4370
$\text{DMAPbCl}_{2,8}\text{Br}_{0,2}$	0,3837	0,4248
$\text{DMAPbCl}_{2,7}\text{Br}_{0,3}$	0,4119	0,4206
$\text{DMAPbCl}_{2,6}\text{Br}_{0,4}$	0,4358	0,4330

Táboa 5 Coordenadas X Y para os compostos $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$

7 Conclusións/ Conclusiones/ Conclusions

7.1 Conclusións

As principais conclusións deste traballo son ás seguintes:

- Conseguise sintetizar os compostos $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ mediante un método moi sinxelo e económico, no que non se require realizar ningún tratamento térmico nin se emprega ningún disolvente.
- Mediante o difractograma de raios X confirmouse que os compostos con $x=0$ e 0.1 son puros e presentan unha estrutura ortorrómbica. Os compostos con $x=0.3$ e 0.4 son puros e presentan unha estrutura hexagonal. O composto $x=0.2$ coexisten as fases ortorrómbica e hexagonal.
- Observouse tamén un aumento dos parámetros de celda ao aumentar a cantidade de bromo, debido o maior tamaño deste anión.
- Mediante a microscopía electrónica observouse que os tamaños de partícula son heteroxéneos de aproximadamente ($1-20\mu\text{m}$). Tamén se observou que a distribución do anión dopante é homoxénea.
- Logrouse optimizar a temperatura de transición estrutural coa dopaxe con bromo, chegando incluso a unha transición a temperatura ambiente, isto ten a vantaxe de que controlando a cantidade de bromo no composto pódese seleccionar unha temperatura de transición que se adecúe á temperatura do ambiente onde se empregue o dispositivo barocalórico.
- Coa espectroscopia de UV-VIS observouse que ao ir aumentando a cantidade en bromo o “band-gap” diminúe dende $3,5\text{ eV}$ (para $x=0,1$) ata $3,32\text{ eV}$ (para $x=0,4$).
- Conseguíuse optimizar as propiedades optoelectrónicas deste composto, observouse que unha pequena cantidade $\text{Br } x=0,1$ ou $0,2$ fai que os compostos teña unha emisión fluorescente e ademáis moi próxima á luz branca.
- Destacar que os compostos $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ son multifuncionais que presentan propiedades barocalóricas para refrixeración en estado sólido e como materiais fotoluminiscentes para a iluminación artificial.

7.2 Conclusiones

Las conclusiones principales de este trabajo son las siguientes:

- Se consigue sintetizar el compuesto $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ a través de un método muy sencillo y económico, el cual no requiere realizar ningún tratamiento térmico ni se utiliza ningún disolvente.
- Mediante el difractograma de rayos X se confirmó que los compuestos con $x=0$ y $0,1$ son puros y presentan una estructura ortorrómbica. Los compuestos con $x=0,3$ y $0,4$ son puros y presentan una estructura hexagonal. En el compuesto $x=0,2$ coexisten las fases ortorrómbica y hexagonal.
- Se observó también un aumento de los parámetros de celda al aumentar la cantidad de bromo, debido al mayor tamaño de este anión.
- Mediante la microscopía electrónica se observó que los tamaños de partícula son heterogéneos de aproximadamente $(1-20\mu\text{m})$. También se observó que la distribución del anión dopante es homogénea.
- Se logró optimizar la temperatura de transición con el dopaje con bromo, llegando incluso a una transición a temperatura ambiente, esto tiene la ventaja de que controlando la cantidad de bromo en el compuesto se puede seleccionar una temperatura de transición que se adapte a la temperatura del ambiente en donde se utilice el dispositivo barocalórico.
- Con la espectroscopía de UV-VIS se observó que al ir aumentando la cantidad en bromo el “band gap” disminuye desde $3,5\text{ eV}$ (para $x=0,1$) hasta $3,32\text{eV}$ (para $x=0,4$).
- Se consiguió optimizar las propiedades optoelectrónicas de este compuesto, se observó que una pequeña cantidad de Br ($x=0,1$ o $0,2$) hace que los compuestos tengan una emisión fluorescente y además muy próxima a la luz blanca.
- Destacar que los compuestos $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ son multifuncionales, que presentan propiedades barocalóricas para la refrigeración en estado sólido y como materiales fotoluminiscentes para la iluminación artificial.

7.3 Conclusions

The main conclusions of this work are the following:

- It's possible to synthesize the compound $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ by a very simple and low cost method, which doesn't require any heat treatment or any solvent.
- By X-ray diffraction, it was confirmed that the compounds with $x=0$ and $0,1$ are single phase and exhibit an orthorhombic structure. Compounds with $x=0,3$ and $0,4$ are single phase and exhibit a hexagonal structure. In the case of the compound $x=0,2$ the orthorhombic and hexagonal phases coexist.
- An increase in cell parameter was observed when increasing the amount of bromine, due to the larger size of this anion.
- By electronic microscopy it was observed that the particle sizes are heterogeneous of approximately $(1-20 \mu\text{m})$. It was also observed that the distribution of the dopant anion is homogeneous.
- It was possible to optimize the transition temperature with the bromine doping, even reaching a transition at room temperature, which has the advantage that by controlling the amount of bromine, the transition temperature can be selected to the environment condition where the barocaloric device is used.
- By UV-VIS spectroscopy it was observed that the band-gap decreases from $3,5 \text{ eV}$ (for $x=0,1$) to $3,32 \text{ eV}$ (for $x=0,4$).
- It was possible to optimize the optoelectronic properties of this compound, it was observed that a small amount of Br ($x=0,1$ or $0,2$) causes that the compounds display a fluorescent emission very close to white light.
- It is worth to highlight that $\text{DMAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ compounds are multifunctional materials, which have barocaloric properties for cooling in the solid state and as photoluminescent materials for artificial lighting.

