

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y
ELÉCTRICA



SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE $CsPbBr_3$
DOPADAS CON IONES Mn^{2+} y Sb^{3+} PARA
DIODOS EMISORES DE LUZ

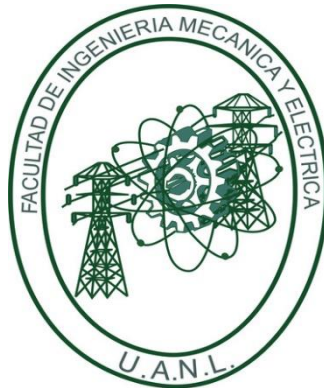
Por

EDER ANTONIO CASTILLO RUIZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS de la Ingeniería
con Orientación en Materiales

Noviembre 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y
ELÉCTRICA



SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE $CsPbBr_3$
DOPADAS CON IONES Mn^{2+} y Sb^{3+} PARA
DIODOS EMISORES DE LUZ

Por

EDER ANTONIO CASTILLO RUIZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS de la Ingeniería
con Orientación en Materiales

Noviembre 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Síntesis de nanopartículas de CsPbBr₃ dopadas con iones Mn²⁺ y Sb³⁺ para diodos emisores de luz”, realizada por el estudiante Eder Antonio Castillo Ruíz, con número de matrícula 1676244, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dr. Domingo Ixcóatl García Gutiérrez
Director

Dra. Diana Fabiola García Gutiérrez
Co-director

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Revisor

Dr. David Avellaneda Avellaneda
Revisor

Dr. Eduardo Maximino Sánchez Cervantes
Revisor

Vo.Bo.


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 557546

Acta Núm. 4104

Ciudad Universitaria, octubre del 2022

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al CONACYT por el apoyo económico y financiamiento brindados. Igualmente, quiero agradecer a la UANL, la FIME y la FCQ por proporcionarme sus instalaciones y herramientas para llevar a cabo esta tesis de maestría.

Muchas gracias a mis asesores la Dra. Diana Fabiola García Gutiérrez y al Dr. Domingo Ixcóatl García Gutiérrez. Sus enseñanzas y consejos han sido muy valiosos para mí. Gracias por su confianza durante este proceso.

Agradezco a los investigadores del CIIDIT-UANL, que siempre estuvieron dispuestos a ayudarme. De igual manera, agradezco al cuerpo académico del Posgrado de Materiales por su atención ante mis dudas. Quiero agradecer al Dr. Eduardo Maximino Sánchez Cervantes y al Dr. Edgar González Juárez por su apoyo durante mi estancia en el Laboratorio de Materiales II en la FCQ. Así mismo, agradezco a la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán y al Dr. David Avellaneda Avellaneda por sus observaciones y comentarios.

Finalmente, agradezco a Dios por haberme permitido llegar hasta aquí. Muchas gracias a mis padres, que me apoyaron incondicionalmente en todo momento. Les agradezco mucho su paciencia y cariño; siempre han confiado en mí y nunca terminaré de agradecerles por todo. También agradezco a Vanessa Noemi Hernández Pérez por escucharme y brindarme su apoyo en todo momento, siempre motivándome a seguir adelante.

Finalmente, agradezco a todos los que de una u otra manera contribuyeron en la consolidación de este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Historia de la iluminación artificial	5
1.2. Luminiscencia	10
1.2.1. Fotoluminiscencia	11
1.2.1.1. Absorción para la fotoluminiscencia	12
1.2.1.2. El diagrama Perrin-Jablonski	13
1.2.1.3. El rendimiento cuántico de fotoluminiscencia .	16
1.3. Los materiales semiconductores	18
1.3.1. La descripción de los semiconductores	18
1.3.2. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos	21
1.3.3. Conductividad en los semiconductores	23
1.4. La unión p-n	25
1.4.1. La polarización en la unión p-n	26
1.4.2. La curva I-V para una unión p-n.....	27
1.5. El diodo emisor de luz (LED)	28
1.5.1. La electroluminiscencia	28
1.5.2. El decaimiento en un LED	29
1.5.3. La eficiencia cuántica	30

Capítulo	Página
1.6. El diodo emisor de luz orgánico (OLED).....	32
1.6.1. La disposición de materiales en el OLED	32
1.6.2. El QLED	34
1.7. Nanotecnología	36
1.7.1. El confinamiento cuántico y el excitón.....	36
1.7.2. Estabilización de los nanomateriales	37
1.8. Estructura cristalina tipo perovskita	39
1.8.1. Disposición atómica.....	39
1.8.2. Aplicaciones de los materiales tipo perovskita.....	40
1.8.3. Los haluros-plomo de perovskita.....	40
1.8.4. Los componentes de los haluros-plomo de perovskita..	41
1.9. El CsPbBr ₃ y sus propiedades.....	42
1.9.1. El CsPbBr ₃ como nanomaterial	42
1.9.2. Métodos de síntesis	43
1.9.3. Mecanismo de formación de nanopartículas	44
1.9.4. El dopaje en CsPbBr ₃	45
1.9.5. Aplicaciones y futuras tendencias	48
1.10. Hipótesis.....	50
1.11. Objetivo general.....	50
1.12. Objetivos específicos	50
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	52
2.1. Materiales.....	52
2.2. Síntesis de materiales.....	53

Capítulo	Página
2.2.1. Síntesis de oleato de cesio (CsOI).....	53
2.2.2. Síntesis de nanopartículas de CsPbBr ₃	53
2.2.3. Síntesis de nanopartículas de CsPbBr ₃ con dopaje	55
2.2.4. Síntesis de nanopartículas de ZnO.....	56
2.3. Diseño de experimentos	57
2.4. Caracterización de nanopartículas de CsPbBr ₃	57
2.4.1. Espectroscopia UV-Vis.....	57
2.4.2. Fotoluminiscencia (PL)	58
2.4.3. Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY) ...	59
2.4.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	60
2.4.5. Espectroscopia de energía dispersiva (EDXS)	62
2.4.6. Difracción de rayos-X (XRD).....	62
2.4.7. Fluorescencia de rayos-X (XRF)	63
2.4.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	63
2.4.9. Espectroscopia FTIR.....	64
2.5. Elaboración del dispositivo LED.....	65
2.5.1. Proceso de fabricación	65
2.5.2. Caracterización del LED.....	68
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	70
3.1. Caracterización óptica.....	70
3.1.1. Caracterización por espectroscopia UV-Vis y PL.....	70
3.1.2. Método indirecto para medición de PLQY.....	72
3.1.3. Caracterización por espectroscopia FTIR.....	74

Capítulo	Página
3.2. Caracterización morfológica y estructural	78
3.2.1. Caracterización por TEM BF y HAADF-STEM.....	78
3.2.2. Medición de tamaño de partícula.....	80
3.2.3. Caracterización por HRTEM	85
3.2.4. Caracterización por SAED.....	89
3.2.5. Caracterización por XRD.....	92
3.3. Análisis químico	98
3.3.1. Caracterización por EDXS.....	98
3.3.2. Caracterización por XRF	99
3.3.3. Caracterización por XPS.....	101
3.4. Desempeño del LED.....	107
4. CONCLUSIONES.....	108
REFERENCIAS	111
ÍNDICE DE FIGURAS.....	127
ÍNDICE DE TABLAS.....	134
ANEXO	135

RESUMEN

Eder Antonio Castillo Ruiz

Fecha de graduación: Noviembre, 2022

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica

**Título del Estudio: SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE $CsPbBr_3$ DOPADAS
CON IONES Mn^{2+} y Sb^{3+} PARA DIODOS EMISORES DE LUZ**

Número de páginas: 138

**Candidato para el grado de Maestría en
Ciencias de la Ingeniería con Orientación
en Materiales**

Área de estudio: Síntesis de Nanoestructuras

Propósito y método del estudio: Se realizó un dopaje con iones Mn^{2+} y Sb^{3+} en las nanopartículas de $CsPbBr_3$ para mejorar su estabilidad: mantener la integridad de su estructura cristalina y un PLQY estable a través del tiempo. Se estudiaron tres condiciones: sin dopaje (condición 1), dopaje a partir de $MnBr_2$ y $SbCl_3$ (condición 2) y a partir de $MnBr_2$ y $SbBr_3$ (condición 3); sintetizadas por inyección en caliente, caracterizadas en condiciones ambientales y a través del tiempo. Las técnicas de caracterización: espectroscopia UV-Vis, PL, FTIR y método indirecto para PLQY (propiedades ópticas); SAED y XRD (estructura cristalina); TEM (morfología y tamaño de partícula); EDXS, XRF y XPS (análisis químico).

Contribuciones y conclusiones: Se estabilizaron las estructuras cristalinas ortorrómbica y monoclinica del $CsPbBr_3$ (condiciones 2 y 3); se calculó un PLQY en 54-56% por 60 días (condición 3); y se calculó un tamaño de partícula (condiciones 2 y 3) de ~12 nm por 80 días. Así mismo, se detectó la reducción del plano (110) en la celda unitaria del $CsPbBr_3$ (condiciones 2 y 3). Después, se detectaron por análisis químico los elementos: Cs, Pb y Br, Cl (solo condición 2), Sb y Mn; estos resultados indican el dopaje de $CsPbBr_3$. La condición 3 fue la más estable con el tiempo. La condición 1 cambió de fase hacia Cs_4PbBr_6 . Finalmente, se elaboró un dispositivo LED con las nanopartículas de $CsPbBr_3$. Se propone el seguimiento de las nanopartículas de $CsPbBr_3$ con dopaje, con especial atención en los efectos superficiales originados por la introducción de los iones dopantes.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El calentamiento global es un problema en el mundo actual.¹⁻² Éste consiste en el incremento de la temperatura general de la Tierra (hasta ahora de 1 °C), ligado a la acumulación de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmosfera terrestre.³⁻⁵ En consecuencia, se ha planteado su detención y la meta mundial implica impedir el alza de 2 °C para el año 2100.³ De incumplirse, las consecuencias previstas son: desastres naturales más frecuentes, incremento del nivel del mar y alteraciones en los ecosistemas, por mencionar algunos ejemplos.³⁻⁴

El aspecto energético en el mundo se relaciona con las emisiones de GEI.⁶ Según cifras de la United States Environmental Protection Agency (EPA),⁷ en el año 2019, el 25% de las emisiones de GEI en los Estados Unidos de América (E.U.A.) provinieron de la producción, transmisión y distribución de la electricidad. Es decir, 1640 millones de toneladas métricas de CO₂ equivalente fueron emitidas, derivadas del consumo de esta fuente. Esto es equiparable a quemar alrededor de 822 mil toneladas de carbón.⁸

En el caso de México, el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC)⁹ señala que en el año 2019 el 23.3% de las emisiones totales de CO₂ equivalente también emanaron del uso de la electricidad (alrededor de 154 millones de toneladas métricas de

CO₂ equivalente). Si bien el uso de este recurso tiene que ver con el adelanto de las naciones,¹⁰ se necesitan otras opciones para la generación y uso de energía. Por este motivo, distintos organismos en el mundo proponen emplear fuentes de energía alternativas para países desarrollados y en vías de desarrollo que producen altas emisiones de GEI per cápita,^{6, 10} y asegurar el acceso a la energía “limpia” en los sectores marginados, reduciendo la “pobreza energética”.^{6, 10-11}

Los sectores marginados son responsables de un bajo porcentaje de GEI.^{6, 10} No obstante, la “pobreza energética” afecta a alrededor de 2 mil 600 millones de personas que utilizan combustibles primarios como la leña y el carbón, en vista de una inadecuada infraestructura energética.^{6, 11-13} Pese a cubrir necesidades básicas como el calor y la iluminación para la vivienda, se acarrea problemas de salud. Es así como alrededor de 3.8 millones de muertes en el mundo cada año son producto de este problema.¹³

En el caso de los países desarrollados, se apuesta por la transición energética,¹⁴ siguiéndoles algunas naciones en vías de desarrollo tras el mismo objetivo. Tal es el caso de México, donde el uso de energías renovables es reportado en documentos oficiales de la nación.¹⁵⁻¹⁶ Aun así, este panorama requiere atención ante la crisis del COVID-19, que ha afectado a la economía y ha generado distintas repercusiones sociales y políticas.¹⁷⁻¹⁸

Frente a la incertidumbre, el ahorro de energía mediante la eficiencia energética ha probado ser una alternativa para la reducción de emisiones de GEI:¹⁹⁻²⁰ el uso de la iluminación eficiente es un ejemplo.²¹ En los E.U.A., el 6% de la electricidad total consumida en 2020 fue destinada a la generación de luz artificial,²² y se calcula un promedio de 20-25% de uso de la electricidad en todo el mundo para este mismo fin.²³ En

México, en el sector residencial, la iluminación representó un 9% del uso de la electricidad en el año 2018.²⁰ Así mismo, según cifras de la Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía (CONUEE), el 16% de las viviendas contó con tecnología ineficiente de iluminación (alrededor de 36 millones de inmuebles, al año 2018).²⁴ Estas cifras denotan un área de oportunidad para aminorar el impacto ambiental que conlleva la generación de luz.

Para cubrir esta necesidad, la iluminación por estado sólido (IES) ha mostrado ser eficaz, segura y accesible en el mercado.²⁵⁻²⁶ Los diodos emisores de luz (LED) han empezado a sustituir a la lámpara fluorescente, al ser alternativas competentes y sustentables.²⁶ Entre tanto, la IES sigue creciendo, pues es un tema de investigación que aun requiere superar obstáculos como lo son:^{21,27} el avance hacia nuevos materiales emisores; configuraciones de dispositivos inéditas y mejores metodologías de procesamiento. Franqueando estos límites, se han elaborado tecnologías como los OLED²⁸, los QLED²⁹ y los LED de luz blanca.³⁰ Estos han posibilitado iluminación en estructuras flexibles y eficientes, a base de materiales orgánicos; luz manipulable a través del espectro visible por confinamiento cuántico; y eficacias de luz blanca comparables a las tecnologías fluorescentes.

Adicional a estos avances, desde el año 2015,³¹ surge un grupo de materiales denominados haluros-plomo de perovskita inorgánicos (CsPbX_3 , $X = \text{Cl, Br, I}$), capaces de ser empleados como fuentes de iluminación.³² Debido a sus propiedades ópticas, su compatibilidad con otras tecnologías y su metodología de síntesis,³¹⁻³² se incorporan en la búsqueda por materiales para la generación de luz artificial. De igual modo, se investiga la sustitución del ion Pb^{2+} en su composición química por otros componentes, como lo

son el Sn^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} o Sb^{3+} , entre otros.³³ La IES es una opción idónea para cumplir con el ahorro de energía en el sector lumínico y existe un espacio para ella en la resolución de la pobreza energética, con dispositivos cada vez más eficientes.^{12, 26}

En el presente trabajo, se aporta a la IES el estudio y caracterización del compuesto CsPbBr_3 de tipo perovskita (figura 1), adecuado en dispositivos LED. Este material presenta importantes propiedades ópticas dentro del grupo CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), empleándose como un material emisor en dispositivos optoelectrónicos. El proceso de dopaje simultáneo propuesto, a partir de iones Mn^{2+} y Sb^{3+} , pretende incrementar la estabilidad del compuesto. La disociación de la estructura cristalina es un reto por resolver, para su completa adopción en dispositivos a escala masiva.³¹

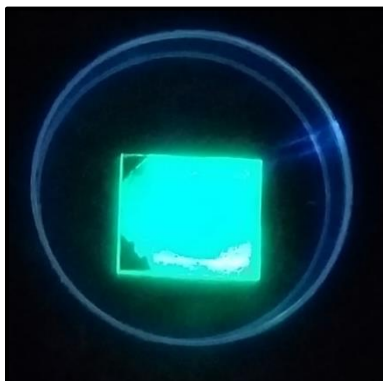


Figura 1. Nanopartículas de CsPbBr_3 depositadas en película delgada. La luminiscencia intensa en el espectro visible lo hace atractivo como material emisor (fotografía tomada en la realización de este proyecto).

1.1. Historia de la iluminación artificial

El desarrollo de la iluminación artificial fue impulsado por los avances científicos del siglo XIX.²³ A continuación, se hace una revisión histórica breve: se considera al fuego la primera fuente de luz artificial generada por la humanidad.³⁴⁻³⁶ Esto se constata de sitios arqueológicos con al menos 300,000 años de antigüedad.³⁷⁻³⁸ Luego, con las antiguas civilizaciones, se diseñaron las antorchas, lámparas de hidrocarburos simples y las velas.^{23, 36-37} Dicha tecnología continuó hasta la Edad Media: solo se modificaron ergonómicamente los diseños de los “dispositivos”.³⁹

Fue hasta la invención de la lámpara de Argand (figura 2), a finales del siglo XVIII, que apareció la primera lámpara moderna en la historia.³⁹⁻⁴⁰ Ésta utilizó el principio de la combustión, analizado por Lavoisier, para mejorar el rendimiento de la flama y por ende, su intensidad.^{37, 39}



Figura 2. Lámpara de Argand. (*Argand01*, por *Torsten Scherning*. Recuperado de [40] bajo Etiqueta de Dominio Público).

Con la llegada del siglo XIX, el gas natural (una industria en expansión, debido al progreso siderúrgico) se empleó en la generación de luz.⁴¹ Éste era económico, comparado con

otros hidrocarburos comunes para la época.⁴¹ Así, este recurso fue atractivo para la industria privada, lográndose el crecimiento lumínico en las principales ciudades norteamericanas y europeas.^{37, 39, 41} A la par, el uso de CaO y dopantes de tierras raras (Ce o Th) añadidos en las lámparas de gas incrementaron el rendimiento de éstas: a través de procesos de candoluminiscencia y radiación de cuerpo negro, produjeron luz visible intensa y con menores pérdidas por emisión en el espectro infrarrojo.^{39, 41}

También fue importante el entendimiento de los fenómenos eléctricos (la construcción de los generadores eléctricos, alrededor del año 1860). Gracias a esto se logró luz mediante un arco eléctrico. La intensidad lumínica resultante era tal, que reemplazó a las lámparas de gas en sitios industriales o teatros.^{39, 41} De igual forma, el queroseno dominó en las lámparas para uso doméstico.^{39, 41}

El siguiente paso llegó con la iluminación por estado sólido (IES). Ésta empezó con la invención del foco incandescente (figura 3a) a finales del siglo XIX y su consolidación ocurrió a lo largo de varias décadas: primero, se comercializó en el año 1880;²⁵ se adoptó el filamento de tungsteno, en el año 1913;^{39, 41} y finalmente, en la década de los 70s, se introdujo un halógeno dentro del vidrio protector que alargó su tiempo de vida.²⁵ Este dispositivo alcanzó un límite de eficacia de alrededor de 18 lm/W²⁵ y en la actualidad, es una fuente de luz ineficiente, por lo que se ha incentivado su remplazo en México y en el mundo.²⁴

Continuando en el campo de la IES, para el siglo XX, se ideó la lámpara fluorescente (figura 3b) y posteriormente sus derivados de descarga de gas.^{25, 39, 42} Es en el año 1930 cuando la compañía General Electric patentó la lámpara fluorescente de gas mercurio.⁴² Ésta y sus derivados operaban a través de la fotoluminiscencia,⁴¹ variando solo en el

material dentro de la lámpara. Con este avance, se alcanzaron eficacias de hasta 100 lm/W,⁴¹⁻⁴² siendo superiores a los focos incandescentes.

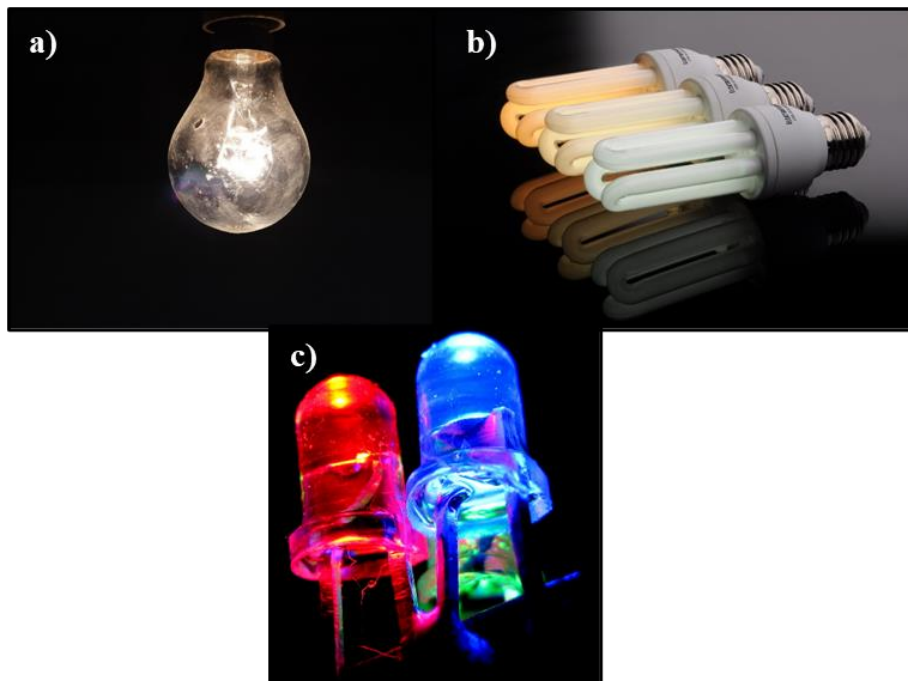


Figura 3. Iluminación por estado sólido: a) foco incandescente. (*bulb-761786*, por *Asar Studios*. Recuperado de [43] bajo Etiqueta de Dominio Público); b) lámpara fluorescente. (*Three energy saving light bulbs*, por *Anton Fomkin*, recuperado de [44] bajo licencia CC BY 2.0); c) diodo emisor de luz. (*RGB LED*, por *Tyler Nienhouse*, recuperado de [45] bajo licencia CC BY 2.0).

A la par en el siglo XX, la IES también progresó con un tercer descubrimiento: la electroluminiscencia, que devendría en la invención del diodo emisor de luz (LED). En el año 1907, Henry Joseph Round halló esta propiedad;^{41, 46} al hacer experimentos con cristales de SiC para rectificadores en radio, encontró lo siguiente: la generación de una luz amarilla al formar un contacto entre el electrodo y el cristal.⁴⁶ A su vez, el científico soviético Losev descubrió el fenómeno de manera independiente, en el año 1928.^{41,46} Para la década de los 40s, la elaboración de los primeros LEDs fue un hecho, a base de SiC y semiconductores II-VI (con eficiencias menores al 0.1%). Posteriormente, se sintetizaron

los semiconductores III-V en la década de los 50s, que fungieron como nuevos materiales emisores.⁴⁶

El avance del LED en el espectro de luz visible fue tomado a lo largo de los siguientes 40 años (figura 3c). Primero, con los materiales AlGaAs/GaP y GaAsP/GaAs se obtuvo el color rojo, a finales de la década de los 60s.⁴⁶ Cabe aclarar que los nuevos procesos de manufactura de los materiales semiconductores permitieron la elaboración de LEDs más eficientes: la posibilidad de fabricar heteroestructuras y pozos cuánticos^{41, 46} previnieron los defectos comunes que limitaban la eficiencia en los dispositivos. Después, todo el espectro electromagnético visible fue conseguido: los LEDs verdes y azules fueron fabricados con GaP dopado con N (verde); y GaN dopado con In o Al para generar azul/verde.⁴⁶ Al fin y al cabo, el LED azul fue perfeccionado hasta finales de los años 80s, cuando se superó la dificultad para manufacturar GaN tipo p.^{41, 46-47} Tal fue la importancia del hecho, que sus inventores recibieron el Premio Nobel de Física en el año 2014.⁴⁷

El control del espectro de luz visible fue esencial en la evolución de la IES, ya que el LED azul fue necesario para la fabricación del LED blanco.^{39, 41-42, 46-47} Para esto, se usó una disposición en capas de distintos tipos de materiales con distintas longitudes de onda de emisión. Éstas, en conjunto, acuñaron un efecto total de emisión blanca. Un ejemplo es el recubrimiento de un LED azul por una capa de YAG (*Yttrium aluminum garnet*; en español: granate de itrio-aluminio ($Y_3Al_5O_{12}$)) dopada con Ce.⁴² La luz azul excita a la capa superior, radiando junto con ésta el color amarillo. Si los espesores son adecuados, resulta el color blanco.⁴⁷ La iluminación LED blanca actualmente alcanza una eficacia

promedio de 150 lm/W; sin embargo, aún se requieren materiales y métodos de procesamiento óptimos, que puedan llevar a la mejora en la calidad del color y a un tiempo de vida más largo.^{30, 42}

Viendo hacia el presente, el LED ha pasado de encontrarse como un elemento complementario en la electrónica a formar parte de nuevas políticas sustentables.^{30, 39, 41-42, 46-47} Sus cada vez menores costos,²⁵ su alta eficiencia y el ahorro de energía que conllevan^{25, 41, 46} los han hecho parte del contexto social de transición y cuidado energético descrito. De igual manera, la IES se ha beneficiado del desarrollo de la nanotecnología: los LEDs a base de puntos cuánticos (QLEDs)²⁹ son una realidad. La modificación superficial de la nanotecnología y el control de la longitud de onda de emisión con el tamaño de las nanopartículas del semiconductor procesado, son los aspectos más relevantes de los QLEDs.²⁹ Similarmente, los OLEDs^{28, 41} son otra de las tecnologías modernas en iluminación. Estos, al estar constituidos por polímeros, conllevan métodos de procesamiento a baja temperatura, así como la flexibilidad y características del mismo tipo de materiales.²⁸

1.2. Luminiscencia

El desarrollo de la iluminación artificial ha requerido el control de los fenómenos lumínicos disponibles en la naturaleza. La luminiscencia es la emisión de radiación electromagnética en el espectro visible, ultravioleta o infrarrojo.⁴⁸⁻⁵¹ En una sustancia, la transición energética de especies del tipo electrónico desde un estado excitado al estado basal genera fotones: el resultado es la percepción de luz.

La luminiscencia puede ser clasificada según el mecanismo externo que dé lugar al efecto lumínico.⁴⁸ Los tipos de luminiscencia y sus respectivos mecanismos de activación se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Distintos tipos de luminiscencia.

Tipo de luminiscencia	Mecanismo de activación
Fotoluminiscencia	Absorción de fotones
Radioluminiscencia	Absorción de radiación ionizante
Cátodoluminiscencia	Paso de electrones (rayos catódicos)
Electroluminiscencia	Aplicación de un campo eléctrico
Termoluminiscencia	Transferencia de calor
Quimioluminiscencia	Reacción química
Bioluminiscencia	Proceso biológico
Triboluminiscencia	Fuerzas de fricción y electrostáticas
Sonoluminiscencia	Aplicación de ultrasonido

Recientemente, la fotoluminiscencia ha encontrado lugar en técnicas de caracterización y en la biomédica.⁴⁹⁻⁵¹ Con respecto al proyecto, se presentan a continuación los fundamentos de la fotoluminiscencia.

1.2.1 Fotoluminiscencia.

La fotoluminiscencia es la irradiación de luz, a partir de una transición energética de tipo electrónica, propiciada por la previa absorción de un fotón.⁴⁸ Primero, el electrón es promovido en energía entre los orbitales atómicos o moleculares en un material. Estos últimos son entendidos conforme a los principios de la mecánica cuántica⁵²⁻⁵³ y son descritos como la región con mayor probabilidad de encontrar a un electrón.

Para una molécula, los niveles de energía electrónicos corresponden a los enlaces atómicos en la misma.^{48, 52-53} La naturaleza ondulatoria del electrón forma dos tipos de niveles de energía para cada orbital atómico: un nivel enlace (interferencia constructiva) y un nivel antienlace (interferencia destructiva). El primero es de menor energía con respecto al segundo; lo que lo convierte en un estado termodinámico favorable, dando lugar al enlazamiento atómico. La subsecuente transición del electrón entre orbitales atómicos lleva consigo ciertos procesos: entre ellos la fotoluminiscencia.⁴⁸⁻⁴⁹

La representación gráfica (en energía) de los orbitales moleculares en una sustancia forma su diagrama molecular de energía (figura 4).^{48-50, 54} Éste ubica los niveles energéticos en una molécula. Aquí, dos niveles de energía destacan por sus propiedades en las sustancias moleculares: el HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y el LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). En el estudio de luminiscencia y espectroscopia, por

simplicidad, el HOMO es el estado basal de la molécula, mientras que el LUMO es el estado excitado principal de la misma.⁴⁸⁻⁵¹

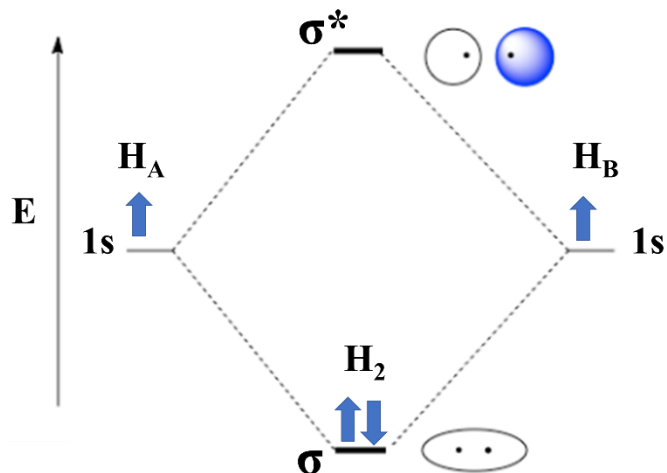


Figura 4. Diagrama molecular esquemático para una molécula de H₂. Se observa el nivel enlace de menor energía y el nivel anti-enlace de mayor energía. (*Addition of connecting the bonds in common in the molecular orbital diagram*, por Chem507f10grp4, recuperado de [54], bajo Etiqueta de Dominio Público).

1.2.1.1 Absorción para la fotoluminiscencia.

La absorción de fotones activa el mecanismo de fotoluminiscencia. La primera es representada por la Ley de Beer-Lambert, en una sustancia en dispersión:

$$A(\lambda) = \epsilon cl \quad (1)$$

Donde $A(\lambda)$ corresponde a la absorbancia de una sustancia (sin unidades); ϵ es el coeficiente de absorción molar ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$); c es la concentración de la sustancia ($mol \cdot L^{-1}$) y l es el espesor del medio absorbente (cm). Aquí, ϵ describe la capacidad de una molécula para absorber luz en un solvente y varía con la longitud de onda incidente.⁴⁸

De acuerdo con la física clásica, la absorción de un fotón por una sustancia ocurre por su

interacción con el momento dipolar de la molécula.⁴⁸⁻⁴⁹ Esto se relaciona a la fuerza del oscilador y matemáticamente como:

$$f = \frac{4.32 \times 10^{-9}}{n} \int \epsilon(\bar{\nu}) d\nu \quad (2)$$

Donde f es la fuerza del oscilador (sin unidades, normalizada de 0 a 1); n es el índice de refracción de la sustancia (sin unidades) y $\bar{\nu}$ es el número de onda de la radiación incidente (cm^{-1}). Entre mayor sea ϵ (coeficiente de absorción molar), más cercano es el valor de f a 1, indicando una mayor probabilidad de absorción del fotón. Para transiciones de energía favorables, el valor de ϵ aumenta y f tiende a 1.

No obstante, ante las restricciones impuestas por el modelo cuántico,⁴⁸⁻⁵³ la absorción de luz ocurre en cantidades discretas, generando transiciones hacia niveles de energía específicos. A su vez, el momento de transición⁴⁸ guía el ascenso energético disponible en una molécula. Si la radiación electromagnética coincide con este vector (único para cada configuración de las moléculas), la absorción tiene lugar, siempre y cuando la cantidad de energía sea la necesaria.

Finalmente, otro aspecto a destacar es el principio Franck-Condon.⁴⁸ Éste dicta una mayor probabilidad de generar una transición electrónica a la de una vibración nuclear. La absorción de un fotón por un electrón se ve favorecida debido a los tiempos más cortos entre transiciones energéticas (de alrededor de 10^{-15} s).

1.2.1.2 El diagrama Perrin-Jablonski.

La absorción de fotones y los procesos de relajación disponibles para un electrón determinan la eficiencia fotoluminiscente. Es decir, existen distintos mecanismos que compiten entre sí en las transiciones energéticas para un electrón. El diagrama

Perrin-Jablonski^{48-49, 56} aborda los diagramas moleculares de energía en términos de los mecanismos de desexcitación de electrones y sus efectos a nivel microscópico (figura 5).

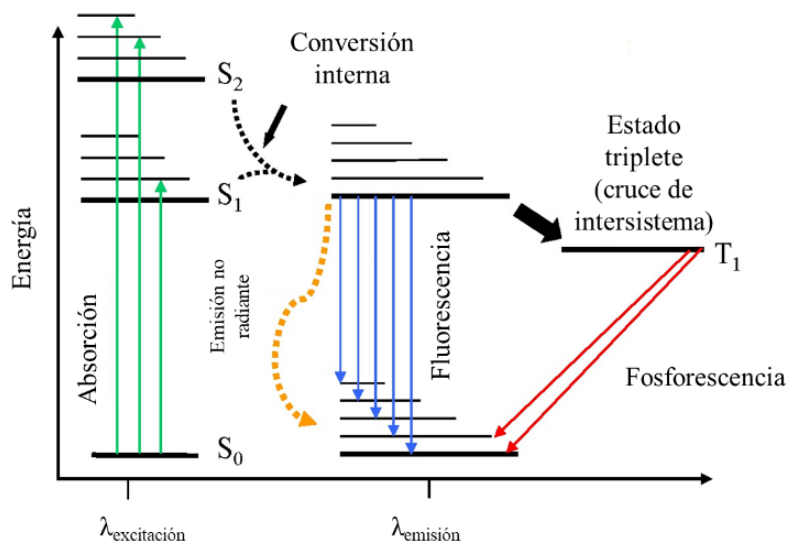


Figura 5. Diagrama de Perrin-Jablonski. Se indican algunos de los mecanismos de desexcitación energética. (*Diagramme de Jablonski*, por Maurel Damien. Recuperado y traducido al español de [56] bajo licencia CC BY-SA 1.0)

Para la absorción de un fotón y el ascenso energético de un electrón, el espín de este último, en principio, se mantiene con el mismo valor (recordando el principio de exclusión de Pauli y el número cuántico de espín, donde solo existen dos posibles valores en cada nivel de energía: $+1/2$ y $-1/2$, para un electrón).⁵²⁻⁵³ Relacionado a esta propiedad, se enuncia matemáticamente la multiplicidad de los niveles de energía como sigue:

$$M = 2S + 1 \quad (3)$$

Donde M es la multiplicidad del orbital (sin unidades) y S es la sumatoria del valor de los espines de un par de electrones en un orbital atómico.⁴⁸ En principio, uno de los electrones no cambia de espín al ser excitado, siendo $M = 1$. Estas transiciones electrónicas y sus niveles de energía se conocen como singletes (S₀ para el estado basal, S₁ para el próximo

nivel, S_2 para el consecutivo, etc.). Si el valor de espín del electrón excitado cambia, $M = 3$ y los estados resultantes se denominan tripletes (con niveles $T_1, T_2, T_3, \dots, T_n$).⁴⁸⁻⁴⁹ Los mecanismos de desexcitación expuestos en el diagrama Perrin-Jablonski son los siguientes:⁴⁸⁻⁵¹

- **Conversión interna:** Es un proceso no radiante. Es decir, la sustancia no irradia luz. Consiste en la absorción de fotones que lleva a la molécula a niveles vibracionales arriba de un estado singlete o triplete. De estos niveles vibracionales, surge un proceso de relajación en donde se llega al nivel singlete o triplete más próximo y de menor energía (con un tiempo de $10^{-13} - 10^{-11}$ s).
- **Fluorescencia:** Es la transición energética de S_1 al estado basal S_0 . Es un proceso radiante y es el mecanismo principal de la fotoluminiscencia. Macroscópicamente, se percibe la emisión de luz. El tiempo que la molécula esté en S_1 varía entre los picosegundos a los nanosegundos; sin embargo, la emisión del fotón es del mismo orden de magnitud que su absorción ($\sim 10^{-15}$ s).
- **Cruce de intersistemas:** Es el cambio de un estado singlete S_n a un estado triplete T_n equivalente, mediante transiciones vibracionales no radiantes. Tiene un tiempo de alrededor de $10^{-7} - 10^{-9}$ s.
- **Fosforescencia:** Es la transición energética radiante de T_1 a S_0 . Es opacado por conversión interna o cruce de intersistemas, aunque es observada en ciertas moléculas y a bajas temperaturas. La fosforescencia tiene un tiempo de vida de los segundos hasta los minutos.
- **Fluorescencia demorada:** Es un cruce de intersistemas de tipo $S_1-T_1-S_1$, que posteriormente cae hacia el estado basal S_0 con la emisión de fluorescencia. El

cruce de intersistemas agrega tiempo a la fluorescencia, por lo que la molécula tarda más en su decaimiento.

- Aniquilación triplete-triplete: Consiste en una fluorescencia demorada, debido a la colisión de dos moléculas en un estado T_1 : este choque regresa una de ellas al estado S_1 , para después caer al estado basal S_0 . Ocurre frecuentemente en soluciones concentradas.
- Transiciones triplete-triplete: Es la promoción hacia un estado T_n del estado T_1 al absorber un fotón con la energía correspondiente al salto.

1.2.1.3 El rendimiento cuántico de fotoluminiscencia.

El interés por aprovechar el mecanismo radiante en la fotoluminiscencia lleva a la medición de su eficiencia. El rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY, de *Photoluminescence Quantum Yield*) evalúa la efectividad de una transición energética del tipo radiante, desde un nivel de energía excitado al estado basal.⁴⁸⁻⁴⁹ También puede ser entendido como la fracción de fotones emitidos contra fotones absorbidos.⁵⁷⁻⁵⁹

Para un proceso fluorescente, el rendimiento cuántico de fluorescencia (FLQY, de *Fluorescence Quantum Yield*) se expresa matemáticamente como:^{48, 59}

$$\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (4)$$

En esta ecuación, Φ_F es la fracción de FLQY de la molécula; k_r es el recíproco del tiempo de decaimiento de un proceso radiante (en este caso, fluorescencia); y k_{nr} es el recíproco del tiempo de decaimiento de los procesos no radiantes en la transición S_1 a S_0 (principalmente cruce de intersistemas y conversión interna).

El valor de FLQY es calculado con dos metodologías:⁵⁷⁻⁶²

- Método absoluto: Se utiliza una esfera de integración junto con técnicas de análisis espectroscópicas. Por lo tanto, la recolección y análisis de los fotones emitidos se hace directamente.
- Método indirecto: Compara una muestra estándar de rendimiento cuántico previamente conocido con el material estudiado. Así mismo, se establecen ciertas limitantes en las pruebas espectroscópicas de fotoluminiscencia y absorbancia. Las más importantes son el uso de la misma longitud de onda de excitación para ambas muestras; que se tengan rangos de absorción y emisión similares en ambas muestras; y que los parámetros en el fluorímetro y espectrofotómetro sean los mismos.

El método indirecto emplea como referencia moléculas fluorescentes (fluoróforos) de tipo rodaminas y cumarinas.^{58, 61-62} Para el cálculo del rendimiento cuántico, existe la siguiente ecuación del método indirecto:⁵⁷⁻⁵⁹

$$\Phi_x = \Phi_s \left(\frac{I_{F_x}}{I_{F_s}} \right) \left(\frac{A_s}{A_x} \right) \left(\frac{n_x}{n_s} \right)^2 \quad (5)$$

Donde Φ_x es el valor de rendimiento cuántico de la muestra; Φ_s el valor de rendimiento cuántico de la muestra estándar; el término $\left(\frac{I_{F_x}}{I_{F_s}} \right)$ es la razón entre las áreas bajo la curva de la emisión por fotoluminiscencia de las muestras; el término $\left(\frac{A_s}{A_x} \right)$ es la relación de absorbancia entre ambas muestras; y el término $\left(\frac{n_x}{n_s} \right)$ es un factor de corrección para los solventes usados en ambas muestras.

1.3. Los materiales semiconductores

El desarrollo del LED tuvo lugar gracias a las propiedades de los materiales semiconductores.⁴⁶ Un material semiconductor de tipo inorgánico, en su descripción más simple, tiene una conductividad eléctrica intermedia ($10^{-12} - 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) comparada con los materiales conductores y aislantes.^{52, 63-66} Así mismo, la conductividad eléctrica en los semiconductores es alterada mediante el proceso de dopaje.

El dopaje es la introducción de impurezas atómicas sustitucionales en la estructura del semiconductor (en el orden de las 100 a las 1000 ppm).⁵² En tal caso, se introducen portadores de carga libres adicionales en el material, aumentando la conductividad eléctrica. Mediante el dopaje, los portadores de carga libres aumentan de 10^9 hasta $10^{23} (\text{cm}^{-3})$ aproximadamente, acercándose de un completo aislante a un comportamiento quasi-conductor.⁴⁹ Las principales propiedades de un material semiconductor inorgánico y cristalino son descritas en base a los principios de la mecánica cuántica. Esto esclarece conceptos como los portadores de carga, las brechas de energía y su teoría de bandas.^{51, 64-66}

1.3.1. La descripción de los semiconductores.

En un semiconductor inorgánico y cristalino, los niveles de energía y orbitales atómicos son análogos a los de una molécula, aunque con ciertas diferencias: primero, el diagrama molecular de un semiconductor cristalino considera el arreglo tridimensional de N átomos que lo conforman.^{51, 65} La presencia de N orbitales atómicos, en su forma enlace y antienlace, produce el apilamiento de estos.⁶⁶ De igual manera, en función del principio

de exclusión de Pauli, estos se separan (en energía) ligeramente los unos de los otros.^{51-52, 65-67} El resultado es la formación de bandas de energía, en donde los electrones de N átomos residen (figura 6).

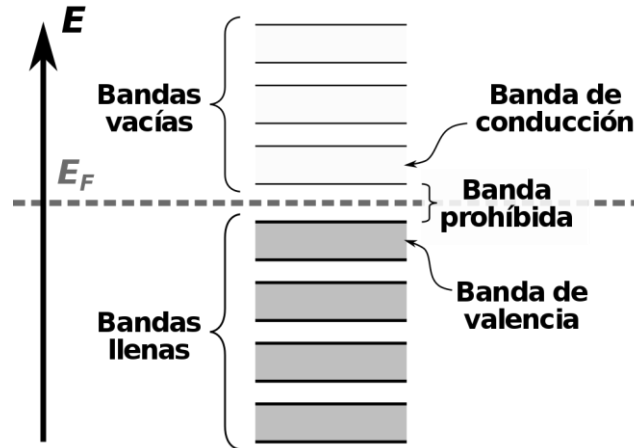


Figura 6. Formación de bandas para un semiconductor inorgánico y cristalino. Los espacios entre bandas son regiones energéticamente prohibidas, según dicta la mecánica cuántica. (*Semiconductor band structure (lots of bands)*, por Tim Starling. Recuperado de [67], bajo licencia CC BY-SA 3.0)

La ocupación de las bandas de energía por electrones y su ausencia en algunas de ellas son modeladas por la función Fermi-Dirac (figura 7).^{51, 66}

$$F(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (6)$$

Aquí, $F(E)$ (sin unidades) es la probabilidad para un electrón de ocupar un estado de energía E (J); k_B refiere a la constante de Boltzmann (1.380649×10^{-23} J · K); T a la temperatura del sistema (K) y E_F a la energía de Fermi del sistema (J). La energía de Fermi es el nivel de energía más alto en el que los electrones se ubican, a $T = 0$ K. Así mismo, es el nivel de energía para el cual la probabilidad de encontrar un electrón en ese estado es $\frac{1}{2}$ (considerando $T \neq 0$ K). A 0 K, todos los electrones están en los estados con $E < E_F$; para niveles con $E > E_F$, estos se encuentran vacíos.⁶⁶ En el caso

de $T \neq 0$ K, el rango de probabilidad cercano a E_F se “extiende” y existe la probabilidad de encontrar electrones en niveles de energía con $E > E_F$, con algunos estados vacíos de $E < E_F$.⁶⁶

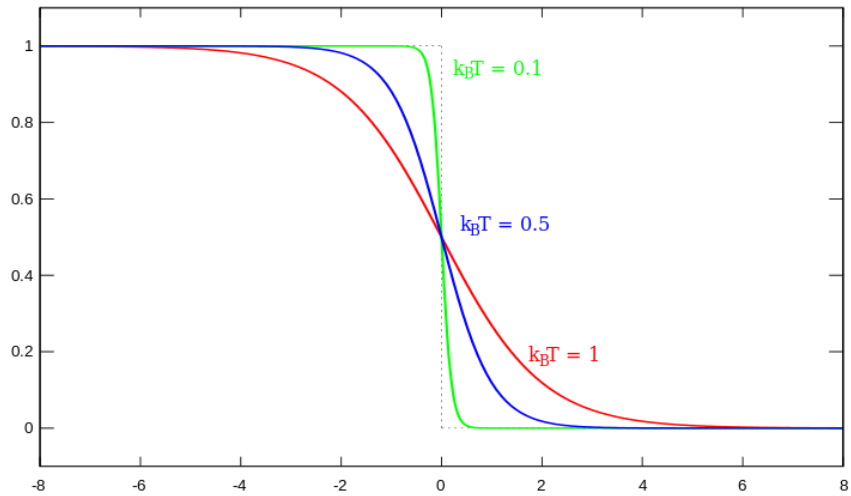


Figura 7. Distribución Fermi-Dirac. En el eje y: $F(E)$; en el eje x: E . La línea punteada corresponde a $T = 0$ K. E_F se posiciona en 0. (*Fermi dirac distr*, por *Vulpecula*. Recuperado de [68], bajo licencia CC BY-SA 3.0)

Dos regiones son de interés en un diagrama de bandas semiconductor: una *banda de valencia* (análoga al HOMO, mencionado en la sección 1.2.1) y una *banda de conducción* (análoga al LUMO), separados por una región de energía prohibida (brecha de energía, o *band gap*. Se representa comúnmente como E_g).^{51, 66} La banda de valencia es la última banda llena con electrones (según la distribución Fermi-Dirac, a 0 K) y la banda de conducción es la siguiente banda contigua en energía (vacía a 0 K).

El aumento energético de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción es causante de la conductividad eléctrica en los materiales semiconductores. Como se ha intuido en los párrafos anteriores, la energía de los electrones es proporcional a la temperatura.⁵² Así, hay más electrones en la banda de conducción respecto a una mayor

temperatura: el resultado es un aumento de portadores de carga libres.⁵² Finalmente, los portadores de carga que intervienen en la conducción eléctrica para un semiconductor son los electrones y “huecos”.^{51, 63, 66} Aquí, el concepto de “hueco” se relaciona a la masa efectiva de los electrones.⁶⁶ En un cristal, la interacción de los átomos con los electrones implica masas experimentales diferentes a la ideal (9.11×10^{-31} kg); por consiguiente, la masa de un electrón sujeta a estas desviaciones se conoce como masa efectiva^{63, 66} y es diferente para cada material y su diagrama de bandas. Así, un aumento en la masa efectiva ocurre por el “choque” de los electrones con los átomos circundantes en el cristal; su disminución se atribuye a una interferencia constructiva entre electrones a lo largo del cristal semiconductor.⁶⁶ Entonces, una masa efectiva con valor negativo define al electrón-hueco, o simplemente “hueco”: éste toma la carga del electrón con signo contrario y se visualiza como la falta de un electrón.⁶⁶

El electrón, al pasar a la banda de conducción, deja detrás de sí un electrón-hueco o “hueco” que de igual manera interviene en la conducción eléctrica. Debido a la curvatura de la banda de valencia, muchas veces con curvatura amplia, el hueco tiene una masa efectiva mayor al electrón.^{51, 66} Entonces, existe un hueco por cada electrón promovido. Cabe agregar que, ligado a la distribución de Fermi-Dirac, el nivel de energía de Fermi se encuentra a la mitad de la banda de valencia y la banda de conducción (notando que esta descripción corresponde a un semiconductor sin dopaje).⁶⁶

1.3.2. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

El dopaje es relevante en los dispositivos semiconductores funcionales;⁴⁶ estos últimos se clasifican en condición de su tipo de dopaje.^{46, 52} Primero, los materiales semiconductores intrínsecos son semiconductores sin elementos dopantes.⁴⁶ Estos poseen las propiedades

conductoras eléctricas innatas del material, al no modificarse su estructura cristalina y por ende, la disponibilidad de los portadores de carga.

Los semiconductores extrínsecos son semiconductores dopados.⁴⁶ Según el tipo de dopante en el material, hay dos tipos de materiales semiconductores:

- Semiconductor extrínseco tipo n: Es un semiconductor dopado con elementos que generan electrones como portadores de carga mayoritarios.⁵² Entonces, los electrones de valencia libres en la estructura (portadores de carga libres) necesitan menor energía para participar en la conducción eléctrica (ya que están levemente enlazados con la estructura del material huésped). En el diagrama de bandas se forma un nivel de energía *donador*, cercano y debajo de la banda de conducción.⁵² Así, los electrones adicionales requieren menos energía para pasar hacia la banda de conducción. Así mismo, en los semiconductores tipo n, el nivel de Fermi se posiciona a la mitad del nivel de energía *donador* y la banda de conducción. Conforme los electrones de origen extrínseco son liberados, el nivel de Fermi se acerca a su posición original.
- Semiconductor extrínseco tipo p: Es un semiconductor dopado con elementos que generan huecos como portadores de carga mayoritarios.⁵² La ausencia de electrones entre la estructura cristalina del semiconductor posibilita vacancias hacia donde los electrones son promovidos. Así, en el diagrama de bandas aparece un nivel de energía *acceptor* cercano y arriba de la banda de valencia. Los electrones suben a este nivel con menor energía y generan huecos detrás de sí. Además, el nivel de energía de Fermi es modificado y se sitúa a la mitad entre la banda de

valencia y el nivel *acceptor*. Conforme los huecos de naturaleza extrínseca son generados, la energía de Fermi se acerca a su nivel intrínseco.