Cronograma

8 Cronograma.

	Febreiro	Marzo	Abril	Maio	Xuño
Busca bibliográfica	54 horas	42 horas			
Síntese		4 horas			
Caracterización estrutural			36 horas		
Estudo de propiedades			18 horas	24horas	
Elaboración memoria e interpretación e discusión de resultados				56 horas	46 horas

9 Bibliografía

- 1 A. K. Cheetham and C. N. R. Rao, *Science*, 2007, **318**, 58–59.
- 2 C. N. R. Rao, A. K. Cheetham and A. Thirumurugan, *J. Phys. Condens. Matter*, 2008, **20**, 083202.
- 3 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 1230444.
- 4 W. Li, Z. Wang, F. Deschler, S. Gao, R. H. Friend and A. K. Cheetham, *Nat. Rev. Mater.*, 2017, **2**, 16099.
- 5 A. K. Jena, A. Kulkarni and T. Miyasaka, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 3036–3103.
- 6 West A. R., 1985, *Solid state chemistry and its applications*, 2nd Ed Wiley.
- 7 García Fernández, A. *Design, synthesis and characterization of hybrid organic-inorganic materials for energy and environmental applications. Directores: Socorro Castro García e Manuel Sánchez Andújar. Tese de doutoramento Universidade de A Coruña, Departamento de Química, 2018.*
- 8 J. M. Bermúdez-García, M. Sánchez-Andújar and M. A. Señarís-Rodríguez, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 4419–4423.
- 9 M. J. Molina and F. S. Rowland, *Nature*, 1974, **249**, 810–812.
- 10 M. K. W. Ko, N. D. Sze, G. Molnar and M. J. Prather, *Atmos. Environ. Part A. Gen. Top.*, 1993, **27**, 581–587.
- 11 L. Mañosa and A. Planes, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1603607.
- 12 X. Moya, S. Kar-Narayan and N. D. Mathur, *Nat. Mater.*, 2014, **13**, 439–450.
- 13 *Solid State Cooling Systems | CustomChill*, <http://www.customchill.com/solid-state-cooling-systems/>, (accessed 19 June 2019).
- 14 L. Mañosa, A. Planes and M. Acet, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 4925.
- 15 K. Alex Müller, F. Fauth, S. Fischer, M. Koch, A. Furrer and P. Lacorre, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**, 1056–1058.
- 16 L. Mañosa, D. González-Alonso, A. Planes, E. Bonnot, M. Barrio, J.-L. Tamarit, S. Aksoy and M. Acet, *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 478–481.
- 17 P. Lloveras, E. Stern-Taulats, M. Barrio, J.-L. Tamarit, S. Crossley, W. Li, V. Pomjakushin, A. Planes, L. Mañosa, N. D. Mathur and X. Moya, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 8801.
- 18 A. Aznar, P. Lloveras, M. Romanini, M. Barrio, J. L. Tamarit, C. Cazorla, D. Errandonea, N. D. Mathur, A. Planes, X. Moya and L. Mañosa, *Nat. Commun.*, , DOI:10.1038/s41467-017-01898-2.
- 19 P. Lloveras, A. Aznar, M. Barrio, P. Negrier, C. Popescu, A. Planes, L. Mañosa, E. Stern-Taulats, A. Avramenko, N. D. Mathur, X. Moya and J.-L. Tamarit, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 1803.

Bibliografía

- 20 *J. M. Bermúdez-García, M. Sánchez-Andújar, S. Castro-García, J. López-Beceiro, R. Artiaga and M. A. Señarís-Rodríguez, Nat. Commun.*
- 21 *Smart, L. E.; Moore, E. A. (2012). Solid State Chemistry, an introduction, 3rd Ed. CRC Press.*
- 22 *A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 6050–6051.*
- 23 *M. D. Smith and H. I. Karunadasa, Acc. Chem. Res., 2018, 51, 619–627.*
- 24 *E. R. Dohner, A. Jaffe, L. R. Bradshaw and H. I. Karunadasa, J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 13154–13157.*
- 25 *R. D. Shannon and R. D., Acta Crystallogr. Sect. A, 1976, 32, 751–767.*
- 26 *M. Trzebiatowska and M. Ptak, Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc., 2019, 214, 184–191.*
- 27 *M. D. Smith, B. A. Connor and H. I. Karunadasa, Chem. Rev., 2019, 119, 3104–3139.*
- 28 *M. D. Smith, B. L. Watson, R. H. Dauskardt and H. I. Karunadasa, Chem. Mater., 2017, 29, 7083–7087.*
- 29 *T. Hu, M. D. Smith, E. R. Dohner, M.-J. Sher, X. Wu, M. T. Trinh, A. Fisher, J. Corbett, X.-Y. Zhu, H. I. Karunadasa and A. M. Lindenberg, J. Phys. Chem. Lett., 2016, 7, 2258–2263.*
- 30 *O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. OcO. M. Yaghi, M.O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, Nature, 2003, 423, 705-714.*
- 31 *Bermúdez García J.M. Classic molecular compounds and emergent organic-inorganic hybrid perovskites with (multi)functional properties and (multi)stimuli responsiveness. Directores María Antonia Señarís Rodríguez e Manuel Sánchez Andújar. Tese de doutoramento, Universidade de A Coruña, 2016.*