1.3.3. Conductividad en los semiconductores.

Recordando la distribución de Fermi-Dirac, la promoción energética de portadores de carga depende de la temperatura. Para un semiconductor intrínseco a temperatura ambiente, alrededor de 10^9 portadores de carga (cm^{-3}) están disponibles para la conducción eléctrica.⁶⁶ En el caso de los semiconductores extrínsecos, la accesibilidad de los niveles *aceptores* y *donadores* libera portadores de carga con origen exclusivamente extrínseco.⁵² Entonces, los portadores de carga mayoritarios a temperatura ambiente son huecos y electrones para un semiconductor tipo p y tipo n, respectivamente.⁵²

La conducción eléctrica en un semiconductor intrínseco se escribe matemáticamente como:^{52, 66}

$$\sigma = n_i q (\mu_n + \mu_p) \quad (7)$$

En ésta, σ es la conductividad eléctrica ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) y q el valor absoluto de la carga del electrón y hueco (1.60×10^{-19} C). μ_n y μ_p son las movilidades de electrón y hueco, respectivamente ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). El término n_i refiere a la concentración de portadores de carga intrínsecos por unidad de volumen (m^{-3}). Según la ley de acción de masas para semiconductores intrínsecos y extrínsecos, la relación entre electrones y huecos es:⁵²

$$n_i = np \quad (8)$$

Donde n y p son las concentraciones de electrones y huecos (m^{-3}), respectivamente; para un semiconductor intrínseco y extrínseco.⁵² Para un semiconductor extrínseco, los

portadores de carga mayoritarios dominan la conducción eléctrica, en un rango de temperatura adecuado.⁵² Así, en el caso de un semiconductor tipo n, es posible asumir que $n_i = N$ donde N es la cantidad de electrones provenientes de átomos dopantes. La conducción eléctrica se reduce a:

$$\sigma = Nq\mu_n \quad (8)$$

Para el caso de un semiconductor tipo p, N cambia por P (huecos provenientes de impurezas aceptoras) y μ_n por μ_p .

1.4. La unión p-n

Los dispositivos electrónicos modernos surgieron gracias a los materiales semiconductores extrínsecos. La combinación de semiconductores tipo p y tipo n presenta propiedades de interés.^{46, 66} Brevemente, en un concepto ideal, la unión de un semiconductor tipo p y tipo n se denomina unión p-n.^{46, 66}

En una unión p-n, sin el efecto de un campo eléctrico externo, los portadores de carga mayoritarios de un semiconductor difunden hacia el otro. Luego, llegan a un equilibrio por medio de la recombinación de electrones y huecos.^{51, 66} Enseguida, el movimiento de cargas se detiene al establecerse una barrera de potencial en el área cercana a la unión p-n, llamada *región de deserción*.⁵² Ésta aparece por la ionización de los átomos dopantes al “donar” o “aceptar” los portadores de carga mayoritarios, según se trate de un semiconductor tipo n o p, respectivamente.^{46, 52, 66} El resultado es la *región de deserción*, poblada por iones de carga positiva y negativa para el lado tipo n y tipo p, respectivamente.⁵²

El diagrama de bandas de una unión p-n (figura 8) cuenta con un único nivel de Fermi, que deforma las bandas de energía de ambos tipos de semiconductores. Así, en ausencia de un campo eléctrico externo, primero los electrones del semiconductor tipo n pasan hacia el tipo p; y de forma análoga sucede con los huecos del semiconductor tipo p al tipo n.^{46, 52, 66} Una vez detenida la difusión de portadores de carga, el consecuente traslado de electrones y huecos es paralizado por la *región de deserción*, que en el diagrama de

bandas figura como una “cuesta” de energía que los portadores de carga libres deben rebasar.

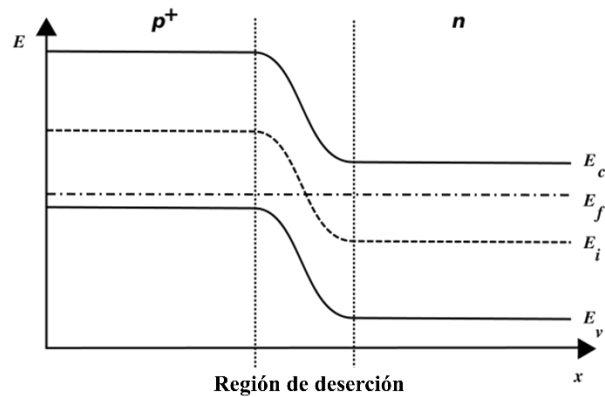


Figura 8. Diagrama de bandas de una unión p-n. (*Pn junction equilibrium*, por Matt Britt.

Recuperado de [69] bajo licencia CC BY-SA 2.5)

1.4.1. La polarización en la unión p-n.

La unión p-n es relevante al suministrar un voltaje externo: la polarización directa o inversa detalla la operación del nuevo dispositivo:^{46, 52, 66}

- Polarización directa: Es la conexión de los semiconductores tipo p y tipo n a las terminales positivas y negativas, respectivamente, de una fuente de voltaje. Por ende, la barrera de potencial de la unión p-n disminuye. Como resultado los electrones difunden hacia el semiconductor tipo p y huecos hacia el tipo n; existe una corriente eléctrica y una recombinación de electrones y huecos. En el caso de los portadores de carga minoritarios (por ejemplo los electrones en el semiconductor tipo p), estos recorren el circuito eléctrico, pasando al semiconductor tipo n; y análogamente sucede esto con los huecos del semiconductor tipo n.
- Polarización inversa: Es la conexión de los semiconductores tipo p y tipo n a las terminales negativas y positivas, respectivamente, de una fuente de voltaje. La

región de deserción se extiende, lo que incrementa la barrera de potencial en el diagrama de bandas de la unión. El paso de portadores de carga a través del dispositivo es imposibilitado por la más alta barrera de potencial; la única corriente detectada corresponde a los portadores de carga minoritarios de ambos semiconductores (generando una corriente en el rango de los nA).

1.4.2. La curva I-V para una unión p-n.

La caracterización de una unión p-n contempla la medición de su curva corriente-voltaje (curva I-V, figura 9), representada con la ecuación de Shockley para un diodo ideal:⁴⁶

$$I = qA \left(\sqrt{\frac{D_p n_i^2}{\tau_p N_D}} + \sqrt{\frac{D_n n_i^2}{\tau_n N_A}} \right) (e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1) \quad (9)$$

El término I corresponde a la corriente en el diodo (A); A al área de sección transversal del dispositivo (m^2); D es la constante de difusión ($m^2 \cdot s^{-1}$); y τ es el tiempo de vida de los portadores de carga (s). V es el voltaje aplicado (V) y q la carga absoluta del electrón. Los subíndices n y p representan electrones y huecos, respectivamente. Los demás términos ya han sido definidos en la sección 1.3.

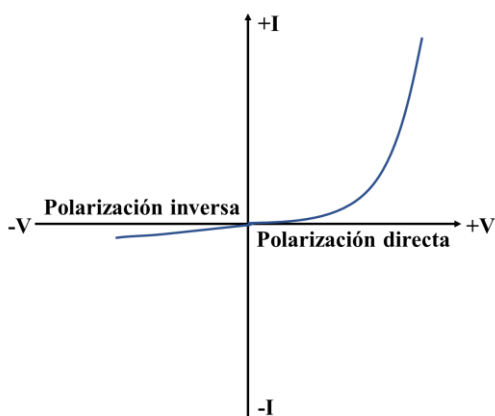


Figura 9. Curva I-V esquemática. La representación de la corriente en la polarización inversa está magnificada con propósitos ilustrativos.

1.5. El diodo emisor de luz (LED)

El LED es un diodo (unión p-n) bajo polarización directa, donde el paso de corriente induce la emisión de luz.⁴⁶ En éste, los portadores de carga atraviesan la barrera de potencial de la unión bajo un voltaje positivo y su recombinación produce un fotón.⁴⁶ Igualmente, la recombinación de los portadores de carga es un mecanismo de desexcitación en el LED (el electrón regresa de la banda de conducción a la banda de valencia). Entonces, un fotón con energía correspondiente a la E_g de la unión puede ser liberado.^{46, 66}

1.5.1. La electroluminiscencia.

En un material con una E_g adecuada, el fotón liberado cuenta con energía correspondiente al rango de luz visible, infrarrojo o ultravioleta.⁴⁸ Este tipo de luminiscencia, activada por la aplicación de un campo eléctrico (caso de la polarización directa aplicada a un diodo) se denomina electroluminiscencia.^{46, 48} La electroluminiscencia es el mecanismo por el cual el LED irradia luz y al igual que en la fotoluminiscencia, cuenta con ciertos mecanismos de desexcitación que compiten entre sí. Algunos de ellos de naturaleza no radiante.⁴⁶

La polarización directa impele la difusión de los portadores de carga mayoritarios de un semiconductor extrínseco al otro (en donde se convierten en portadores de carga minoritarios). Esta inyección de portadores de carga ocurre en pares (par electrón y hueco) y su recombinación, en el caso de un semiconductor sin defectos, conlleva una transición electrónica radiante.⁴⁶ Sin embargo, los mecanismos de desexcitación no radiantes

persisten en cierto grado: defectos termodinámicamente inevitables como vacancias, intersticios, átomos impurezas, entre otros, forman *niveles trampa*, ubicados entre la E_g del semiconductor.⁴⁶ La desexcitación hacia estos niveles de energía libera fonones (vibraciones de la red cristalina, es decir, existe una transferencia de calor en lugar de luz), reduciendo así la eficiencia del dispositivo.⁴⁶

1.5.2. El decaimiento en un LED.

Para la recombinación de portadores de carga, la razón de decaimiento está sujeta a la concentración de electrones y huecos en el semiconductor. La relación se expresa matemáticamente como:⁴⁶

$$R = Bnp \quad (10)$$

Donde R es la razón de recombinación de portadores de carga ($m^{-3} \cdot s^{-1}$) y B es el coeficiente de recombinación bimolecular ($m^3 \cdot s^{-1}$). El tiempo de vida para esta recombinación puede expresarse matemáticamente como sigue:⁴⁶

$$\tau_n = \frac{1}{BP} \quad (11)$$

Donde τ_n es el tiempo de vida de los electrones minoritarios en un semiconductor tipo p (s) y P la concentración de impurezas aceptoras en el semiconductor tipo p. Para un hueco minoritario en un semiconductor tipo n, N reemplaza a P (concentración de impurezas donadoras en el material).⁴⁶ De igual manera, la distancia que los portadores de carga recorren antes de su decaimiento está relacionada con su tiempo de vida, bajo la siguiente ecuación:⁴⁶

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \quad (12)$$

En esta ecuación, L_n es la longitud de difusión de un electrón (m). En el caso de un hueco, L_n es sustituido por L_p y el término $\sqrt{D_n \tau_n}$ por $\sqrt{D_p \tau_p}$. El conocimiento de este término posibilitó la elaboración de heteroestructuras o *pozos cuánticos* (figura 10).^{46, 66}

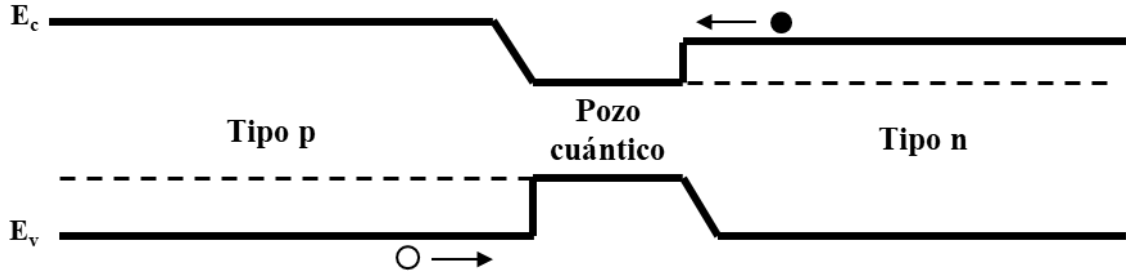


Figura 10. Esquema para un diodo con heteroestructuras y pozo cuántico. E_v y E_c representan la banda de valencia y conducción, respectivamente.

Estos confinan a los portadores de carga a lo largo de una región de menor longitud a L_n o L_p . Así, hay una alta concentración de portadores de carga en la zona, que por las ecuaciones (10) y (11) implican un alza en la razón de recombinación y una baja en el tiempo de vida de los portadores de carga. Mediante este efecto, la eficiencia de los LEDs incrementa, con un mayor número de transiciones energéticas del tipo radiante.⁴⁶

1.5.3. La eficiencia cuántica.

La eficiencia cuántica interna (η_{int}) valora la eficiencia de un LED. Matemáticamente se representa como:⁴⁶

$$\eta_{int} = \frac{\tau_r^{-1}}{\tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1}} \quad (13)$$

Donde τ_r y τ_{nr} son los tiempos de decaimiento de la recombinación radiante y no radiante en el diodo. Similar a la fotoluminiscencia, η_{int} es la razón entre los fotones emitidos contra el número de recombinaciones de los portadores de carga.^{46, 48} Bajo una

corriente eléctrica, el término η_{int} define la fracción de fotones emitidos contra el flujo de electrones por segundo.⁴⁶ En parámetros más concretos se expresa como sigue:

$$\eta_{int} = \frac{P_{int}/(h\nu)}{I/q} \quad (14)$$

Donde el término P_{int} refiere a la potencia óptica emitida por el diodo (W); I a la corriente de inyección (A) y el término $h\nu$ a la energía del fotón emitido (J).

Por otro lado, la eficiencia cuántica externa (η_{ext} o EQE) también mide el rendimiento de un LED.^{46, 66} Este valor relaciona a los fotones emitidos por segundo hacia fuera del dispositivo contra el número de fotones emitidos por segundo. Matemáticamente se puede expresar como:

$$\eta_{ext} = \frac{P/(h\nu)}{P_{int}/(h\nu)} \quad (15)$$

Donde P es la potencia aplicada al LED (W) y P_{int} es la potencia óptica emitida por el mismo (W). El EQE considera a los fotones que escapan hacia el ambiente y por ende, es un factor más preciso al medir el rendimiento de un LED.

1.6. El diodo emisor de luz orgánico (OLED)

El OLED consiste en un LED fabricado con materiales orgánicos de tipo semiconductor.⁷⁰

Al igual que un LED convencional, su principal propiedad es la electroluminiscencia.^{46, 70}

No obstante, el OLED aventaja al LED en ciertos aspectos:^{28, 70} es adecuado como un dispositivo matriz; es compatible con técnicas de procesamiento de polímeros a escala industrial; los procesos son flexibles y a baja temperatura; y el resultado son dispositivos delgados y ligeros.

1.6.1. La disposición de materiales en el OLED.

Un OLED convencional es construido en una disposición de apilamiento por capas, donde el componente principal es el polímero o molécula emisora.⁷⁰ Sin embargo, los niveles HOMO y LUMO del material emisor no siempre coinciden con la función trabajo del cátodo y ánodo utilizados. La solución consiste en añadir materiales con HOMO y LUMO energéticamente compatibles con los electrodos y el polímero emisor. Así, se alinean los niveles de energía, de tal manera que electrones y huecos recorran el dispositivo y se recombinen en el material emisor.⁷⁰⁻⁷¹

Al igual que en un LED, la polarización directa posibilita el paso de portadores de carga hacia la capa emisora. Un OLED convencional es fabricado con los siguientes componentes (figura 11):^{28, 70-71}

- **Ánodo:** Esta capa provee huecos hacia el dispositivo. Comúnmente se utiliza algún sustrato recubierto con óxido de indio-estaño (ITO) que libera estos portadores de

carga. En general, la función trabajo del ánodo debe tener un valor alto para permitir la introducción de huecos. Así mismo, es ideal que el ánodo sea transparente a la luz emitida por el material emisor.

- **Cátodo:** El cátodo inyecta electrones en el dispositivo. Comúnmente, metales como Ag, Al, Mg o Ca son utilizados, contando con funciones de trabajo bajas. A diferencia del ánodo, estos no necesitan ser transparentes a la luz emitida por el material emisor.
- **Capa transportadora de huecos (CTH):** Permite el paso de huecos, desde el ánodo y hacia el material emisor. Esta capa compatibiliza los niveles HOMO del material emisor y ánodo, de tal forma que los huecos sean transportados con la polarización directa. Para algunos de estos materiales, el nivel LUMO impide el paso de electrones hacia el ánodo, evitando así corrientes de fuga.
- **Capa transportadora de electrones (CTE):** Es análoga a la capa transportadora de huecos, de tal forma que los electrones avanzan a través de ella. Similarmente, el LUMO se alinea con el cátodo y el material emisor; así mismo, el HOMO en algunas CTE impide el paso de huecos hacia el cátodo, maximizando la recombinación de portadores de carga en el polímero emisor.
- **Capa emisora (CE):** La recombinación de portadores de carga en esta capa causa electroluminiscencia. Con los niveles HOMO y LUMO alineados a lo largo del dispositivo OLED, el decaimiento del par electrón-hueco en la capa emisora genera un fotón de luz. El valor de E_g del material define la energía del fotón y como resultado el “color” de la luz.

Los dispositivos OLED toman ventaja de las propiedades reológicas de los materiales en cuanto es posible.⁷⁰⁻⁷¹ Técnicas como *spin-coating* o *Langmuir-Blodgett* son empleadas para CTH y CE; por otra parte, algunas CTE y cátodos utilizan técnicas de evaporación en alto vacío para su deposición.

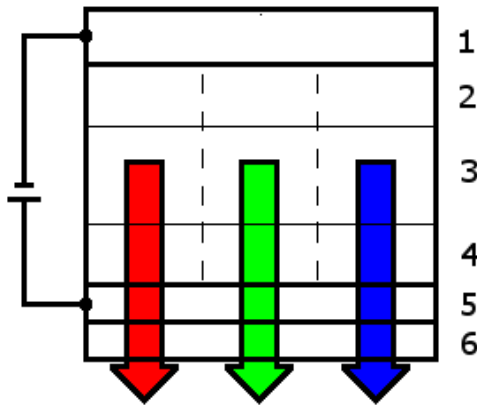


Figura 11. Esquema para un OLED convencional: 1) cátodo; 2) CTE; 3) CE; 4) CTH; 5) ánodo; 6) sustrato donde reside el ánodo. (*OLED-Schema*, por *Crux*. Recuperado de [72] bajo licencia CC BY-SA 2.5)

Desde una perspectiva industrial, el OLED destaca en su compatibilidad con tecnologías basadas en impresión.⁷⁰ Técnicas de procesamiento como *ink-jet printing*, *screen printing* o *roll-to-roll printing* aportan un aspecto flexible, de baja temperatura y a escala masiva para la deposición de las capas en un OLED convencional.⁷⁰

1.6.2. El QLED.

La configuración en capas del OLED ha sido adaptada a puntos cuánticos y nanopartículas de materiales semiconductores.^{29, 73} Dispersiones de estos materiales sustituyen al polímero emisor y al igual que en los OLEDs, las mismas técnicas de deposición de materiales son compatibles.^{70, 73} Estos OLEDs modificados reciben el nombre de OLEDs híbridos o QLEDs.⁷³⁻⁷⁴ Como principal propiedad, su espectro de luminiscencia es

modificado a través del tamaño de nanopartícula. Así mismo, cuentan con alta pureza en el color emitido y altos rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia; sus métodos de fabricación son similares al OLED.⁷³⁻⁷⁴ Igualmente, la síntesis de estructuras tipo *core-shell* inorgánicas pasivan su superficie, que eliminan estados trampa y aumentan la eficiencia electroluminescente.⁷³

Los puntos cuánticos de CdSe, CdS, ZnS y ZnCdS lideran el progreso en este campo; son aplicados en la tecnología láser y monitores (en conjunto con pantallas LCD), mostrando su potencial contra la tecnología OLED actual.⁷³⁻⁷⁴ De manera interesante, los monitores QLED han aprovechado el efecto de fotoluminiscencia en conjunto con las pantallas LCD.⁷⁴ La combinación de luz azul de un componente LCD, incidente en puntos cuánticos de tipo rojo y verde, facilita el espectro rojo-verde-azul mediante excitación y su posterior proceso de fluorescencia.⁷⁴

1.7. Nanotecnología

La ingeniería y aplicación de puntos cuánticos ha sido perfeccionada con el estudio de la nanotecnología.⁷⁵⁻⁷⁶ La nanotecnología es el diseño, caracterización y manipulación de la materia a escala nanométrica (< 100 nm).⁷⁵ Dentro de este campo, los materiales nanométricos tienen propiedades diferentes a sus contrapartes en bulto debido a sus efectos superficiales y morfológicos (estructuras 0D-2D); en algunos casos, con propiedades regidas por la mecánica cuántica.

1.7.1. El confinamiento cuántico y el excitón.

El confinamiento cuántico es un fenómeno que modifica las propiedades ópticas de los materiales emisores en los QLEDs.⁷³⁻⁷⁴ Éste consiste en la separación de los niveles de energía de un material, conforme su tamaño de partícula se acerca a un valor crítico: el radio de excitón de Bohr.⁷⁵ El confinamiento cuántico altera la luminiscencia de los nanomateriales⁷⁵ (figura 12): la longitud de onda de emisión y absorción óptica se vuelve proporcional al tamaño de partícula. La causa: la mayor separación de los niveles de energía al pasar a la nanoescala (aumento de E_g , al llegar a una distancia comparable al radio de excitón de Bohr).⁷⁵⁻⁷⁷

El excitón es una cuasi-partícula constituida por un electrón y hueco, enlazadas mediante fuerzas electrostáticas.^{63, 77} El radio de excitón de Bohr es la distancia que hay entre el par electrón-hueco en un excitón. Es único para cada material y un nanomaterial menor a este valor presenta efectos de confinamiento cuántico.⁷⁷

Existen dos tipos de excitones en los materiales:⁷⁵⁻⁷⁷

- Excitón Frenkel: Es un excitón con alta energía de unión, de entre 0.1 eV a 1 eV. Estos tienen un alcance pequeño, de alrededor de una celda unidad.
- Excitón Wannier-Mott: Es el tipo de excitón más común en los materiales semiconductores. Presenta bajas energías de enlace, debido a la interacción electrostática adicional de los electrones circundantes al par electrón-hueco. Su alcance es mayor que el excitón Frenkel, equiparable a varias distancias interplanares.

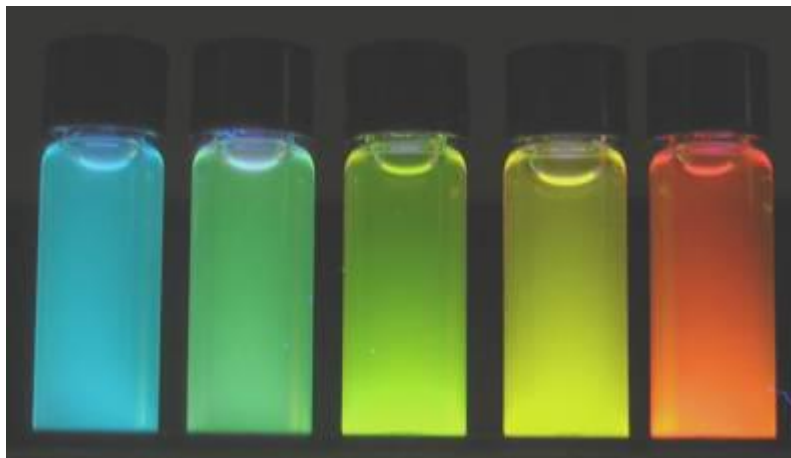


Figura 12. Efecto de confinamiento cuántico. La diferencia en color corresponde a distintas distribuciones de tamaños de partícula. (*Quantum Dots (5885546148)*, por NIST. Recuperado de [78] bajo Etiqueta de Dominio Público).

1.7.2. Estabilización de los nanomateriales.

La alta energía superficial de los nanomateriales impele su crecimiento y desestabilización.⁷⁹⁻⁸⁰ La adición de ciertas moléculas en forma de agentes estabilizadores inhibe su aglomeración y por ende, la pérdida de sus propiedades. Comúnmente, éstas moléculas son de naturaleza orgánica y actúan como una barrera entre el medio y cada unidad del nanomaterial (por ejemplo, en los materiales 0D, cada nanopartícula).

Destacan dos tipos de estabilización de nanomateriales:⁷⁹⁻⁸⁰

- Estabilización estérica: Una “barrera” orgánica recubre la superficie del material, evitando la aglomeración de partículas adyacentes.
- Estabilización electrostática: La superficie de las nanopartículas es cubierta por un agente cargado electrostáticamente. Las partículas adyacentes se repelen por cargas electrostáticas iguales.

Las moléculas orgánicas, en ambos casos de estabilización, se anclan a la superficie de las nanopartículas con ciertos grupos funcionales característicos. La superficie es “funcionalizada” y mantiene a las nanopartículas separadas las unas de las otras. Así mismo, la naturaleza y la longitud de la cadena afecta en la dispersión de las nanopartículas en ciertos solventes, sus propiedades eléctricas, propiedades ópticas, entre otras características.⁷⁹⁻⁸⁰

Además de los puntos cuánticos utilizados para la fabricación de QLEDs,⁷³⁻⁷⁴ existen otros materiales semiconductores con propiedades luminiscentes, adquiridas al ser reducidos a la nanoescala.³¹ Estos poseen una estructura cristalina tipo perovskita, que confiere propiedades ópticas relevantes en el campo de la IES. Este tipo de material se discute en el siguiente subtema.

1.8. Estructura cristalina tipo perovskita.

La estructura cristalina tipo perovskita es un arreglo atómico de algunos compuestos ternarios.⁸¹ Su nombre proviene del mineral CaTiO_3 , que presenta esta estructura y el primero descubierto con la misma.⁸² Debido a esta disposición atómica, la estructura cristalina tipo perovskita presenta propiedades de interés, expuestas a continuación.

1.8.1. Disposición atómica.

La perovskita ideal tiene la fórmula química ABX_3 donde **A** y **B** son cationes y **X** es un anión (figura 13). Dentro de su celda unitaria, **B** forma un octaedro de tipo $[\text{BX}_6]^{4-}$ y **A** un arreglo cúbico, donde este octaedro se encuentra dentro del cubo.⁸²

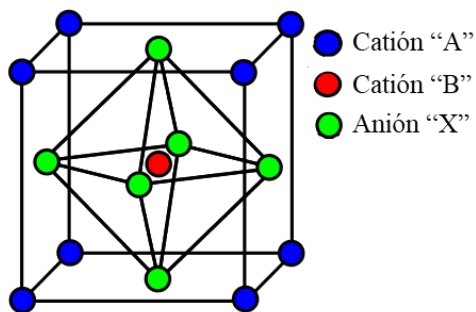


Figura 13. Estructura tipo perovskita ideal. (*Sr 2 Ru O 4 Layered Perovskite Structure*, por Calavicci. Recuperado y adaptado de [83] bajo etiqueta CC0 1.0).

En un compuesto tipo perovskita, la forma de la estructura varía con distintas condiciones termodinámicas. Si bien la forma ideal es una perovskita cúbica, estímulos externos alteran la celda unidad en geometrías romboédrica, ortorrómbica, monoclinica, entre otras.⁸⁴⁻⁸⁵ Gracias a estos cambios termodinámicos, la estructura perovskita resalta en su flexibilidad iónica y las propiedades resultantes de cada compuesto y su respectiva fase. Desde la síntesis de V.M. Goldschmidt⁸⁴⁻⁸⁵ con diferentes iones, diversos compuestos tipo

perovskita han sido obtenidos y analizados. Así mismo, Goldschmidt estableció un factor empírico denominado ahora como el factor de Goldschmidt (16):⁸⁶

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (16)$$

Donde t es el factor de Goldschmidt (sin unidades) y r_A , r_B y r_X son los radios iónicos (m) de los constituyentes del compuesto. Para $t = 1$, se tiene una perovskita cubica ideal. Para $t < 0.8$ una geometría romboédrica u ortorrómbica es favorecida.⁸⁷⁻⁸⁸ En el caso de $t > 1$, una fase hexagonal o tetragonal se hace presente.⁸⁸

1.8.2. Aplicaciones de los materiales tipo perovskita.

Cabe mencionar que la síntesis de compuestos tipo perovskita con distintos iones ha llevado a innovadoras aplicaciones y nuevos dispositivos.^{84, 89-90} Los más importantes son materiales ferroeléctricos y piezoeléctricos (a base de BaTiO₃ y derivados), materiales superconductores (YBa₂Cu₃O_y, específicamente perovskitas de geometrías complejas), nanocatálisis (LaNiO₃, BiFeO₃), entre muchas más. Muy recientemente, y punto principal de este proyecto, las perovskitas semiconductoras y luminiscentes han tomado importancia en el contexto de la iluminación por estado sólido y la tecnología QLED con los materiales de tipo CsPbX₃ (X = Cl, Br, I).³¹

1.8.3. Los haluros-plomo de perovskita

Los haluros-plomo de perovskita (HPP, o *LHP* de *Lead-Halide Perovskite*) son un grupo de materiales con la fórmula química **APbX₃** (X = Cl, Br, I; A = Cs, Rb, CH₃NH₃, CH(NH₂)₂), con propiedades semiconductoras y luminiscentes.^{31, 91-94} En la nanoescala, estos compuestos tienen altos rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia (de alrededor

del 90%), un espectro de emisión de luminiscencia ajustable a todo el rango visible, pureza en el color comparable a la tecnología de puntos cuánticos, flexibilidad iónica y metodologías de síntesis basadas en otros sistemas de puntos cuánticos.⁹¹⁻⁹⁴

1.8.4. Los componentes de los haluros-plomo de perovskita.

La naturaleza del catión **A** divide a esta familia de compuestos en dos grupos: haluros-plomo de perovskita híbridos (HPPH, para un catión **A** = CH₃NH₃, CH(NH₂)₂) e inorgánicos (HPPI, para un catión **A** = Cs, Rb).⁹⁵⁻⁹⁶ Conforme a la literatura, el grupo híbrido fue el primero sintetizado para aplicaciones optoelectrónicas.⁹⁷ No obstante, la naturaleza orgánica del catión **A** lo hace un material sensible a efectos atmosféricos; por ende, su distribución comercial ha sido complicada fuera de su investigación académica. En contraste, el grupo inorgánico, con el catión Cs⁺ o Rb⁺, encuentra mayor estabilidad. La interacción favorable entre sus constituyentes y su factor de Goldschmidt fortalece la estructura cristalina de los compuestos en este grupo.⁹⁸⁻⁹⁹

La interacción entre el catión Pb²⁺ y el anión X⁻ es el origen de la luminiscencia en los HPPI.³¹ Es decir, la formación del octaedro [PbX₆]⁴⁻ concentra las bandas de energía relevantes para el estudio de sus propiedades ópticas. Para los aniones Cl⁻, Br⁻ y I⁻, un color de luminiscencia azul (CsPbCl₃), verde (CsPbBr₃) y rojo (CsPbI₃) es obtenido, respectivamente: el control de la luminiscencia a través de todo el espectro visible es conseguido con el anión adecuado. El resultado ha sido la aplicación de los haluros-plomo de perovskita inorgánicos e híbridos en celdas solares, LEDs, tecnología láser y fotodetectores.¹⁰⁰⁻¹⁰³ Particularmente de este grupo, el compuesto CsPbBr₃ ha adquirido mayor relevancia frente a sus derivados. Su mayor estabilidad, debido a su factor de Goldschmidt, lo ha hecho un candidato confiable para el estudio de sus propiedades.⁹⁸⁻⁹⁹

1.9. El CsPbBr₃ y sus propiedades

El CsPbBr₃ en su forma en bulto (figura 14) fue sintetizado por primera vez en el año 1958 por Møller.¹⁰⁴ Así mismo, éste reportó los parámetros de red, sus fases cristalinas y sus principales propiedades ópticas y eléctricas.

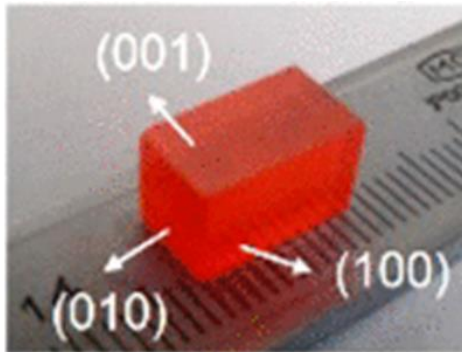


Figura 14. Cristal de “CsPbBr₃” en tamaño “bulk”. Recuperada de [105]

El CsPbBr₃ cuenta con una E_g de alrededor de 2.25 eV, absorción en los 540 nm de longitud de onda y un efecto de fotoluminiscencia en los 560 nm (de bajo PLQY).^{99, 106-109} Es un compuesto de tipo perovskita con geometría ortorrómbica a temperatura ambiente; pasando los 88 °C, el compuesto cambia a una geometría tetragonal y superando los 130 °C se vuelve una perovskita cúbica. Mediante estudios más detallados, posibles hasta el advenimiento de la nanotecnología, se reporta un diámetro de excitón de Bohr de 7 nm.¹⁰⁶

1.9.1. El CsPbBr₃ como nanomaterial.

El CsPbBr₃ en bulto no presentó alguna aplicación adecuada para la época de su descubrimiento. Los HPPI en forma nanométrica aparecieron con sus contrapartes híbridas hasta mediados de la década de los 2010s.^{91, 97} Al ser sintetizados como

nanopartículas, se adquieren propiedades ópticas comparables a los de los puntos cuánticos. En el caso del CsPbBr₃, su luminiscencia en el rango verde-azul^{106, 108} (el componente azul generado por su presencia en puntos cuánticos o por su combinación con iones Cl⁻), sus altos valores de PLQY y la pasivación natural de su estructura por su disposición nanométrica, los ha hecho candidatos a materiales emisores en tecnología LED. En su forma intrínseca, las nanopartículas de CsPbBr₃ presentan una absorción en los 490 nm - 500 nm de longitud de onda, así como una emisión por fluorescencia en los 515 nm.

La reducción del CsPbBr₃ a la nanoescala tiene un efecto de pasivación en la superficie de las nanopartículas.¹¹⁰⁻¹¹¹ La presencia de grupos terminales Cs⁺-Br⁻ predominantes genera un efecto de pozo cuántico que aumenta la recombinación de portadores de carga provenientes del octaedro [PbBr₆]⁴⁻. El resultado es el aumento en los valores de PLQY del compuesto, en contraste con su contraparte en bulto.^{31, 111} Esto presenta una ventaja contra otros sistemas de puntos cuánticos, que necesitan muy a menudo de configuraciones *core-shell* para poder convertirse en emisores funcionales y estables.⁷³⁻⁷⁴

1.9.2. Métodos de síntesis.

Desde la síntesis de nanopartículas de CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) por Protesescu et al.³¹, la inyección en caliente ha sido el método predilecto para la formación de estos compuestos. La inyección en caliente es efectuada a 100 °C – 200 °C, bajo una atmosfera inerte como N₂. Así mismo, los instrumentos de síntesis son rutinarios en un laboratorio; este proceso puede ser reproducido en distintos centros de investigación alrededor del mundo. Adicionalmente, diferentes precursores pueden ser incorporados a la metodología de

reacción, resultando en una gama de variantes de compuestos, procesos como el dopaje^{33, 109} y estructuras *core-shell*.¹¹⁰

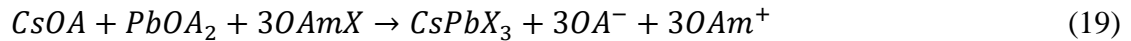
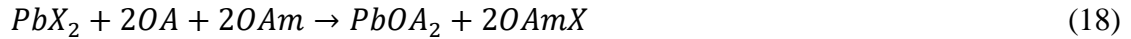
Existen métodos de síntesis alternativos a la inyección en caliente. La reprecipitación asistida por agentes estabilizadores (*LARP*, de *ligand-assisted reprecipitation*) es llevada a cabo a temperatura ambiente y sin atmosfera inerte.¹¹¹ No obstante, el uso de solventes polares afecta en la estabilidad de los compuestos CsPbX₃.¹¹² Así mismo, se reporta el uso de síntesis por molienda,¹¹³ por microondas,¹¹⁴ *in-situ spin-coating*¹¹⁵ y síntesis solvotermal.¹¹⁶ Las ventajas principales de la inyección en caliente frente a estos otros métodos son: la homogénea dispersión de nanopartículas; la separación de los procesos de nucleación y crecimiento mediante la inyección de precursores; y el uso de solventes no polares, evitando así afectar a la estabilidad de los compuestos. Sin embargo, su limitante radica en el rendimiento final de productos y su escalabilidad a volúmenes industriales.¹¹⁷⁻¹¹⁹ Si bien se ha reportado la mejora de inyección en caliente en este ámbito,¹¹⁸⁻¹¹⁹ los tiempos de reacción cortos (~5 s) y la necesidad de vacío limitan su adopción industrial.

1.9.3. Mecanismo de formación de nanopartículas.

En base a observaciones experimentales¹²⁰⁻¹²² se ha estudiado el mecanismo de formación del CsPbBr₃. La primera hipótesis, propuesta por Y. Li et al.,¹²² es la formación de los octaedros [PbBr₆]⁴⁻. Después, los intersticios son ocupados por los iones Cs⁺ de los precursores en dispersión para formar la celda unidad del CsPbBr₃. Otra hipótesis similar, propuesta por T. Udayabhaskararao et al.,¹²¹ está basada en la observación de partículas Pb⁰ generadas por la reducción de algunos iones Pb²⁺ que fungen como puntos de nucleación para las nanopartículas de CsPbBr₃. Esta última hipótesis concuerda con las

observaciones reportadas en otros sistemas de puntos cuánticos, principalmente los de tipo calcogenuros de plomo al ser sintetizados por inyección en caliente.¹²³⁻¹²⁵

Respecto a las reacciones químicas en el proceso de formación del CsPbBr₃, se ha propuesto la consolidación de su estructura de la siguiente forma:⁸⁷



Además de estabilizar la energía superficial de las nanopartículas, los agentes protectores en la síntesis de CsPbBr₃ (en inyección en caliente) actúan como complejos químicos para generar los iones de la perovskita. Muy comúnmente, el par ácido oleico (OA) y oleilamina (OAm) es el dúo responsable de separar a los iones Pb²⁺ y Br⁻, respectivamente, para su posterior unión en el CsPbBr₃ con el precursor de Cs⁺.^{31, 87}

1.9.4. El dopaje en el CsPbBr₃.

La interacción con solventes polares, el ambiente y las altas temperaturas impactan en la estabilidad de las nanopartículas de CsPbBr₃.¹²⁶ Como lo indica su factor de Goldschmidt de $t = 0.81$, su geometría es ortorrómbica, alejada de $t = 1$.¹²⁷ El resultado es la disociación gradual de la estructura cristalina del compuesto en otras fases, por ejemplo, la fase Cs₄PbBr₆.¹²⁹⁻¹³⁰ esta variación es descrita como una perovskita CsPbBr₃ con ausencia de octaedros [PbBr₆]⁴⁻. Consecuentemente, se pierden las propiedades ópticas antes descritas.

El desbalance en la relación de agentes protectores impulsa esta transición, mediante la formación de complejos químicos entre estos últimos y los octaedros del CsPbBr₃. Consecuentemente, las unidades [PbBr₆]⁴⁻ se desvinculan de la celda unidad; así mismo,

los factores externos antes descritos aceleran el proceso de separación de la estructura.¹²⁹⁻¹³¹ Este factor de estabilidad limita la aplicación de los compuestos de HPPI en dispositivos optoelectrónicos. Entre la literatura, se ha reportado el proceso de dopaje para contrarrestar este problema estructural.^{33, 109} Además de utilizar la flexibilidad iónica para cambiar las propiedades ópticas del compuesto, la incorporación de iones en los sitios atómicos de la perovskita es efectuada para su reforzamiento estructural.^{31, 33, 109}

La estructura $APbX_3$ de los HPP facilita la sustitución iónica en sus tres sitios **A**, **B** y **X**.^{33, 109, 132} El sitio **A** da identidad a los grupos HPPI y HPPH; el sitio **X** ($X = Cl, Br, I$) modifica el espectro de luminiscencia del compuesto; e igualmente la combinación entre los tres aniones **X** proporciona al compuesto emisiones intermedias entre los colores principales. El sitio **B**, correspondiente al ion Pb^{2+} , adquiere relevancia ante su potencial sustitución.^{33, 109, 132} Entre la gama de constituyentes disponibles, se han reportado: Sn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Al^{3+} , entre otros. Su introducción modifica el factor de Goldschmidt a valores cercanos a $t = 1$.

El dopaje en el sitio **B** conlleva distintos efectos ópticos, eléctricos y estructurales.^{33, 109} En cantidades suficientes, los iones Sn^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} provocan un corrimiento hacia el espectro azul; el ion Ag^+ eficientiza los mecanismos de desexcitación radiantes en la perovskita; y los iones lantánidos, entre ellos Ce^{3+} , Sm^{3+} y Eu^{3+} , permiten el control del espectro de emisión desde el rango NIR hasta el visible. Para este proyecto, permanece el interés de mantener la emisión de las nanopartículas de $CsPbBr_3$ en el color verde, solamente evitando la formación de fases con propiedades ópticas no aptas para dispositivos fotónicos.

De la gama de dopantes para las nanopartículas de CsPbBr₃ antes mencionada, los iones Sn^{2+/4+}, Mn²⁺, Bi³⁺, In³⁺ y Sb³⁺ incrementan el factor de Goldschmidt a 1, sin cambiar significativamente las propiedades ópticas principales del material huésped. La incorporación de iones Sn²⁺ y Sn⁴⁺ ha sido reportada con resultados favorables en la estabilidad de las nanopartículas de CsPbBr₃.¹³³ La presencia del ion Sn⁴⁺ es preferida por su menor susceptibilidad a la oxidación por el ambiente; su única condición son tiempos de reacción de alrededor de 1 hora. Así mismo, su introducción en cantidades controladas da lugar a compuestos con estequiometría variable, que alternan entre propiedades ópticas y estabilidad óptimas.

En el caso del dopante Mn²⁺, Zou et al.¹³⁴ reporta la incorporación de este ion en un octaedro [MnBr₆]⁴⁻ que favorece a la celda unidad con una energía de formación mayor que su contraparte intrínseca. Así mismo, fue posible la fabricación de un LED y en base a simulación, se encuentra la cantidad óptima de 2.08% mol de Mn²⁺ como dopaje. Continuando con esta línea, D. Parobek et al.¹³⁵ sigue este dopaje mediante inyección en caliente, aunque con la introducción de HBr. Éste conlleva un paso intermedio, con la formación de complejos HBr-Mn²⁺, que introducen al ion en los octaedros del CsPbBr₃ de manera eficiente.

Los iones trivalentes¹³⁶⁻¹³⁸ Bi³⁺, Sb³⁺ e In³⁺ han sido reportados con efectos de aumento de PLQY (~10%) y corrimientos hacia el espectro azul;¹³⁶ la mejora del transporte de carga¹³⁷ y la estabilización de tamaño en los puntos cuánticos de CsPbBr₃ con emisión en el espectro azul.¹³⁸ Jung et al.¹³⁶ especifica cantidades óptimas para la introducción de estos iones, de tal forma que no haya una pérdida de las propiedades ópticas de las nanopartículas de CsPbBr₃: 1% mol para Bi³⁺, 3% mol para Sb³⁺ y 3% mol para In³⁺.

Como fue mencionado, la introducción del ion Sn^{4+} requiere tiempos de reacción en el orden de una hora.¹³³ En contraste, los iones trivalentes indicados y el ion Mn^{2+} mantienen los parámetros de la metodología de inyección en caliente original para la síntesis de nanopartículas de CsPbBr_3 .¹³⁴⁻¹³⁸ En base a lo reportado, tampoco modifican de manera significativa las propiedades ópticas de las nanopartículas de CsPbBr_3 . Ya que la emisión en el color verde y azul es de interés en el campo de la IES, la introducción de los iones Mn^{2+} y Sb^{3+} cumple con los requisitos para desarrollar un LED con nanopartículas de CsPbBr_3 estructuralmente estables, manteniendo la emisión de electroluminiscencia en el color verde. Las propiedades de transporte de carga del Sb^{3+} y el aumento en la energía de formación de la estructura cristalina tipo perovskita por el ion Mn^{2+} son aspectos necesarios para una potencial estabilización de las nanopartículas de CsPbBr_3 ; es decir, que su valor de PLQY se mantenga estable a través del tiempo y que la estructura cristalina no se disocie en fases perjudiciales para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

1.9.5. Aplicaciones y futuras tendencias.

Por sus propiedades ópticas, el CsPbBr_3 se ha perfilado como material emisor en tecnología LED.^{94, 139} Entre los primeros reportes, Song et al.¹⁴⁰ elaboró los primeros LEDs a base de CsPbX_3 . El resultado es un valor de EQE de 0.12%, donde el CsPbBr_3 mostró un mayor rendimiento con una electroluminiscencia del color verde. A partir de esto, se han acumulado en la literatura distintas investigaciones mejorando el dispositivo LED con estos compuestos. Se han obtenido valores de EQE superiores al 10% mediante la pasivación de nanopartículas,¹⁴¹⁻¹⁴² distintas morfologías de nanopartículas,¹⁴³ métodos de síntesis¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ y conformaciones *core-shell*.^{110, 147}

La estabilidad para los HPPI es un reto aun por resolver. En este trabajo, en base a la recopilación expuesta, se pretende dopar al CsPbBr_3 con iones Mn^{2+} y Sb^{3+} de manera simultánea. Estos iones son adecuados para su incorporación en las nanopartículas de CsPbBr_3 sin alterar sus propiedades ópticas (al ser introducidos como iones dopantes). Las cantidades se definen en 2% mol Mn^{2+} y 3% mol Sb^{3+} , a introducir mediante inyección en caliente y con los precursores adecuados. Con la mejora en la estabilidad de los compuestos CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) se pretende elaborar LEDs con propiedades óptimas, en las configuraciones habituales.^{94, 139} El CsPbBr_3 ha sido seleccionado por su potencial como material emisor y por su mayor estabilidad en el ambiente, dentro del grupo de los HPPI en la escala nanométrica.

1.10. Hipótesis

Nanopartículas de CsPbBr₃ dopadas simultáneamente con iones de Mn²⁺ y Sb³⁺ podrán ser sintetizadas mediante el método inyección en caliente; las nanopartículas resultantes presentarán propiedades óptica y estructuralmente óptimas para su aplicación en dispositivos LED.

1.11. Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de CsPbBr₃ dopadas simultáneamente con iones de Mn²⁺ y Sb³⁺ por el método de inyección en caliente, para su aplicación como material emisor en dispositivos LED.

1.12. Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de CsPbBr₃ dopadas con 2% mol Mn²⁺ y 3% mol Sb³⁺, mediante inyección en caliente.
- Determinar las propiedades ópticas de las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas mediante las siguientes técnicas de caracterización: espectroscopia UV-Vis (a través del tiempo), espectroscopia de fluorescencia (PL) (a través del tiempo), método indirecto para el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY) (a través del tiempo) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
- Estudiar la morfología y estructura cristalina de las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas empleando los siguientes equipos y técnicas de caracterización:

microscopía electrónica de transmisión (TEM) y análisis de difracción de rayos-X (XRD), ambas en función del tiempo.

- Identificar la composición química de las nanopartículas de CsPbBr₃ mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDXS), fluorescencia de rayos-X (XRF) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).
- Desarrollar y caracterizar un dispositivo LED con las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Los reactivos, precursores y solventes utilizados fueron los siguientes. De Sigma-Aldrich: bromuro de plomo (II) (PbBr_2 , 99.999%, no. de producto 398853); bromuro de manganeso (II) (MnBr_2 , 98%, no. de producto 223646); cloruro de antimonio (III) (SbCl_3 , $\geq 99.95\%$, no. de producto 337374); carbonato de cesio (Cs_2CO_3 , 99%, no. de producto 441902); 1-octadeceno (ODE, grado técnico 90%, no. de producto O806); ácido oleico (OA, grado técnico 90%, no. de producto 364525); oleilamina (OAm, $\geq 98\%$, no. de producto HT-OA100); difenilfosfina (DPP, 98%, no. de producto 252964); rodamina B (estándar analítico, no. de producto 79754); hexano (anhidro 95%, no. de producto 296090); clorobenceno (anhidro 99.8%, no. de producto 284513); sustratos de vidrio recubiertos con óxido de indio-estaño (ITO, no. de producto 636916); poli(3,4-etilenodioxithiofeno)-poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS, no. de producto 483095); poli(9-vinilcarbazol) (PVK, no. de producto 368350); hidróxido de potasio (KOH, ACS reagent $\geq 85\%$, *pellets*, no. de producto 221473); solución HellmanexTM III (no. de producto Z805939).

De CTR Scientific: etanol (absoluto 99.956%, no. de producto CTR01160); metanol (CH_3OH , no. de producto CTR01212); isopropanol (no. de producto CTR01236); acetato

de etilo (grado ACS, no. de producto ER0511-001); acetato de zinc dihidratado (ZnAc, no. de producto CTR00408); HCl (no. de producto CTR00636).

De Fisher Scientific: bromuro de antimonio (SbBr_3 , 99%, no. de producto 041573.18); Zn (no. de producto Z5-500).

2.2. Síntesis de materiales

2.2.1. Síntesis de oleato de cesio (CsOI).

El oleato de cesio (CsOI) fue sintetizado acorde al método de Lu et al.¹⁴⁸ Para la proporción de reactivos, se utilizó una relación en mol de 1:5 entre Cs:OA. Primero, 1.26 mmol de Cs_2CO_3 y 4 ml de OA fueron añadidos a 16 ml de ODE bajo atmosfera de Ar inerte. Enseguida, la solución se llevó a 160 °C mediante una plancha de calentamiento con agitación magnética, hasta que la solución líquida se mantuvo visiblemente con el mismo aspecto. Esta solución de color amarillo transparente fue guardada en la caja seca. La cantidad de ODE empleada correspondió a lo suficiente para tener una concentración de iones Cs^+ de 0.126 M.

2.2.2. Síntesis de nanopartículas de CsPbBr_3 .

La metodología de inyección en caliente propuesta por Protesescu et al.³² fue adaptada para la síntesis de este material.¹³¹ Una relación en mol de 1:4 fue dispuesta entre Cs:PbBr₂; también, una relación en mol de 1:12 fue empleada entre PbBr₂:OA. Para los agentes protectores, se usó una relación 1:1 en volumen (OA:OAm).

Primero, 0.6340 mmol de PbBr₂ fueron mezclados con 16 ml de ODE dentro de un matraz de tres bocas acomodado para medir la temperatura, colocar una condensadora e introducir

N_2 gas (utilizado en todo el proceso de síntesis). Enseguida, se incrementó la temperatura de la mezcla a $120\text{ }^\circ\text{C}$ con una manta de calentamiento y agitación magnética. Al llegar a esta temperatura, se inyectaron 2.5 ml de OA y 2.5 ml de OAm, disolviendo los precursores en la mezcla.

Como siguiente paso, se calentó el matraz de reacción hasta los $160\text{ }^\circ\text{C}$ y se inyectó CsOI previamente preparado y mezclado con 0.1 ml de DPP. Se estableció un tiempo de reacción de 5 s e inmediatamente se detuvo la reacción mediante un baño de agua fría: el matraz de tres bocas con la dispersión se introdujo dentro de este baño, deteniendo el proceso. Así, una dispersión coloidal de color verde fue obtenida (figura 15a).



Figura 15. Proceso de síntesis para nanopartículas de CsPbBr_3 : a) dispersión coloidal de nanopartículas de CsPbBr_3 ; b) centrifugadora Allegra X-22R; c) nanopartículas de CsPbBr_3 para su caracterización y estudio.

Como último paso, se centrifugó el producto de reacción para limpiar a las nanopartículas de CsPbBr_3 de agente protector en exceso (figura 15b). Se hizo el primer lavado con los siguientes parámetros: 9000 rpm por 15 min a $15\text{ }^\circ\text{C}$ y el sobrenadante resultante fue descartado. Luego, se añadieron 0.5 ml de hexano para volver a dispersar a las nanopartículas y 7 ml de etil acetato como antisolvente. El segundo lavado de nanopartículas fue llevado a cabo a 8000 rpm por 10 min y a $15\text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente, el

sobrenadante fue descartado de nuevo y las nanopartículas de CsPbBr₃ (NPs CsPbBr₃) resultantes fueron caracterizadas (figura 15c).

2.2.3. Síntesis de nanopartículas CsPbBr₃ con dopaje.

La síntesis de las nanopartículas de CsPbBr₃ con dopaje de iones Mn²⁺ y Sb³⁺ siguió la misma metodología presentada en la sección 2.2.2. La diferencia radicó en la preparación de los precursores de Mn²⁺ y Sb³⁺ y su incorporación en la reacción.

Para introducir los iones dopantes, se realizó una suspensión de Mn²⁺ a partir de MnBr₂ y una mezcla de OA y OAm. La concentración de esta solución fue de 0.05 M MnBr₂ con una relación de agentes protectores de 3:5 en volumen entre OA:OAm.

De manera análoga, la suspensión de SbBr₃ fue establecida en 0.05 M SbBr₃ con una relación de agentes protectores de 3:5 en volumen entre OAm:OA. De igual forma, la suspensión de SbCl₃ siguió la misma concentración y relación de agentes protectores que la marcada como 0.05 M SbBr₃.

Para cada una de estas tres mezclas, las sales de bromo y cloro mencionadas fueron adicionadas directamente a la relación de agentes protectores descrita y puestos bajo acción de ultrasonido. Así mismo, se llevaron a una temperatura de 120 °C bajo agitación magnética. Esto logró la completa homogeneización de los precursores. Finalmente, dichas mezclas de precursores fueron añadidas junto con la inyección de OA y OAm en su rol de agentes protectores (paso descrito en la sección 2.2.2). Las cantidades agregadas fueron: 256.5 µl del precursor de Mn²⁺ (2% Mn²⁺) y 380.5 µl del precursor de Sb³⁺ (3% Sb³⁺). La síntesis siguió las demás etapas con normalidad, así como el lavado de nanopartículas se mantuvo igual a lo descrito en la sección 2.2.2.

2.2.4. Síntesis de nanopartículas ZnO.

La síntesis de nanopartículas de ZnO fue efectuada acorde al método de Beek et al.¹⁴⁹ Primero, 2.95 g de ZnAc fueron disueltos en 125 ml de metanol dentro de un matraz de tres bocas; éste fue colocado en una manta de calentamiento a 60 °C y bajo agitación magnética (solución ZnAc-CH₃OH). A la par, 1.48 g de KOH fueron mezclados con 65 ml de metanol, con la ayuda de ultrasonido (solución KOH-CH₃OH).

Para iniciar la reacción, la solución KOH-CH₃OH fue rezumada a través de un embudo de decantación durante 10 min a la mezcla ZnAc-CH₃OH. Inmediatamente, la reacción se tornó transparente. Pasada 1 h, la misma se volvió de consistencia turbia. En total, se mantuvo la reacción agitando a 60 °C un total de 2 h 15 min. Transcurrido este tiempo, se apagó la manta de calentamiento y la agitación, dejando precipitar a las nanopartículas de ZnO durante 24 h.

Para la limpieza de las nanopartículas, se separó el líquido sobrenadante del producto de reacción (un sólido blanco). Después, se añadieron 50 ml de metanol para volver a dispersar a las nanopartículas de ZnO; éstas fueron puestas en una centrifuga, a 9500 rpm, 15 min y 23 °C en tres lavados consecutivos. El sobrenadante en cada paso fue descartado. Finalmente, las nanopartículas de ZnO (NPs ZnO) fueron guardadas para su posterior uso.

2.3. Diseño de experimentos.

Para el diseño de experimentos, se estudiaron tres condiciones de síntesis de nanopartículas de CsPbBr₃; éstas fueron sujetas a cada uno de los objetivos particulares propuestos en la sección 1.12. La información resumida se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 2. Diseño de experimentos para nanopartículas de CsPbBr₃ y su dopaje

Nombre de condición	% de dopaje (Mn ²⁺ /Sb ³⁺)	Volumen de precursor para dopaje (Mn ²⁺ / Sb ³⁺)
1 – Sin dopaje	0%	N/A
2 – Dopaje Mn / Sb (MnBr ₂ & SbCl ₃)	2% / 3%	256.5 µl / 380.5 µl
3 – Dopaje Mn / Sb (MnBr ₂ & SbBr ₃)	2% / 3%	256.5 µl / 380.5 µl

Cada condición fue expuesta a iluminación solar y humedad constante, con el fin de evaluar la estabilidad de las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas a través del tiempo.

2.4. Caracterización de nanopartículas de CsPbBr₃.

Las técnicas de caracterización llevadas a cabo para el estudio de las nanopartículas de CsPbBr₃ se enuncian enseguida. Cabe resaltar que algunas de las propiedades fueron evaluadas a través de un periodo de tiempo, indicado en su respectiva subsección.

2.4.1. Espectroscopia UV-Vis

Se utilizó un espectrofotómetro Cary 5000 (figura 16) para medir el espectro UV-Vis de las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas. Éstas fueron dispersadas en hexano y contenidas en una celda espectroscópica de cuarzo de alta pureza para su estudio. El espectrofotómetro fue configurado en un rango de 230 nm a 800 nm y hexano fue utilizado

como línea base. Para esta prueba, las tres condiciones fueron estudiadas a 1 día después de ser sintetizadas, 20 días, 40 días, 60 días y 80 días.



Figura 16. Espectrofotómetro Cary 5000.

2.4.2. Fotoluminiscencia (PL)

Se manipuló un fluorímetro modelo Perkin-Elmer LS 55 (figura 17) para medir el espectro de fotoluminiscencia de las nanopartículas de CsPbBr₃.



Figura 17. Espectrofotómetro Perkin Elmer LS 55.

Al igual que la técnica anterior, se empleó una celda espectroscópica de cuarzo de alta pureza y hexano como medio de dispersión. El rango de medición se configuró de 450 nm a 800 nm y una longitud de onda de excitación de 360 nm fue incidida en las nanopartículas de CsPbBr₃. Así mismo, las rendijas de excitación y emisión del equipo fueron ajustadas a 15 nm y 4 nm, respectivamente. Para la medición del espectro de fotoluminiscencia, se evaluaron tiempos de 1 día, 20 días, 40 días, 60 días y 80 días, en las tres condiciones.

2.4.3. Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY).

El método indirecto fue seguido para la medición del PLQY de las nanopartículas de CsPbBr₃.⁵⁷⁻⁶² Como reactivo estándar se utilizó rodamina B. El proceso fue el siguiente: cinco dispersiones en hexano de nanopartículas de CsPbBr₃ (para cada condición) fueron elaboradas en concentración ascendente, con el fin de medir su absorbancia mediante espectroscopia UV-Vis y su espectro de fotoluminiscencia (PL). De manera simultánea, cinco soluciones (en etanol) de rodamina B en concentración ascendente fueron realizadas para medir su absorbancia y fotoluminiscencia con las mismas técnicas de caracterización mencionadas.

Las condiciones de estudio para las nanopartículas de CsPbBr₃ y rodamina B fueron iguales; es decir, en PL se incidió la misma longitud de onda de excitación (correspondiente a la longitud de onda de absorbancia principal medida en cada condición de nanopartículas de CsPbBr₃) en nanopartículas y rodamina B. Así mismo, las rendijas de excitación y emisión fueron ajustadas a 15 nm y 4 nm, respectivamente, para ambas muestras. Según lo indicado en la literatura,^{58, 61-62} el uso de la rodamina B disuelta en etanol como reactivo estándar permite emplear una longitud de onda de excitación de entre 259 nm a 542 nm, con un valor correspondiente de PLQY de 50%.

Los datos registrados por UV-Vis y PL fueron procesados como sigue: El valor de absorbancia de la banda principal de CsPbBr₃ fue tomado (en unidades arbitrarias); para la rodamina B, el valor de absorbancia en la misma longitud de onda fue igualmente registrado, para las cinco dispersiones de cada muestra. De manera similar, se calculó el área bajo la curva para el espectro de fotoluminiscencia de las nanopartículas de CsPbBr₃

y rodamina B, en las 5 dispersiones medidas para cada condición. Finalmente, se obtuvo un par de valores absorbancia y área bajo la curva de PL para cada dispersión medida; esto en los dos casos de nanopartículas de CsPbBr₃ (en sus tres condiciones) y rodamina B. Con estos datos, se construyó una gráfica de área bajo la curva de PL (en el eje y) contra absorbancia (en el eje x). El resultado fue una pendiente lineal (positiva conforme aumenta la concentración de cada dispersión) para las muestras de nanopartículas de CsPbBr₃ y rodamina B. Esta pendiente se ajusta con su origen en 0.

Para determinar el PLQY de cada condición, se utilizó una modificación de la ecuación (5), encontrada en distintos reportes respecto a este tema.⁵⁸⁻⁵⁹

$$\phi_x = \phi_s \left[\frac{m_x}{m_s} \right] \left[\frac{n_x}{n_s} \right]^2 \quad (20)$$

Donde m_x y m_s representan la pendiente de las gráficas construidas para las nanopartículas de CsPbBr₃ y de rodamina B, respectivamente, mencionadas en el párrafo anterior. Esta medición fue realizada en 1 día, 40 días y 60 días después de la síntesis de nanopartículas de CsPbBr₃. Para los demás parámetros, se presenta la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros constantes para utilizar en la ec. (20).^{58, 150-151}

Parámetro	Valor
n_x	1.37
n_s	1.36
ϕ_s	0.5

2.4.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

Se operó el microscopio electrónico de transmisión FEI Titan G² 80-300 (figura 18) para caracterizar a las nanopartículas de CsPbBr₃ (en sus tres condiciones) por las modalidades de campo claro (BF), alta resolución (HRTEM), difracción de electrones (SAED) y de

barrido-transmisión (HAADF-STEM). Para la introducción de la muestra, se dispersó el nanomaterial en hexano. Después, una gota de esta dispersión fue depositada en una rejilla de Cu/C, modelo *ultra-thin*.



Figura 18. Microscopio electrónico de transmisión modelo FEI Titan G² 80-300.

El tamaño de partícula fue calculado mediante el software *ImageJ*. Con la magnificación y la escala en cada fotografía, se llevó a cabo una calibración; posteriormente se midió la longitud más grande de las partículas sintetizadas.

Para el análisis SAED, las distancias interplanares se midieron con el software *ImageJ*, como se describió en el párrafo anterior. Después, estos valores se compararon con los datos correspondientes de las bases de datos JCPDS e ICSD. Las tarjetas de identificación utilizadas fueron las siguientes: PDF #84-0464 (CsPbBr₃ cúbico); PDF #74-2251, PDF #54-0752 e ICSD 97851 (CsPbBr₃ ortorrómbico); PDF #18-0364 (CsPbBr₃ monoclinico); PDF #73-2478 (Cs₄PbBr₆, romboédrico) y PDF #25-0211 (CsPb₂Br₅, tetragonal). Finalmente, el tamaño de partícula y el análisis SAED fueron estudiados a lo largo de los siguientes periodos: 1 día, 40 días y 80 días después de la síntesis.

2.4.5. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDXS).

En conjunto con TEM, se efectuó un análisis químico por espectroscopia dispersiva de energía de rayos-X (EDXS). Éste fue realizado en modalidad HAADF-STEM, a las nanopartículas de CsPbBr₃. El detector (marca EDAX), acoplado al TEM antes mostrado, recolectó los fotones emitidos por la muestra, al serles incididos los electrones del microscopio. Las señales fueron recopiladas e interpretadas por el software del microscopio. El resultado fue un reporte con los principales constituyentes detectados.

2.4.6. Difracción de rayos-X (XRD).

El difractómetro D2 Phaser (figura 19) fue empleado para determinar la estructura cristalina de las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas.



Figura 19. Difractómetro de rayos-X D2 Phaser.

Las tres condiciones fueron depositadas en película delgada, sobre un sustrato de vidrio común y bajo *drop-casting* (utilizando una dispersión en hexano). Este sustrato fue previamente lavado con agua y jabón, acetona y alcohol isopropílico (estos dos últimos solventes en ultrasonido, un tiempo de 15 min) con el fin de eliminar impurezas. La difracción de rayos-X fue llevada a cabo en tres tiempos: 1 día, 40 días y 80 días. Para la identificación de las señales de difracción, se utilizaron las mismas tarjetas JCPDS e ICSD mencionadas en la sección 2.4.4.

2.4.7. Fluorescencia de rayos-X (XRF).

Esta técnica de análisis químico fue llevada a cabo con un Fischerscope X-Ray Xan (figura 20).



Figura 20. Fischerscope X-Ray Xan, para la realización del análisis XRF.
Fischerscope X-Ray Xan por *Fischer*. Recuperado de [152].

La preparación de las muestras fue la siguiente: se depositaron las nanopartículas de CsPbBr_3 en sus tres condiciones en sólido y directamente sobre un sustrato de vidrio delgado. Las películas elaboradas fueron colocadas bajo el lente óptico del equipo. Mediante el software de este último, se enfocó un área representativa de cada una de las tres condiciones estudiadas. El análisis final consistió en un reporte generado por el software del equipo. En éste, se visualizaron los posibles elementos (en porcentaje) presentes en las nanopartículas de CsPbBr_3 .

2.4.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

El análisis químico mediante XPS fue realizado en las tres condiciones de nanopartículas de CsPbBr_3 . Se elaboraron películas delgadas de cada condición mediante *drop-casting*. En el equipo, mediante el lente óptico y el software, se enfocaron las regiones con mayor cantidad de muestra en cada película de cada condición. Éstas se indicaron como representativas, para visualizar los elementos presentes en ellas.

Las condiciones de obtención de datos fueron las siguientes: se realizó un análisis completo (*survey scan*) a las muestras analizadas con un *pass energy* de 200.0 eV. Así mismo, se estudió la presencia de los elementos Cs, Pb, Br, Mn, Sb, O y C mediante análisis de alta resolución. Estos espectros de alta resolución fueron obtenidos con un *pass energy* de 50.0 eV. Los datos fueron arrojados por el mismo equipo y luego trasladados y graficados hacia el software OriginPro^R. La metodología de procesamiento fue la siguiente: se calibraron los datos en base a la señal C 1s en 284.5 eV. Después, se sustrajo una línea base de cada análisis de alta resolución de cada elemento. Finalmente, se realizó una deconvolución de las señales en base a la literatura recopilada, identificando el tipo de interacción de cada elemento y su posible desplazamiento en energía de enlace.

2.4.9. Espectroscopia FTIR.

Esta técnica de caracterización fue realizada con un espectrofotómetro Interspec 200-X (figura 21). Las tres condiciones de estudio fueron preparadas en sólido y mezcladas con KBr, que sirvió como reactivo para generar una línea base. Estos dos sólidos fueron mezclados y prensados para generar una pastilla, que se analizó mediante el equipo, para las tres condiciones propuestas.



Figura 21. Espectrofotómetro Interspec 200-X.

2.5. Elaboración del dispositivo LED.

Un dispositivo LED fue construido con las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas. Basado en la literatura disponible,^{100-101, 144-147} el LED consistió en un arreglo en capas de diferentes materiales, análogo a los nuevos dispositivos QLED y OLED. La estructura consistió en (figura 22): Vidrio/ITO/PEDOT:PSS/PVK/NPs CsPbBr₃/NPs ZnO/Al.

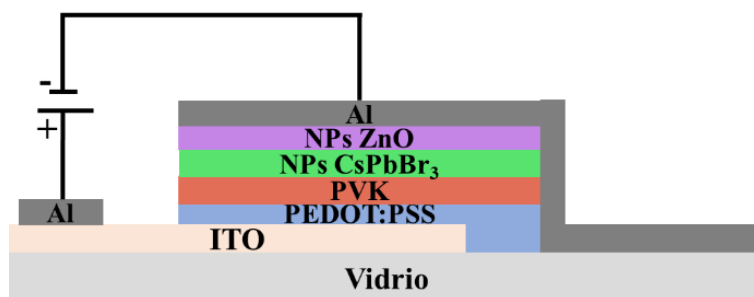


Figura 22. Esquema de LED fabricado con NPs de CsPbBr₃ (no a escala).

2.5.1. Proceso de fabricación.

El procedimiento de elaboración consistió en lo siguiente. Primero, los sustratos de vidrio recubiertos con ITO fueron cortados en piezas de 4.8 cm × 4.8 cm. Luego, se cubrieron 1.5 cm del sustrato desde su contorno con cinta, con el objetivo de cubrir el área activa y dejar una región de 1.8 cm con ITO al descubierto en el centro de la pieza. Esta región fue decapada mediante la reacción entre Zn y HCl y su interacción con el ITO, dejándola libre de este último. Después, estos sustratos fueron enjuagados con agua desionizada.

Como siguiente paso, las piezas de ITO decapado fueron cortadas en piezas de 2.4 cm × 2.4 cm. Éstas fueron lavadas como sigue: se tallaron ligeramente con agua y jabón, se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con aire a presión. Después, en una solución de HellmanexTM III y agua desionizada se depositaron los sustratos y fueron

llevados a un baño en ultrasonido (figura 23) por un tiempo de 15 min; al finalizar, se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con aire a presión.



Figura 23. Limpiador con ultrasonido modelo Branson 1800 para el lavado de sustratos.

Como siguiente lavado, estos sustratos se introdujeron en alcohol isopropílico y bajo acción de ultrasonido por 15 min. Al terminar, se enjuagaron con agua desionizada y se secaron bajo aire a presión. Finalmente, se introdujeron los sustratos lavados en una máquina de UV-ozono. El área activa fue puesta contra la fuente de ozono, de tal forma que los sustratos quedaron completamente limpios.

La deposición de capas fue realizada dentro de una caja de guantes, por *spin-coating* (figura 24). Se enuncian a continuación los materiales utilizados y sus parámetros:

- PEDOT:PSS (CTH): Fue depositado mediante *spin-coating* dinámico a 5000 rpm por un tiempo de 60 s. Luego de su deposición, se le dio un tratamiento térmico a 150 °C por 20 min. La solución de PEDOT:PSS fue previamente filtrada para evitar aglomerados.
- PVK (CTH): Se elaboró una dispersión de PVK en clorobenceno con una concentración de 6 mg/ml. El material fue depositado mediante *spin-coating*

dinámico a 3000 rpm por 60 s. Se le aplicó un tratamiento térmico de 150 °C por 20 min después de ser depositado en capa.



Figura 24. Spin Coater modelo Ossila. Se depositaron las CTH, CE y CTE.

- NPs de CsPbBr_3 (CE): Se preparó una dispersión en hexano de este material, con una concentración de 10 mg/ml. Se depositó por *spin-coating* dinámico a 2000 rpm por 60 s. Enseguida, se realizó un tratamiento térmico a 70 °C por 20 min. Para eliminar completamente el hexano, se guardaron en vacío por 2 h.
- NPs de ZnO (CTE): Se dispersó este material en acetonitrilo a 10 mg/ml. Esta capa fue depositada mediante *spin-coating* dinámico a 2000 rpm por 60 s. Finalmente, se le dio un tratamiento térmico a 100 °C por 20 min. Para eliminar completamente el acetonitrilo, se guardaron en vacío por 2 h.
- Al (cátodo): La deposición del cátodo de aluminio fue efectuada mediante deposición física de vapor (PVD, *Physical vapor deposition*). El equipo se muestra en la figura 25a y 25b. Primero, *pellets* de Al fueron colocados en una resistencia de W. La cámara fue evacuada por 15 min, alcanzando una presión de 9×10^{-7} mBar, aproximadamente. El cátodo de Al fue programado con un espesor de 100 nm. Para la realización del patrón de electrodos, se utilizó una máscara (figura 25c) en

conjunto con el proceso PVD. La disposición de la capa de Al se muestra en la figura 20d.

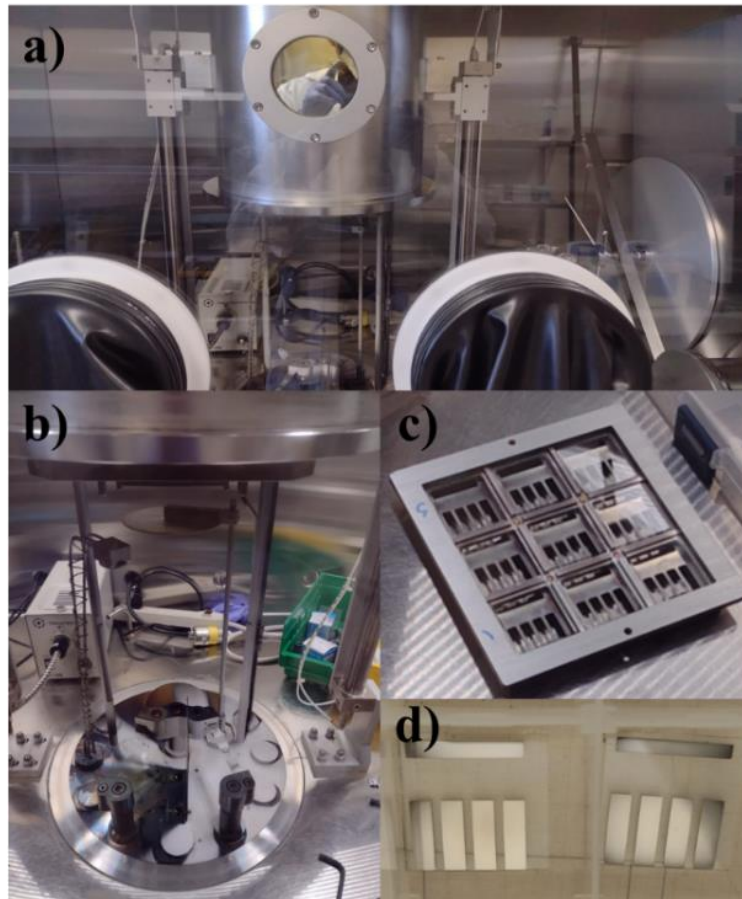


Figura 25. Proceso PVD para la elaboración del dispositivo LED: a) vista de equipo PVD; b) vista de equipo PVD y resistencia; c) máscara de patrón de deposición del cátodo; d) apariencia final de cátodo en sustratos de vidrio.

Una vez terminada la deposición de capas, el dispositivo LED fue manipulado para su estudio y caracterización.

2.5.2. Caracterización del LED.

La curva I-V del dispositivo LED fue determinada con el uso de un Keithley modelo 6487 (figura 26) y el software MATLAB^R. El diodo fue conectado en polarización directa. El espectro de electroluminiscencia del diodo fue obtenido mediante un arreglo entre una

fuente de voltaje LG modelo GP-4303D (figura 27a) y un espectrómetro StellarNet (figura 27b).



Figura 26. Keithley modelo 6487

El LED fue asegurado en una base con electrodos, conectado en polarización directa. Una sonda conectada al espectrómetro fue ajustada arriba del área activa del LED (figura 27c) con el fin de obtener la intensidad de electroluminiscencia.

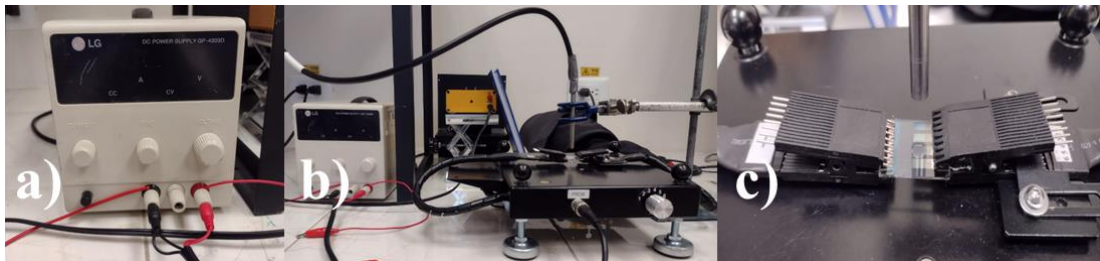


Figura 27. Arreglo de caracterización para espectro de electroluminiscencia: a) Fuente de voltaje LG modelo GP-4303D; b) arreglo de fuente de voltaje y espectrómetro; c) vista a base de conexión para LED.

Una vez expuestos los materiales y métodos utilizados para este proyecto, se procede con la exposición y discusión de los resultados obtenidos.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización óptica.

3.1.1. Caracterización por espectroscopia UV-Vis y PL.

Se analizaron las propiedades ópticas de las nanopartículas de CsPbBr₃ en función del tiempo (figura 28). Consecuentemente, se registraron en la tabla 4 los valores puntuales de λ_{abs} , λ_{em} y FWHM obtenidos de la figura 28.

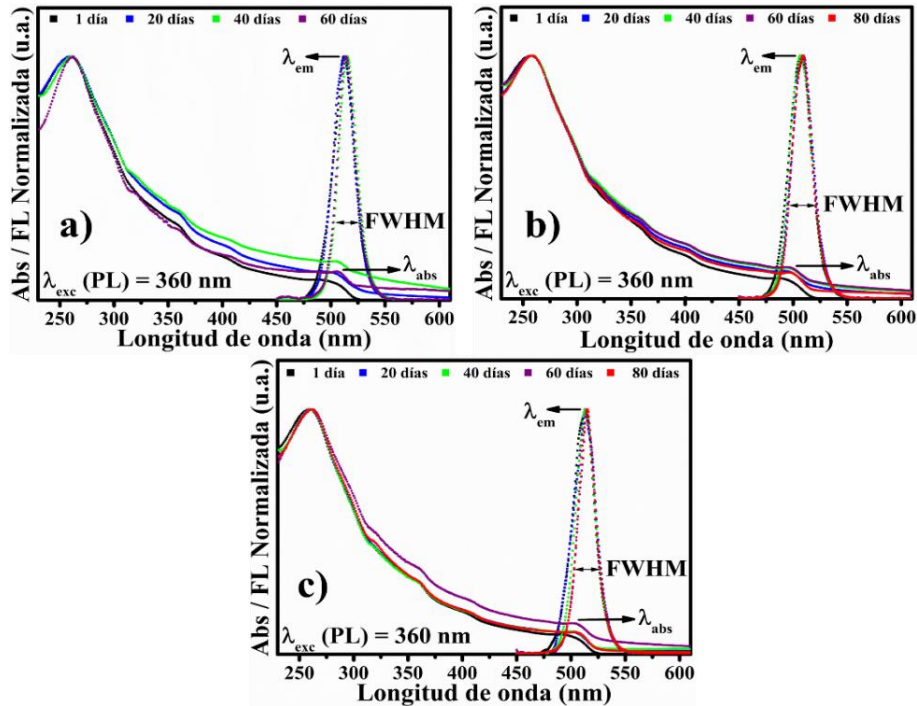


Figura 28. Espectros UV-Vis y PL de nanopartículas de CsPbBr₃: a) condición 1; b) condición 2; c) condición 3. λ_{abs} = longitud de onda de absorbancia principal. λ_{em} = longitud de onda de emisión de fotoluminiscencia. FWHM = ancho de campana a la mitad en PL.

Las propiedades ópticas en el día 1 de las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas (figura 28 y tabla 4) mostraron valores coincidentes con la literatura:^{31, 87, 108} para las tres condiciones $\lambda_{\text{abs}} = 487 - 489$ nm (tabla 4).

Tabla 4. Propiedades ópticas de las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas.

Días	Condición 1			Condición 2			Condición 3		
	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	FWHM (nm)	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	FWHM (nm)	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	FWHM (nm)
1	489	512	23	487	507.5	24	488	513.5	23
40	503	515.5	20	494	506.5	24	502	513.5	20
60	505	514	19	493	509.5	22	502	514.5	18
80	- ^a	- ^a	- ^a	496	509	22	503	515	18

^a Fue imposible identificar debido a que la muestra no dispersó en hexano, en este periodo de tiempo.

En las condiciones 1 y 3 en el día 1, $\lambda_{\text{em}} = 512$ nm y $\lambda_{\text{em}} = 513.5$ nm de PL, respectivamente, correspondientes a nanopartículas de CsPbBr₃ con propiedades habituales (tabla 4).^{31, 87, 108} Por otro lado, la condición 2 en el día 1 destacó por un efecto hipsocrómico en PL, con $\lambda_{\text{em}} = 507.5$ nm (tabla 4). El desplazamiento hacia el azul en λ_{em} de PL ha sido reportado en estudios de nanopartículas de CsPbBr₃ con efectos de confinamiento cuántico^{31, 87, 106} o por la presencia de iones Cl⁻ en su estructura cristalina.^{31, 87, 153}

Con respecto a los tiempos de prueba establecidos, la λ_{abs} y λ_{em} de las tres condiciones de nanopartículas de CsPbBr₃ sufrieron un desplazamiento batocrómico (tabla 4). Este tipo de desplazamiento fue mayor para λ_{abs} : de periodo inicial a periodo final (tabla 4), la λ_{abs} de la condición 1 cambió 16 nm, 9 nm para la condición 2 y 15 nm para la condición 3. En el caso de λ_{em} de PL con respecto al tiempo (tabla 4), de periodo inicial a periodo final,

se calculó un desplazamiento hacia el rojo de 2 nm en las tres condiciones. Así mismo, los valores de FWHM de las tres condiciones disminuyeron con el tiempo (tabla 4). No obstante, los FWHM calculados se encontraron en el rango habitual de las nanopartículas de CsPbBr₃ (~20 nm).^{31, 87, 108} Cabe notar que la medición a 80 días de las propiedades ópticas de la condición 1 fue imposible debido a la dificultad para dispersar esta última en hexano (se realiza una discusión más detallada en la sección 3.2.2).

Después, los valores de E_g óptico de las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas fueron calculados mediante gráficas de Tauc (tabla 5). Estos E_g ópticos coincidieron con la literatura recopilada.^{108, 154-155} Para nanopartículas de CsPbBr₃ se han medido valores de $E_g \approx 2.37$ eV.^{131, 154-155, 198}

Tabla 5. Valores de E_g óptico obtenidos mediante gráficas Tauc.

	Condición 1	Condición 2	Condición 3
Días	E_g (eV)	E_g (eV)	E_g (eV)
1	2.39	2.42	2.39
40	2.31	2.35	2.36
60	2.28	2.34	2.31
80	-	2.36	2.34

^a Fue imposible identificar debido a que la muestra no dispersó en hexano, en este periodo de tiempo.

3.1.2. Método indirecto para medición de PLQY.

De igual modo, el valor de PLQY a través del tiempo fue calculado con el método indirecto para las tres condiciones de nanopartículas de CsPbBr₃ (tabla 6). Durante los 60 días de estudio, el PLQY de las condiciones 1 y 2 decreció (tabla 6): pasó de 60% hasta 40% para la condición 1 y de 69% hasta 41% para la condición 2. En cambio, el PLQY

de la condición 3 (tabla 6) se mantuvo constante a lo largo de los mismos 60 días de seguimiento con un valor de 54%-56%.

Tabla 6. Cálculo de PLQY a través del tiempo, para las nanopartículas de CsPbBr₃.

	Condición 1	Condición 2	Condición 3
Días	Φ_x (%)	Φ_x (%)	Φ_x (%)
1	60	69	54
40	36	31	56
60	40	41	54

El PLQY constante (figura 29) de la condición 3 sugiere una mejora en las nanopartículas de CsPbBr₃. Conforme a la literatura consultada,^{33, 134, 136} el sustento de la luminiscencia por 120 días con dopaje de iones Mn²⁺ y el PLQY más estable con dopaje de iones Sb³⁺ coinciden con el efecto de PLQY calculado en la condición 3 del proyecto.

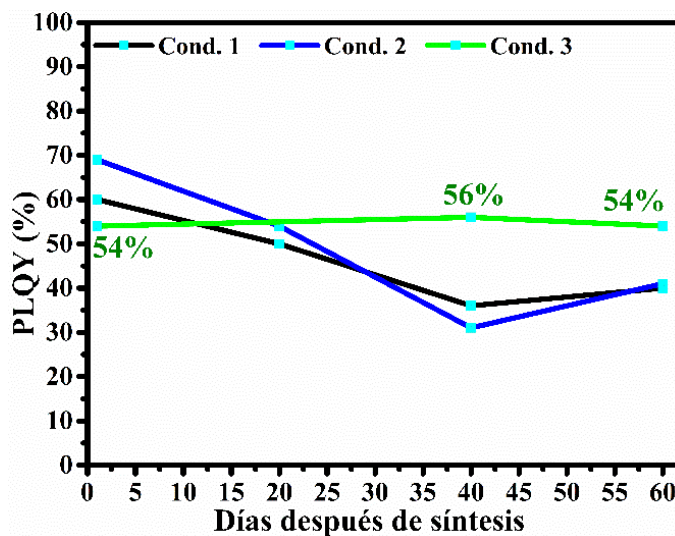


Figura 29. PLQY a través del tiempo de las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas.

Es preciso enfatizar que el dopaje en nanopartículas de CsPbBr₃ por iones trivalentes efectuado por S. Jung et al.¹³⁶ logró un PLQY que disminuyó gradualmente durante los

60 días de prueba. En comparación con este proyecto, el PLQY de la condición 3 fue constante en los 60 días de estudio.

3.1.3. Caracterización por espectroscopia FTIR.

Acto seguido, las tres condiciones de nanopartículas de CsPbBr₃ fueron analizadas por espectroscopia FTIR (figura 30). Las señales por FTIR de los grupos químicos relacionados a las nanopartículas de CsPbBr₃ se muestran en la tabla 7.¹⁵⁶⁻¹⁶⁸

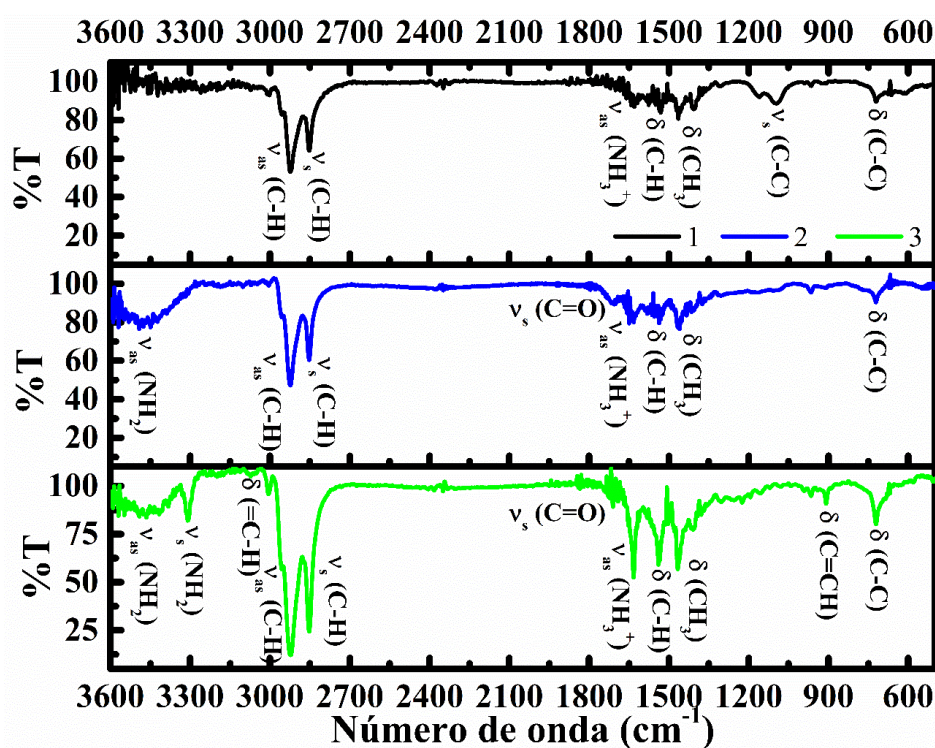


Figura 30. Espectro FTIR para tres condiciones de nanopartículas de CsPbBr₃. En la leyenda: 1 – Cond. 1; 2 – Cond. 2; 3 – Cond. 3. Medición corresponde al tiempo de 1 día.

Primero, se detectó la banda¹⁵⁶⁻¹⁵⁷ de 909 cm⁻¹ en la condición 3 con 90 %T (figura 30) indicando un leve remanente de ODE en las nanopartículas de esta condición. De igual forma, se identificaron señales de los grupos químicos de OAm^{158, 167} en los espectros de FTIR de cada condición (figura 30); también, algunas de estas bandas se desplazaron en su número de onda con respecto a su posición original (tabla 7): en la condición 1

(figura 30) se hallaron en 721 cm^{-1} , 1465 cm^{-1} , 1631 cm^{-1} , 2853 cm^{-1} y 2924 cm^{-1} . En la condición 2 (figura 30) aparecieron en 722 cm^{-1} , 1467 cm^{-1} , 1632 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} y 3491 cm^{-1} ; para la condición 3 (figura 30) se determinaron en 722 cm^{-1} , 1467 cm^{-1} , 1633 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} , 3006 cm^{-1} , 3309 cm^{-1} y 3491 cm^{-1} .

Tabla 7. Asignación de señales FTIR a nanopartículas de CsPbBr₃.

Número de onda (cm^{-1})	Grupo químico	Compuesto asociado
722	$\delta(\text{C-C})$	OAm
909	$\delta(\text{C=CH})$	ODE
1097	$\nu_s(\text{C-C})$	CsOI / PbOI
1465	$\delta(\text{CH}_3)$	OAm
1540	$\delta(\text{C-H})$	OA
1635	$\nu_{as}(\text{NH}_3^+)$	OAm
1710	$\nu_s(\text{C=O})$	OA
2854	$\nu_s(\text{C-H})$	OAm
2922	$\nu_{as}(\text{C-H})$	OAm
3006	$\delta(=\text{C-H})$	OAm
3300	$\nu_s(\text{NH}_2)$	OAm
3490	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	OAm

Modos de vibración: δ = flexión; ν_s = estiramiento simétrico; ν_{as} = estiramiento asimétrico
PbOI = oleato de plomo

Similarmente, los grupos químicos de OA y CsOI/PbOI fueron identificados en los tres espectros de FTIR de las tres condiciones (tabla 7):¹⁵⁹⁻¹⁶⁰ 1096 cm^{-1} para la condición 1 (figura 30); 1537 cm^{-1} y 1706 cm^{-1} en la condición 2 (figura 30); 1540 cm^{-1} y 1711 cm^{-1} en la condición 3 (figura 30). Este desplazamiento de bandas en los espectros de FTIR es

consecuencia de la redistribución de orbitales atómicos o por cambios en la simetría de los grupos químicos presentes en el material.^{159, 160} Es decir, hay una interacción entre las nanopartículas de CsPbBr₃ y los grupos químicos señalados en la tabla 7. El resultado es el cambio en el número de onda correspondiente. En este caso, las nanopartículas de CsPbBr₃ interactúan con la OAm en la forma de complejos Br⁻-OAm⁺.^{87, 162, 164, 166} Estos complejos se enlazan y surgen de los octaedros [PbBr₆]⁴⁻ de la celda unidad tipo perovskita de las nanopartículas de CsPbBr₃^{87, 159} y recubren estéricamente su superficie.^{31, 87, 162} Similarmente, la región de 1500 cm⁻¹-1750 cm⁻¹ en el espectro de FTIR de las nanopartículas de CsPbBr₃ cuenta con bandas relacionadas a los compuestos CsOI, PbOI y OA (tabla 7).^{159, 166} Para esto, existen complejos químicos de tipo 2OA⁺-Pb²⁺, OA⁺-Cs⁺ y OA⁻-OAm⁺ provenientes de la síntesis de las nanopartículas de CsPbBr₃.^{87, 159, 163-164} Contrariamente, las bandas sin desplazamiento en los espectros de FTIR de las nanopartículas de CsPbBr₃ se atribuyen a restos de los precursores en dispersión con cada muestra.¹⁶³⁻¹⁶⁴

Para la condición 1 (figura 30), la banda en 1096 cm⁻¹ parece indicar un remanente de PbOI. Por otra parte, las bandas desplazadas de OAm sugieren la presencia de los complejos Br⁻-OAm⁺, haciendo referencia a la interacción entre grupos químicos previamente descrita.^{164, 166-167} De igual manera, se propone la presencia de complejos OA⁻-OAm⁺ y Br⁻-OAm⁺ en la condición 2 (en base a las bandas desplazadas de OAm y OA en su espectro de FTIR).¹⁶⁷ En cuanto a la condición 3, su espectro de FTIR también advierte la existencia de complejos OA⁻-OAm⁺ y Br⁻-OAm⁺ recubriendo a la superficie de las nanopartículas.^{163-164, 167} Particularmente, se detectaron las bandas de 3309 cm⁻¹ y 3491 cm⁻¹ en la condición 3, pertenecientes a vibraciones $\nu_s(\text{NH}_2)$ y $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ (tabla 7).

El (-NH₂) es el principal grupo funcional en la OAm y se enlaza al Br⁻ por medio de su interacción en el octaedro [PbBr₆]⁴⁻ de las nanopartículas de CsPbBr₃.^{87, 159-160, 162} Asimismo, la banda en 1632 cm⁻¹ de la condición 2 implica la existencia de un grupo NH₃⁺ en la muestra (relacionado a la protonación de OAm para formar OA⁻-OAm⁺); igualmente, se identificó la banda de 3491 cm⁻¹ previamente mencionada en esta condición.^{161, 167} El reconocimiento de estos grupos químicos en los espectros de FTIR (figura 30) deja entrever a los complejos Br⁻-OAm⁺ y OA⁻-OAm⁺ como estabilizadores de la superficie de las nanopartículas de CsPbBr₃.

Finalmente, el %T de las bandas en 2854 cm⁻¹ y 2922 cm⁻¹, comparado con otras señales de otros grupos químicos en los espectros de FTIR recopilados (figura 30), lleva a intuir un desbalance entre OAm y OA en las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas. Con base en la literatura consultada,^{129-131, 165} un exceso de OAm en el sistema de nanopartículas de CsPbBr₃ induce una transformación de fase en Cs₄PbBr₆. El mecanismo propuesto¹²⁹⁻¹³¹ es la desvinculación del octaedro [PbBr₆]⁴⁻ de la celda unidad del CsPbBr₃ mediante la formación y desorción de complejos químicos de tipo [PbBr₆]⁴⁻-OAm. No se propone la presencia de Cs₄PbBr₆ hasta este punto, en base a las propiedades ópticas obtenidas para el día 1 (figura 28); sin embargo, el equilibrio fisicoquímico establecido por el exceso de OAm podría facilitar la formación de los complejos de tipo OA⁻-OAm⁺, en adición a los complejos de tipo Br⁻-OAm⁺ enlazados a las nanopartículas de CsPbBr₃ en sus tres condiciones.^{129-131, 164, 167} Es decir, se propone la presencia de complejos químicos OA⁻-OAm⁺ y Br⁻-OAm⁺, este último enlazado mediante el octaedro [PbBr₆]⁴⁻ a la celda unidad de CsPbBr₃ en las tres condiciones analizadas.^{87, 159, 164}

3.2. Caracterización morfológica y estructural.

3.2.1. Caracterización por TEM BF y HAADF-STEM

Las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas fueron visualizadas mediante TEM, a través de tres periodos de tiempo (figura 31). Como resultado de la síntesis, se obtuvieron los nanocristales cúbicos característicos de las nanopartículas de CsPbBr₃ (figura 31).^{31, 87}

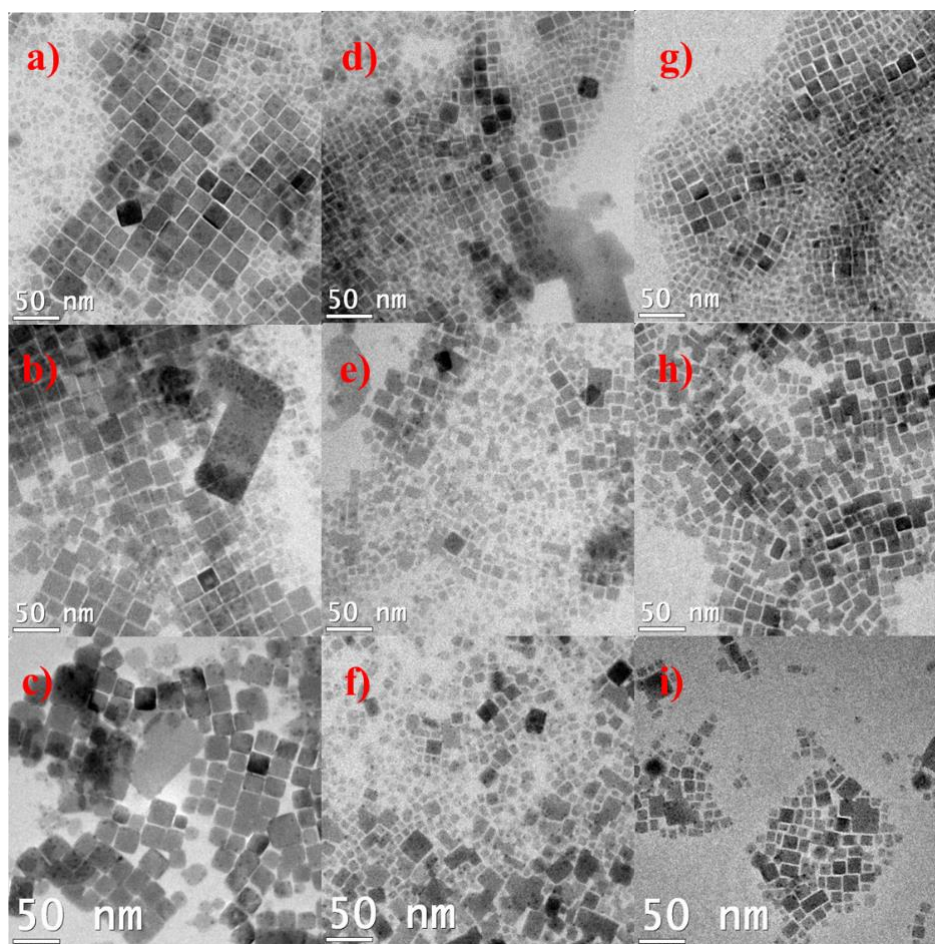


Figura 31. TEM BF (56 kX) para nanopartículas de CsPbBr₃. Cond. 1: a) 1 día; b) 40 días; c) 80 días. Cond. 2: d) 1 día; e) 40 días; f) 80 días. Cond. 3: g) 1 día; h) 40 días; i) 80 días.

Adicionalmente, se tomaron imágenes en modalidad HAADF-STEM a las tres condiciones de nanopartículas de CsPbBr₃ (figura 32). La morfología de las nanopartículas de CsPbBr₃ se observó con mayor nitidez; en las tres condiciones se

vislumbraron los nanocristales característicos para este compuesto (figura 32).³¹ Así mismo, se distinguieron algunas nanopartículas más pequeñas, de forma irregular y cuasi-esférica (encerradas en un círculo rojo en las figuras 32a-c).

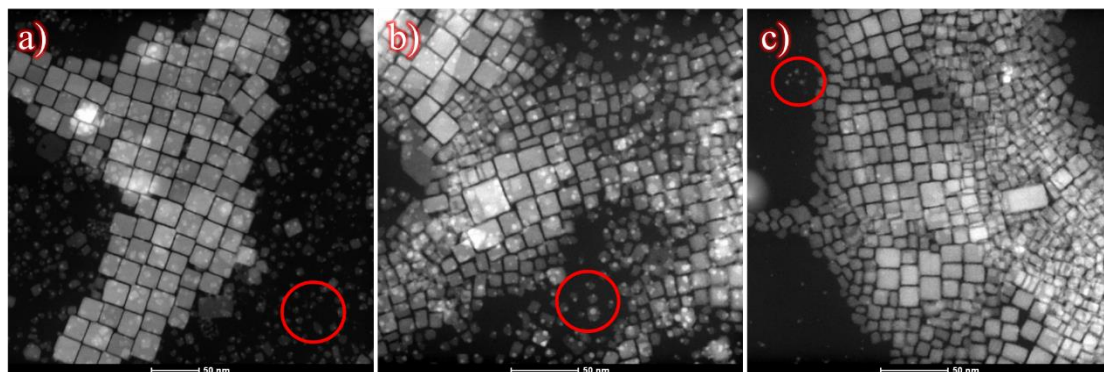


Figura 32. Imágenes HAADF-STEM de las nanopartículas de CsPbBr₃: a) condición 1; b) condición 2; c) condición 3. En los círculos rojos: partículas pequeñas y cuasi-esféricas.

Entre estos nanocristales, también se percibieron algunas partículas brillantes por el contraste de HAADF-STEM (figura 33a). De manera interesante, estas partículas brillantes (figura 33a) parecen coincidir con las partículas de tonalidad oscura percibidas en las anteriores imágenes tomadas mediante TEM BF (figura 33b).

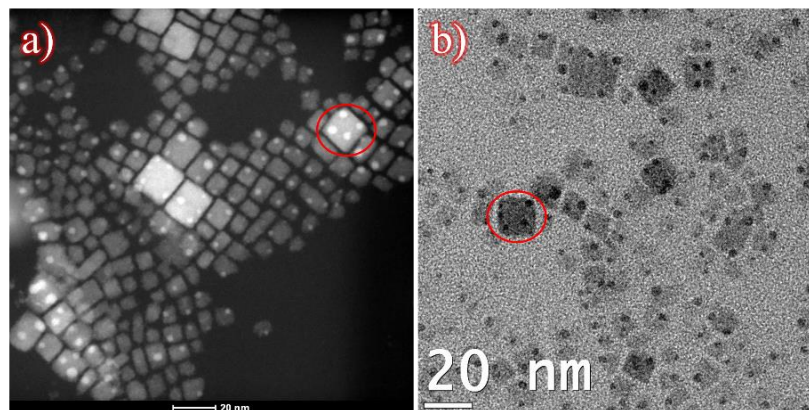


Figura 33. Partículas de Pb⁰/PbBr₂ en superficie de nanocristales de CsPbBr₃: a) modalidad HAADF-STEM; b) modalidad TEM BF. Se encierran algunas de ellas en un círculo rojo.

Conforme anteriores estudios,¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ la descomposición de algunas nanopartículas de CsPbBr₃ resulta en la precipitación de partículas “oscuras” (vistas en esta tonalidad bajo

TEM BF) en la superficie de los nanocristales de este mismo compuesto. Uddin et al.¹⁶⁸ y Dave et al.¹⁷⁰ reportan la composición de estas partículas como Pb⁰ mientras que Li F. et al.¹⁷⁰ sugiere una composición de PbBr₂ que luego pasa a ser Pb⁰. Aun así, los estudios concuerdan en que estas partículas son generadas debido a la descomposición de las nanopartículas de CsPbBr₃ por aspectos como: la irradiación de electrones mediante microscopía electrónica, factores externos como la iluminación incidente o la humedad del ambiente. Así mismo, Li F. et al.¹⁷⁰ atribuye su presencia a PbBr₂ residual de la síntesis de las nanopartículas de CsPbBr₃; relacionado a esto último, también se ha establecido una relación entre estas partículas brillantes y sitios de nucleación Pb⁰ de nanopartículas de CsPbBr₃.¹²¹

3.2.2. Medición de tamaño de partícula.

En base a las imágenes recopiladas por TEM (figura 31), se calculó el tamaño de partícula de cada condición en los tres periodos de tiempo de estudio (figura 34). Estos resultados se recopilan en la tabla 8.

Tabla 8. Medición de tamaño de partícula por condición y a través del tiempo.

	Condición 1	Condición 2	Condición 3
Días	TP ± σ (nm)	TP ± σ (nm)	TP ± σ (nm)
1	8.5 ± 2.8	10 ± 3.5	9.1 ± 2.1
40	21 ± 5.2	12 ± 4.3	12 ± 3.7
80	22 ± 4.3	12 ± 4.5	11 ± 3.1

TP: Tamaño de partícula; σ: desviación estándar

Para el tiempo de 1 día, el tamaño de partícula para la condición 1 fue 8.5±2.8 nm, siendo el más pequeño de los tres casos (figura 34a). Se calculó un tamaño de partícula de

10±3.5 nm para la condición 2 (figura 34d) y un tamaño de partícula de 9.1±2.1 nm para la condición 3 (figura 34g). Estos tres tamaños de partícula son menores a 100 nm confirmando la síntesis del compuesto en su forma nanométrica.³¹

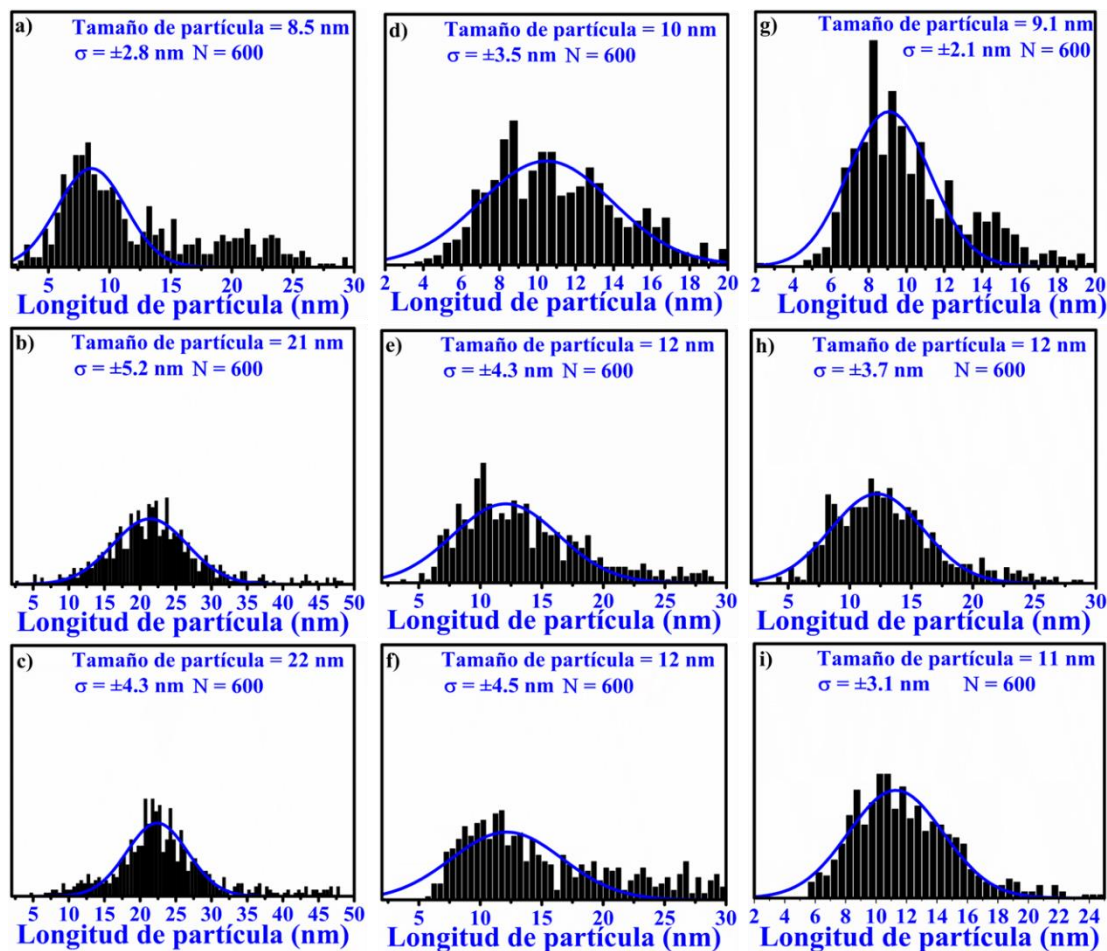


Figura 34. Distribución de tamaño de partícula para nanopartículas de CsPbBr₃. Cond. 1: a) 1 día; b) 40 días; c) 80 días. Cond. 2: d) 1 día; e) 40 días; f) 80 días. Cond. 3: g) 1 día; h) 40 días; i) 80 días. Eje y: Cuentas en u.a. Todas las gráficas están en la misma escala y.

Las condiciones 1 y 3 coincidieron en tamaño de partícula (figuras 34a y 34g), morfología (figuras 31a y 31 g) y propiedades ópticas (figura 28a, 28c y tabla 4) con las características habituales de las nanopartículas de CsPbBr₃ presentadas en la literatura.^{31, 87, 108} La condición 2 contó con un tamaño de partícula y morfología similares a las otras dos condiciones (figura 31d y 34d); por lo tanto, el efecto hipsocrómico de sus propiedades

ópticas (figura 28b, tabla 4-5) no pareció provenir de confinamiento cuántico.¹⁰⁶ Desde otro punto de vista, la composición de los precursores dopantes utilizados en la síntesis de esta condición (MnBr_2 y SbCl_3) sugiere la introducción de iones Cl^- en la estructura cristalina de estas nanopartículas de CsPbBr_3 .^{31, 87, 153} El dopaje en el sitio **X** por iones Cl^- produce un desplazamiento en la λ_{abs} y λ_{em} hacia el azul. No obstante, esto no será confirmado hasta la realización de un análisis químico (más adelante en este proyecto).

Siguiendo con el análisis de tamaño de partícula, éste incrementó en las tres condiciones conforme al tiempo transcurrido (figura 34): para el periodo de 40 días se calcularon tamaños de 21 ± 5.2 nm en la condición 1 (figura 34b), 12 ± 4.3 nm en la condición 2 (figura 34e) y 12 ± 3.7 nm para la condición 3 (figura 34h). Para el periodo de 80 días, el tamaño de partícula de la condición 1 fue 22 ± 4.3 nm (figura 34c); los tamaños de partícula para la condición 2 y 3 se calcularon en 12 ± 4.5 nm (figura 34f) y 11 ± 3.1 nm (figura 34i), respectivamente. Estas dos últimas condiciones mantuvieron un tamaño de partícula más uniforme y pequeño comparados con la condición 1, desde el periodo de 40 días hasta los 80 días solo con cambios en su desviación estándar.

El incremento en el tamaño de partícula de las nanopartículas de CsPbBr_3 (figura 34) parece relacionarse al efecto batocrómico registrado por espectroscopia UV-Vis (tabla 4). La fotodegradación¹⁷¹ en las nanopartículas de CsPbBr_3 consiste en la generación de portadores de carga por la incidencia de luz de distintas longitudes de onda en el nanomaterial. La movilidad de estos portadores de carga hacia los agentes protectores de las nanopartículas de CsPbBr_3 produce un cambio en su equilibrio fisicoquímico; entonces, una desorción de los agentes protectores ocurre desde ciertos espacios atómicos, generando sitios trampa y produciendo aglomerados entre partículas. Así mismo, la

presencia de oxígeno en el ambiente puede llevar a efectos de degradación similares a los antes descritos.¹⁷¹ Mediante TEM BF, se encontraron aglomerados de partículas de CsPbBr₃ dispersos en las muestras analizadas de las tres condiciones (figura 35). Los estados trampa y efectos de reabsorción podrían ser la causa del corrimiento hacia el rojo detectados en los valores de λ_{em} y λ_{abs} (figura 28, tabla 4).^{171, 196}

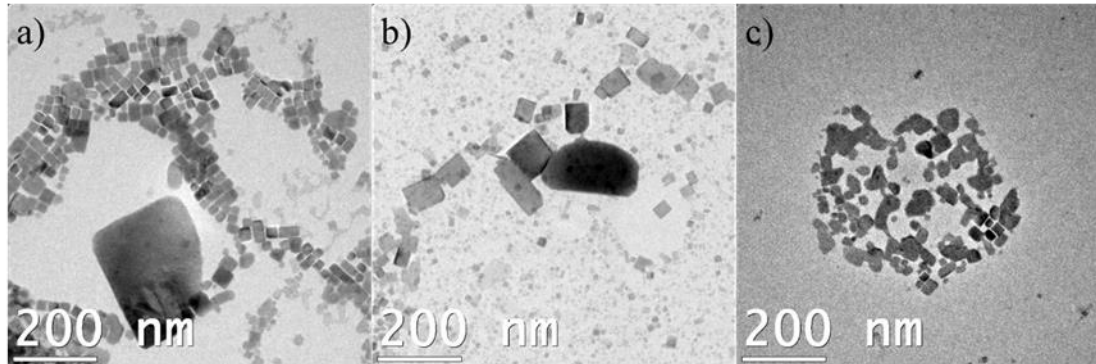


Figura 35. Imágenes TEM BF (21 kX, 80 días) mostrando aglomerados en las muestras analizadas de nanopartículas de CsPbBr₃: a) condición 1; b) condición 2; c) condición 3.

Estos resultados dan una idea sobre los valores de los E_g ópticos medidos para las nanopartículas de CsPbBr₃ (tabla 5). Primero, J. Butkus et al.²⁰⁰ relaciona un tamaño de partícula del CsPbBr₃ de más de 16 nm a propiedades electrónicas del mismo compuesto en bulto. Específicamente, establece a través de simulación un $E_g = 2.3$ eV para este compuesto, indicando que no existen efectos de confinamiento cuántico para este tamaño de partícula mencionado. Similarmente, el E_g óptico para CsPbBr₃ en bulto ha sido reportado en alrededor de 2.25 eV.¹⁹⁷⁻¹⁹⁹ Este valor experimental es similar al E_g óptico de 2.28 eV calculado en la condición 1 en 60 días (tabla 5). De manera interesante, las condiciones 2 y 3 (en todo el periodo de tiempo estudiado) registraron valores ligeramente más altos de E_g óptico en comparación con la condición 1 (tabla 5). Como se había mencionado, no se propone un efecto de confinamiento cuántico en base a los tamaños de

partícula obtenidos (figura 34d-i);²⁰⁰ aunque es preciso recordar que los tamaños de partícula de las condiciones 2 y 3 en los tiempos de 40 y 80 días fueron menores (34e-i) a los de la condición 1 (figura 34b-c), indicando una mayor distribución nanométrica acorde a nanopartículas de CsPbBr₃ habituales.

Las nanopartículas de CsPbBr₃ se caracterizan por ser altamente tolerantes a estados trampa en su estructura electrónica.^{190, 196} Esto surge por la presencia de terminaciones atómicas favorables en la estructura cristalina de las nanopartículas de CsPbBr₃: terminaciones de tipo Cs⁺-Br⁻ e interacciones Pb²⁺-Br⁻ dentro del octaedro [PbBr₆]⁴⁻ que auto pasivan a la estructura.^{190, 196} Por consiguiente, estados trampa dentro de la **E_g** de las nanopartículas de CsPbBr₃ son poco comunes; solo hay estados trampa cercanos a las bandas de valencia y de conducción del CsPbBr₃, que no parecen tener un impacto mayor en las propiedades electrónicas en su forma nanométrica.^{190, 196} Los reportes experimentales calculan un **E_g** óptico para las nanopartículas de CsPbBr₃ en 2.37 eV^{131, 154-155, 198} similar a lo obtenido para las condiciones 2 y 3.

En resumen, la contribución de las partículas de CsPbBr₃ de las condiciones 2 y 3 al **E_g** óptico medido parece provenir en mayor forma de nanopartículas de CsPbBr₃ habituales o con menor cantidad de defectos. En contraste, el **E_g** calculado para la condición 1 a 60 días parece estar relacionado a una estructura electrónica del CsPbBr₃ con más defectos, por ejemplo, su mayor tamaño de partícula y los aglomerados presentes en la muestra; esta aglomeración de partículas podría indicar la pérdida de las terminaciones favorables de la celda unidad de CsPbBr₃ antes descritas. Relacionado a esto, I. du Fossé et al.¹⁹⁶ atribuye la aparición de estados trampa a átomos de Br⁻ no enlazados o alrededor de otros defectos atómicos como vacancias. Así, el **E_g** óptico en la condición 1 a los 60 días podría

estar relacionado a una mayor contribución de aglomerados a la medición del E_g óptico mediante las gráficas de Tauc (tabla 5);²⁰² es decir, la medición del E_g óptico para las nanopartículas de $CsPbBr_3$ se ve influenciada de mayor forma por aglomerados y defectos, conforme pasa el tiempo de estudio. El resultado es un E_g óptico aparentemente menor (caso de la condición 1, a 60 días), aunque esto es consecuencia de estados trampa en el material, que distorsionan ligeramente el valor de E_g óptico medido por las gráficas de Tauc.²⁰²

También cabe destacar la relación entre la presencia de aglomerados en la condición 1 y su mayor tamaño de partícula (figura 34c y 35a): esta condición no dispersó en hexano a los 80 días, probablemente por la presencia de partículas aglomeradas por efectos de fotodegradación,¹⁷¹ como sugiere la tendencia de sus propiedades ópticas (figura 28, tabla 4-5) y las condiciones ambientales a las que se dejaron las tres condiciones (constante incidencia de luz solar y humedad). En base a esto, la condición 1 parece haber sufrido mayor degradación, teniendo un tamaño de partícula de 22 nm a los 80 días (figura 34c), más grande con respecto a las condiciones 2 y 3, ambas en un tamaño de alrededor de 12 nm (figuras 34f, i).

3.2.3. Caracterización por HRTEM

Después de esto, se capturaron imágenes en modalidad HRTEM de las tres condiciones de nanopartículas de $CsPbBr_3$ (figura 36). Con esto, se determinó el arreglo estructural del nanomaterial. Las distancias interplanares medidas se recopilan en la tabla 9.

Primero, se midió una distancia interplanar de 0.58 nm en la condición 1 (figura 36a) correspondiente al plano (110) de nanopartículas de $CsPbBr_3$ en fase ortorrómbica (tarjeta PDF #54-0752).¹⁷² Así mismo, se identificaron distancias interplanares de 0.28 nm y

0.26 nm (figura 36b) ligadas a los planos (042) y ($\bar{2}10$), respectivamente, de Cs₄PbBr₆ (tarjeta PDF #73-2478) y CsPbBr₃ monoclinico (tarjeta PDF #18-0364), para cada caso. La presencia de Cs₄PbBr₆ en los 80 días de estudio indica una descomposición de la condición 1, en base al mecanismo discutido en la sección 3.1.3. Concretamente, el plano (042) fue discernido en algunos cristales de apariencia cuasi-esférica de esta condición a 80 días (figura 36b).

Tabla 9. Medición de distancias interplanares a través de HRTEM.

	Condición 1	Condición 2	Condición 3
Días	d _{hkl} (nm)	d _{hkl} (nm)	d _{hkl} (nm)
40	0.58	0.42	0.57
			0.40
80	0.28	0.56	0.57
			0.26

Los nanocristales de CsPbBr₃ en la condición 2 mostraron una distancia interplanar de 0.42 nm (figura 36c) perteneciente al plano (112) de nanopartículas de CsPbBr₃ ortorrómbicas (tarjeta PDF #54-0752).¹⁷² Así mismo, se determinaron distancias interplanares de 0.56 nm y 0.57 nm en algunos nanocristales de CsPbBr₃ de la condición 2 (figura 36d). Estas últimas dos mediciones parecen indicar una disminución en el plano (110) anteriormente discutido; de hecho, la distancia interplanar de 0.56 nm se ha identificado en la estructura cristalina de nanopartículas de CsPbBr₃ dopadas con iones Mn²⁺ y Cl⁻.¹⁷³⁻¹⁷⁹

El ion Cl⁻ toma un rol importante en el dopaje de nanopartículas de CsPbBr₃ con iones Mn²⁺. Y. Zhang et al.,¹⁷³ y W. Liu et al.¹⁷⁹ concluyeron que la formación del enlace Pb-Cl es favorable para la posterior sustitución del Pb²⁺ por Mn²⁺, formando un enlace Mn-Cl

en las nanopartículas de CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). La razón radica en las energías de formación similares:^{173, 177, 179} 301 kJ/mol para el enlace Pb-Cl y 338 kJ/mol para el enlace Mn-Cl. En contraste, la diferencia entre la energía de formación del enlace Pb-Br (249 kJ/mol) y el enlace Mn-Br (314 kJ/mol) es mayor.

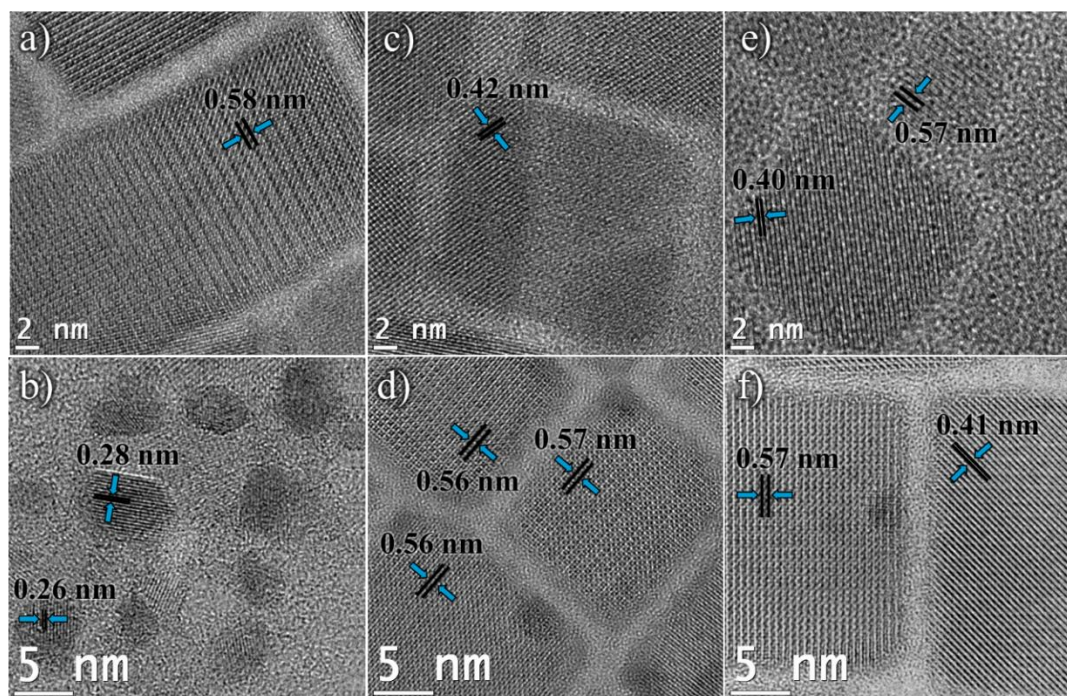


Figura 36. Imágenes HRTEM (620 kX) de nanopartículas de CsPbBr_3 . Cond. 1: a) 40 días; b) 80 días; Cond. 2: c) 40 días; d) 80 días; Cond. 3: e) 40 días; f) 80 días.

En el caso de la condición 2, el dopaje originalmente planteado para las nanopartículas de CsPbBr_3 pareciera verse afectado por la composición química del SbCl_3 (utilizado como precursor de iones Sb^{3+}). Al ser una fuente potencial de Cl^- , este ion es capaz de sustituir al Br^- en el sitio X de la celda unidad de las nanopartículas de CsPbBr_3 . El resultado, basado en la literatura y las mediciones por HRTEM (figura 36d), pareciera ser un dopaje adicional a la introducción de iones Mn^{2+} y Sb^{3+} . Una situación similar fue descrita por W. Liu et al.¹⁷⁹ consistiendo en el dopaje con iones Br^- y Mn^{2+} de nanopartículas de CsPbCl_3 a partir del precursor MnBr_2 . El proceso de síntesis seguido, las distancias

interplanares identificadas en 0.56 nm (figura 36d), el desplazamiento hacia el azul de las propiedades ópticas (figura 28 y tabla 4) y la naturaleza de los precursores utilizados sugieren un dopaje en la condición 2, probablemente resultando en nanopartículas de tipo $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x:\text{Mn}^{2+}$.¹⁷⁹

Siguiendo con la condición 3, se midieron distancias interplanares de 0.57 nm en los nanocristales de CsPbBr_3 de esta condición (figuras 36e-f). No se encontró algún reporte sobre un parámetro de red específico para nanopartículas de CsPbBr_3 dopadas con iones Sb^{3+} ,^{136-138, 180-182} sin embargo, la introducción de iones trivalentes como Sb^{3+} , Bi^{3+} e In^{3+} parece inducir una contracción en la red cristalina del CsPbBr_3 . Particularmente, Khan et al.¹⁸⁰ reporta la contracción de la red en MAPbBr_3 (análogo al CsPbBr_3 , con el sitio $\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_3$) al introducir iones Sb^{3+} y Bi^{3+} . De manera parecida, hay una contracción en la red de nanopartículas de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}:\text{In}^{3+}$ reportada por X. Zhou et al.;¹⁸¹ P. Wang et al.¹⁸² reporta un fenómeno similar en el dopaje de nanopartículas de CsPbBr_3 con iones Zn^{2+} . Estos tres casos¹⁸⁰⁻¹⁸² y la literatura previamente consultada¹³⁶⁻¹³⁸ reportan un menor tamaño de los iones dopantes antes mencionados con respecto al Pb^{2+} : todos sugieren que la introducción de este tipo de dopantes es visualizada como una reducción en los parámetros de red del sistema de nanopartículas sintetizado. Por ejemplo, el ion Sb^{3+} es reportado con un radio iónico de 0.090 nm,¹²⁷ menor al Pb^{2+} de 0.133 nm.¹²⁷ La sustitución de iones por otros más pequeños genera distorsiones en la red, en forma de intersticios¹⁸⁰ y enlaces más cortos¹⁹⁵ que reducen los parámetros de red cercanos al sitio de dopaje. Lo mismo sucede para Bi^{3+} (con radio iónico de 0.117 nm),¹²⁷ In^{3+} (con radio iónico de 0.094 nm)¹²⁷ y Zn^{2+} (con radio iónico de 0.088 nm).¹²⁷ En este proyecto, la distancia de 0.57 nm podría ser indicio de esta sustitución (figuras 36e-f), pero más

información debe de ser recopilada (por ejemplo, un análisis químico, presentado más adelante).

Por otra parte, no se encontró una distancia interplanar de 0.56 nm en las imágenes analizadas por HRTEM de la condición 3 (figuras 36d-e). Cabe resaltar que no se utilizó ningún precursor con contenido de Cl^- para la síntesis de esta condición (se emplearon MnBr_2 y SbBr_3 como precursores de los iones dopantes). Refiriendo a lo previamente discutido en la condición 2, la falta de la distancia interplanar de 0.56 nm en los nanocristales de CsPbBr_3 de la condición 3 podría venir de la dificultad para la introducción del ion Mn^{2+} en base al enlace Pb-Br (249 kJ/mol) y su diferencia contra el enlace Mn-Br (314 kJ/mol), como se planteó antes.^{173, 177, 179} No obstante, se reitera la necesidad de un análisis químico para confirmar esta cuestión. Ante todo esto, también se midieron las distancias interplanares de 0.41 nm y 0.40 nm (figuras 36e-f) en la condición 3, correspondientes a los planos $(\bar{1}10)$ y (111) de nanopartículas de CsPbBr_3 de fase monoclinica y ortorrómbica, respectivamente (PDF #18-0364 y PDF #73-2463).

3.2.4. Caracterización por SAED.

Para complementar el análisis por HRTEM, se efectuaron mediciones por SAED a través de TEM a las tres condiciones de nanopartículas de CsPbBr_3 en los tres tiempos de prueba (figura 37, tabla 10). La condición 1 (figuras 37a-c) mostró anillos ligados a los planos (001), $(\bar{1}10)$ y (200) de nanopartículas de CsPbBr_3 en fase monoclinica (PDF #18-0364) a través de los tres periodos de tiempo establecidos. Así mismo, algunos planos de nanopartículas de CsPbBr_3 en fase ortorrómbica (figuras 37a-c) fueron detectados en los

anillos de los patrones de difracción de electrones analizados (PDF #73-2463). Luego en el periodo de 80 días, un anillo del plano (345) de Cs_4PbBr_6 (PDF #73-2478) fue identificado en su patrón de difracción (figura 37c). Esta fase es formada debido a la descomposición de la celda unidad del CsPbBr_3 mediante la desvinculación de los octaedros $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ (como fue discutido en la sección 3.1.3).

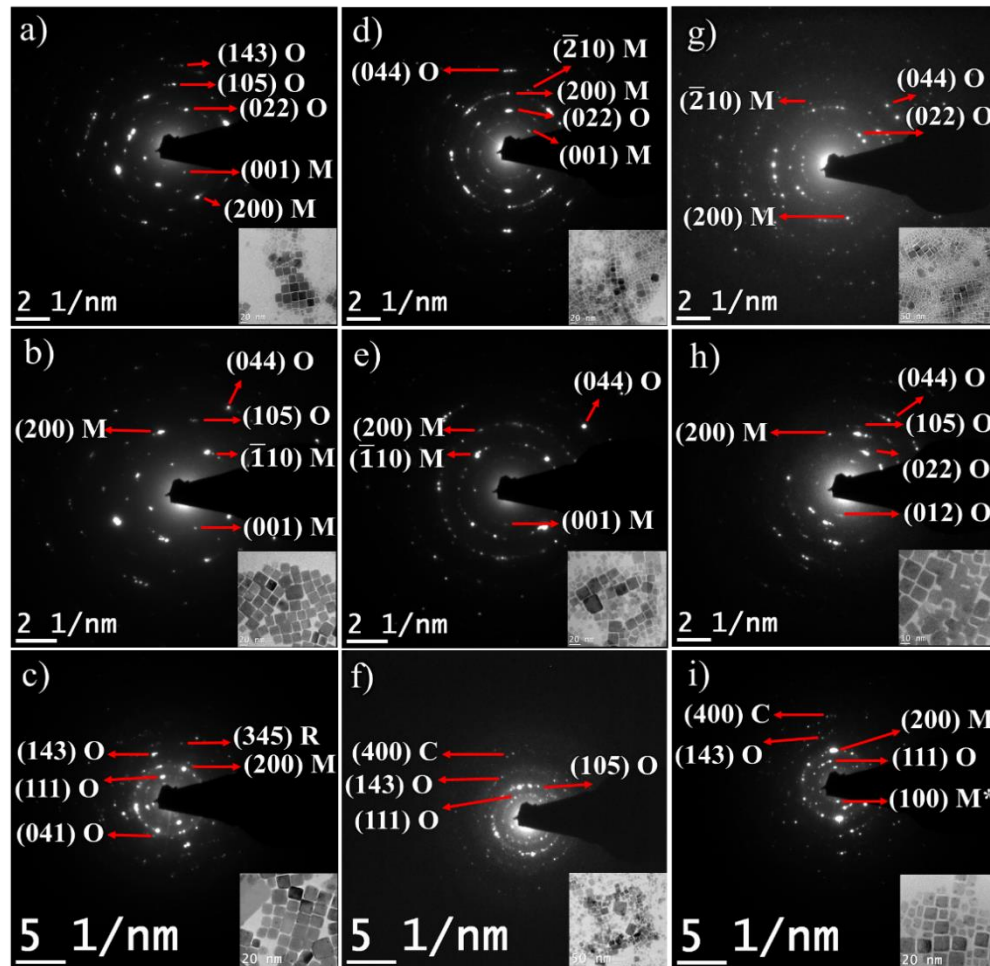


Figura 37. Análisis SAED a las nanopartículas de CsPbBr_3 sintetizadas. Cond. 1: a) 1 día; b) 40 días; c) 80 días. Cond. 2: d) 1 día; e) 40 días; f) 80 días. Cond. 3: g) 1 día; h) 40 días; i) 80 días. Nanopartículas de CsPbBr_3 en fase: “M” = monoclinica; “O” = ortorrómbica; C = cúbica; R = romboédrica (Cs_4PbBr_6)

Los anillos de difracción de electrones en la condición 2 fueron similares a los de la condición 1, con los planos (001), $(\bar{1}10)$ y (200) de la fase monoclinica (figuras 37d-f) de

nanopartículas de CsPbBr₃ (PDF #18-0364) y algunos planos de la fase ortorrómbica (figuras 37d-f) del mismo compuesto (PDF #73-2463) alternando en los tres periodos de tiempo. A un tiempo de 80 días (figura 37f), no apareció algún anillo correspondiente al Cs₄PbBr₆ e interesantemente, se detectó una distancia interplanar relacionada al anillo (400) de nanopartículas de CsPbBr₃ (figura 37f) en fase cúbica (PDF #84-0464).

Tabla 10. Planos característicos de nanopartículas de CsPbBr₃ para análisis SAED.

(hkl)	d _{hkl} (nm)	Tarjeta de identificación
(001)	0.59	PDF #18-0364 (M)
(100)*	0.57*	PDF #18-0364 (M)
($\bar{1}$ 10)	0.41	PDF #18-0364 (M)
(200)	0.29	PDF #18-0364 (M)
($\bar{2}$ 10)	0.26	PDF #18-0364 (M)
(012)	0.60	PDF #73-2463 (O)
(022)	0.42	PDF #73-2463 (O)
(111)	0.40	PDF #73-2463 (O)
(105)	0.27	PDF #73-2463 (O)
(041)	0.24	PDF #73-2463 (O)
(044)	0.21	PDF #73-2463 (O)
(143)	0.20	PDF #73-2463 (O)
(400)	0.14	PDF #84-0464 (C)
(345)	0.17	PDF #73-2478 (R)

*“M” = monoclinica; “O” = ortorrómbica; “T” = tetragonal (CsPb₂Br₅); “R” = romboédrica (Cs₄PbBr₆).

Para la condición 2 (figuras 37d-f) tampoco se detectó alguna reducción en alguna distancia interplanar medida en los anillos de difracción, en contraste con lo visto por HRTEM (figura 36d). Estas discrepancias podrían dilucidar un efecto de dopaje local o de menor alcance (es decir, solo en ciertos nanocristales de CsPbBr₃), pues el análisis

SAED toma en consideración un mayor número de partículas, en contraste con la medición individual de partículas en HRTEM.

El siguiente análisis SAED fue realizado en la condición 3 (figuras 37g-i). Se indexaron los planos (100) y (200) de nanopartículas de CsPbBr₃ en fase monoclinica (PDF #18-0364) a través de los tres patrones de difracción obtenidos (figuras 37g-i). También, se registraron anillos (figuras 37g-i) pertenecientes a nanopartículas de CsPbBr₃ en fase ortorrómbica (PDF #73-2463). Entre todo esto, es necesario enfatizar la reducción de la distancia interplanar del plano (100) de nanopartículas de CsPbBr₃ monoclinicas detectada aquí (figura 37i): hubo una disminución en el valor original de 0.58 nm hasta 0.57 nm (indicado con un “*” en la figura 37i y la tabla 10), coincidente con lo observado por HRTEM en esta condición (figura 36e-f). Así mismo, en este análisis SAED, esta distorsión en la red solo fue detectada en la condición 3, en el periodo de tiempo de 80 días (figura 37i). No ocurrió lo mismo en los patrones de difracción de electrones de la condición 2 (figuras 37d-f), donde no se encontraron las distancias interplanares de 0.56 nm vistas en HRTEM del mismo caso de estudio (figura 36d). Una vez más, la ausencia de algunas de estas señales podría deberse a un efecto de dopaje local o heterogéneo a través de las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas.

3.2.5. Caracterización por XRD.

Con el fin de elucidar la estructura cristalina predominante, se llevó a cabo un análisis de XRD a las nanopartículas de CsPbBr₃ en cada condición y a través del tiempo (figura 38 y tabla 11). El difractograma de la condición 1 en el tiempo de 1 día (figura 38a, tabla 11) mostró las señales de difracción de los planos (100), (110), (200), ($\bar{1}21$) y (202) en los

valores 2θ de 15.3° , 21.5° , 30.7° , 37.8° y 43.8° , respectivamente. Estos indican la presencia de CsPbBr_3 en fase monoclinica (PDF#18-0364). También, las señales de los planos (100) y (200) contaron con una división en su haz que sugiere una transformación de fase: probablemente desde nanopartículas de CsPbBr_3 ortorrómbicas (PDF #73-2463) a monoclinicas (PDF #18-0364).¹³¹

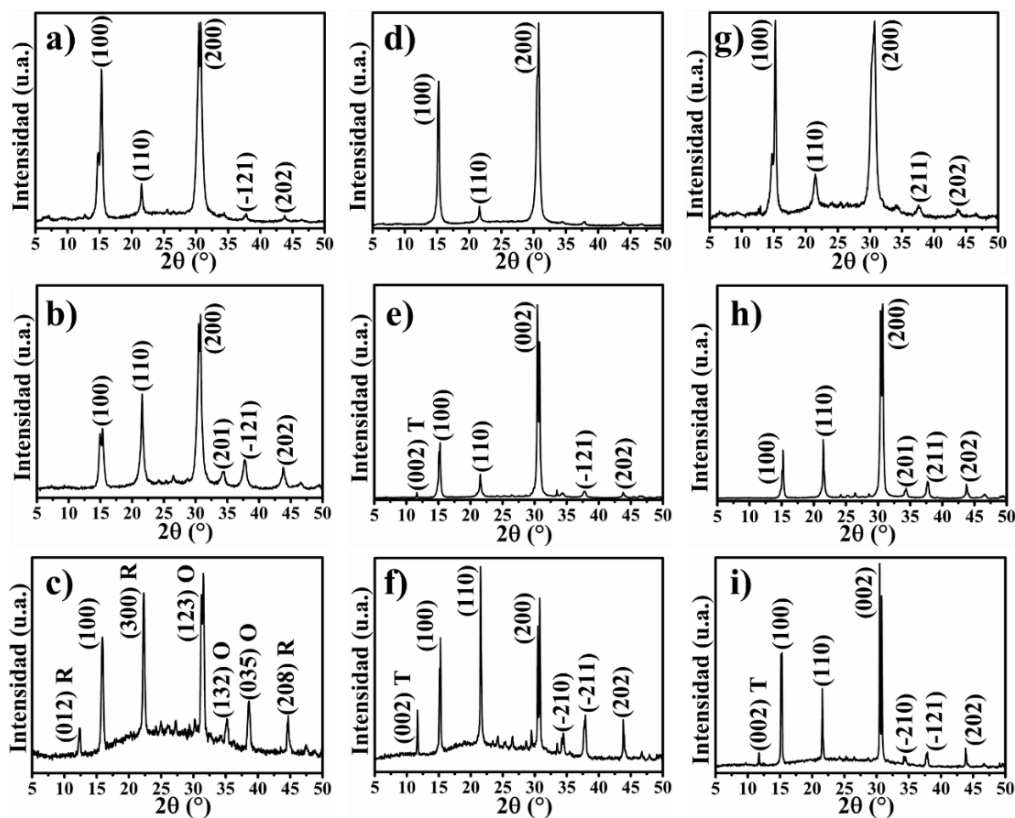


Figura 38. Análisis XRD a nanopartículas de CsPbBr_3 . Cond. 1: a) 1 día; b) 40 días; c) 80 días. Cond. 2: d) 1 día; e) 40 días; f) 80 días. Cond. 3: g) 1 día; h) 40 días; i) 80 días.

Nanopartículas de CsPbBr_3 en fase: sin letra = monoclinica; “O” = ortorrómbica;
 “T” = tetragonal (CsPb_2Br_5); “R” = romboédrica (Cs_4PbBr_6);

Luego, la condición 1 a los 40 días (figura 38b, tabla 11) mantuvo las principales señales de difracción de nanopartículas de CsPbBr_3 en fase monoclinica (PDF#18-0364), con un plano adicional (201) en $2\theta = 34.4^\circ$. Así mismo, la división de haz disminuyó comparado con el primer difractograma (figura 38a). Pasados 80 días, el difractograma cambió

considerablemente (figura 38c, tabla 11). Se detectaron señales de difracción correspondientes a los planos (012), (300) y (208) de la fase Cs_4PbBr_6 (PDF #73-2478) en $2\theta = 12.4^\circ$, 22.3° y 44.7° , respectivamente. De igual forma, se indexaron los valores $2\theta = 31.2^\circ$, 35.2° y 38.6° a los planos (123), (132) y (035) de nanopartículas de CsPbBr_3 de la fase ortorrómbica (PDF #73-2463). Este último difractograma confirma la presencia de CsPbBr_3 y Cs_4PbBr_6 en la condición 1 a 80 días de estudio.

Después, la condición 2 mantuvo una fase monoclinica de nanopartículas de CsPbBr_3 (PDF #18-0364) del primer día hasta los 80 días de estudio (figuras 38d-f, tabla 11). A diferencia de la condición 1 (figuras 37a-c), el plano (100) no presentó división en su haz (figuras 38d-f). Cabe añadir que aparecieron tres señales de difracción adicionales en los 40 y 80 días: el plano (002) en $2\theta = 30.4^\circ$, el plano ($\bar{2}10$) en $2\theta = 34.5^\circ$ y ($\bar{2}11$) en $2\theta = 37.9^\circ$. Es importante mencionar la detección de una señal de difracción en $2\theta = 11.6^\circ$ y $2\theta = 11.7^\circ$ para la condición 2 en el periodo de tiempo de 40 y 80 días, respectivamente (figuras 38e-f, tabla 11). Estos dos ángulos de difracción están relacionados a nanopartículas de CsPbBr_3 en fase tetragonal (formalmente CsPb_2Br_5 , PDF #25-0211), aunque aparecieron con baja intensidad comparados con las otras señales de difracción detectadas para esta condición.

Finalmente, los tres difractogramas de la condición 3 (figuras 38g-i, tabla 11) indican la síntesis de nanopartículas de CsPbBr_3 de fase monoclinica (PDF #18-0364). Los ángulos de difracción obtenidos en esta condición ya han sido indicados en las anteriores muestras de estudio (figuras 38a-f, tabla 11). Particularmente, la señal de difracción del plano (002)

con $2\theta = 11.7^\circ$ (figura 38i, tabla 11) denota la síntesis de CsPb_2Br_5 , similar a la condición 2 (figuras 38e-f, tabla 11).

Tabla 11. Registro de señales de difracción (XRD) de nanopartículas de CsPbBr_3 .

	Condición 1		Condición 2		Condición 3	
Días	2θ ($^\circ$)	(hkl)	2θ ($^\circ$)	(hkl)	2θ ($^\circ$)	(hkl)
1	15.3	(100)	15.3	(100)	15.3	(100)
	21.5	(110)	21.6	(110)	21.5	(110)
	30.7	(200)	30.8	(200)	30.7	(200)
	37.8	($\bar{1}21$)	-	-	37.6	(211)
	43.8	(202)	-	-	43.7	(202)
	-	-	11.6	(002) T	-	-
40	15.3	(100)	15.3	(100)	15.2	(100)
	21.6	(110)	21.5	(110)	21.5	(110)
	30.8	(200)	30.4	(002)	30.7	(200)
	34.4	(201)	-	-	34.4	(201)
	37.8	($\bar{1}21$)	37.8	($\bar{1}21$)	37.7	(211)
	43.8	(202)	43.8	(202)	43.7	(202)
80	12.4	(012) R	11.7	(002) T	11.7	(002) T
	15.9	(100)	15.3	(100)	15.3	(100)
	22.3	(300) R	21.5	(110)	21.6	(110)
	31.2	(123) O	30.8	(200)	30.5	(002)
	35.2	(132) O	34.5	($\bar{2}10$)	34.5	($\bar{2}10$)
	38.6	(035) O	37.9	($\bar{2}11$)	37.9	($\bar{1}21$)
	44.7	(208) R	43.8	(202)	43.8	(202)

sin letra = monoclinica; “O” = ortorrómbica; “T” = tetragonal (CsPb_2Br_5); “R” = romboédrica (Cs_4PbBr_6);

No obstante, para la condición 3, esta señal de difracción es de menor intensidad que los demás picos identificados (figura 38i); adicionalmente, solo aparece en el periodo de 80

días (figura 38i, tabla 11). Esta formación de CsPb_2Br_5 indica una reacción entre CsPbBr_3 y un exceso de PbBr_2 , como señala la literatura respecto al tema.¹⁸³⁻¹⁸⁶

Retomando el análisis por HRTEM, se efectuó una medición de las distancias interplanares en las nanopartículas de CsPbBr_3 con aspecto amorfo o cuasi-esférico (figura 39). Se identificaron distancias de 0.30 nm en algunas de estas partículas, pertenecientes al plano (220) de CsPb_2Br_5 (figura 39). Basado en el análisis XRD (figuras 38e-f, 38i, tabla 11), se sugiere una presencia de CsPb_2Br_5 en la condición 2 a partir de los 40 días (figura 38e-f, tabla 11) y en la condición 3 a partir de los 80 días (figura 38i, tabla 11). No obstante, estas partículas parecen ser producto de una reacción con PbBr_2 residual, como el observado en la figura 33 en forma de partículas brillantes por el contraste de HAADF-TEM.

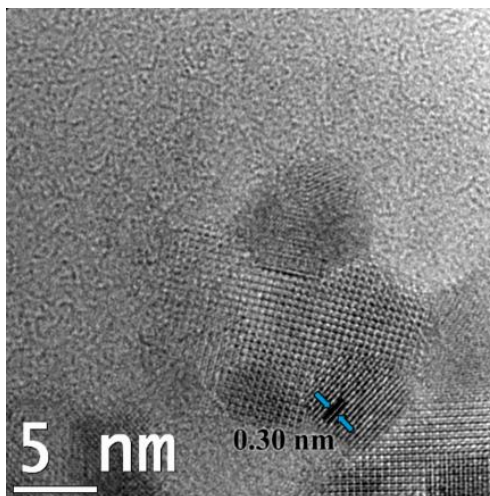


Figura 39. Posibles partículas de CsPb_2Br_5 en la muestra de TEM de NPs de CsPbBr_3 .

Recordando, los espectros analizados de FTIR de las condiciones 2 y 3 (figura 30) muestran una señal más definida de los grupos químicos relacionados al grupo ($-\text{NH}_2$) característico de la OAm (en las bandas 1632 cm^{-1} , 3309 cm^{-1} y 3491 cm^{-1}). En contraste, el espectro FTIR de la condición 1 parece no mostrar las mismas bandas antes

mencionadas (figura 30). Considerando que estos espectros de FTIR pertenecen al día 1 de análisis (figura 30), pareciera ser que las condiciones 2 y 3 cuentan con una mejor pasivación en la superficie de las nanopartículas de CsPbBr_3 (recordando que ambas condiciones fueron sintetizadas con sus respectivos precursores dopantes). Sin embargo, es preciso recopilar más información para hacer alguna relación entre el dopaje propuesto y esta posible mejor pasivación de las nanopartículas sintetizadas. Así mismo, la falta de las bandas características del grupo ($-\text{NH}_2$) de la OAm en la condición 1 (figura 30) podría implicar una pobre interacción entre este grupo y la superficie de las nanopartículas de CsPbBr_3 , resultando en los aglomerados vistos (figura 35a), el mayor tamaño de partícula calculado (figura 34c) y la fase Cs_4PbBr_6 observada en mayor intensidad por XRD (figura 38c).

3.3. Análisis químico.

3.3.1. Caracterización por EDXS.

Para confirmar la presencia de dopantes en las nanopartículas de CsPbBr_3 sintetizadas, se procedió a efectuar un análisis EDXS mediante TEM (figura 40). Se detectaron los elementos Cs, Pb y Br en un porcentaje atómico de 15.4%, 21.14% y 60.7%, respectivamente (figura 40). La estequiometría aproximada entre estos tres elementos es de 1:1:3, perteneciente a nanopartículas de CsPbBr_3 . Así mismo, se detectó la presencia de Cl en un porcentaje atómico de 2.07% y 2.68% (figura 40).

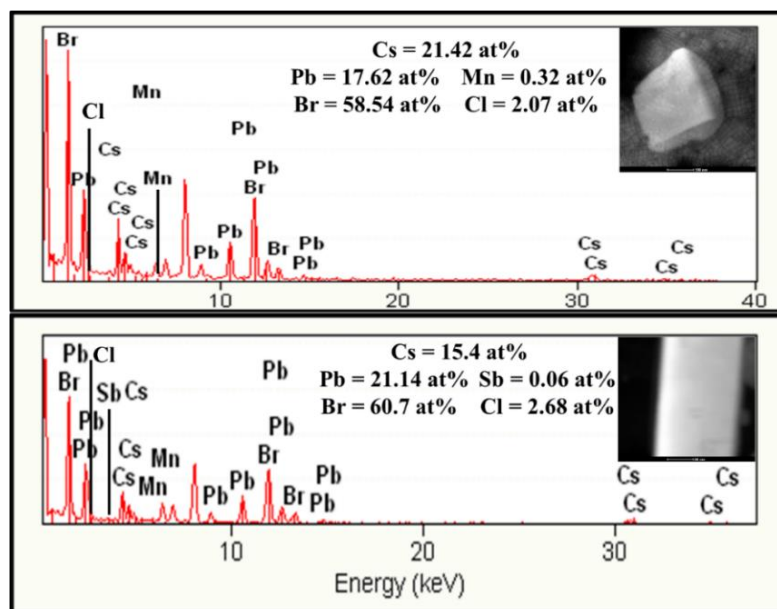


Figura 40. Análisis EDXS a nanopartículas de CsPbBr_3 (condición 2, 40 días) mediante TEM.

En cuanto a los dopantes propuestos, estos fueron identificados (figura 40) en un porcentaje atómico de 0.32% para Mn y 0.06% para Sb. Como puede observarse en las imágenes de los cristales analizados dentro de la figura 40, la detección de estos elementos mediante EDXS ocurrió solo en cristales de CsPbBr_3 con tamaño mayor a 100 nm. Así mismo, el Mn y Sb fueron detectados de manera separada, uno en cada cristal analizado

(figura 40). Este hecho parece coincidir con lo intuido por HRTEM (figura 36) y SAED (figura 37): que el dopaje propuesto parece haber ocurrido en forma local o muy localizada y no a través de todos los nanocristales de CsPbBr_3 sintetizados. Por otra parte, la detección del Cl fue repetible entre los dos análisis EDXS (considerando que los dos análisis químicos fueron realizados en la condición 2).

3.3.2. Caracterización por XRF.

Después, se efectuó un análisis químico mediante la técnica XRF, para precisar la composición química de las nanopartículas de CsPbBr_3 en un rango de análisis mayor al de EDXS (figura 41). De igual manera que el caso anterior, este análisis fue realizado en la condición 2.

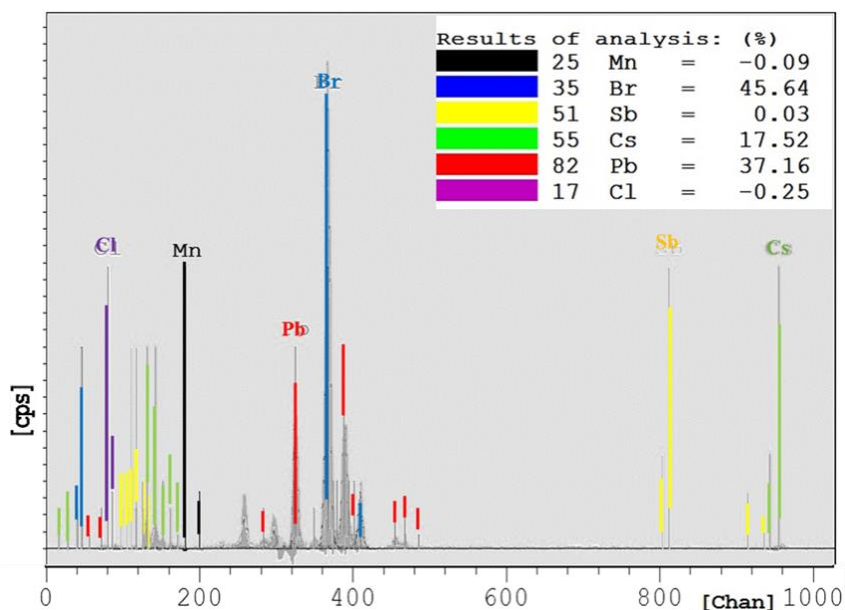


Figura 41. Análisis XRF a nanopartículas de CsPbBr_3 (condición 2, a 40 días).

Se detectaron los elementos Cs, Pb y Br en un porcentaje atómico de 17.52%, 37.16% y 45.64%, respectivamente (figura 41). La estequiometría entre estos tres elementos es aproximadamente 1:2:3, ligeramente diferente a lo calculado por EDXS (figura 40). Esta

relación parece indicar nanopartículas de CsPbBr₃ con mayor contenido de Pb que el habitual en la superficie.²⁰¹ De acuerdo con las señales de difracción de CsPb₂Br₅ detectadas en los difractogramas de las condiciones 2 (figura 38e-f) y 3 (figura 38i), esta estequiometría parece ser un rastro de la fase CsPb₂Br₅ en las nanopartículas de CsPbBr₃. En cuanto a los elementos dopantes, se detectó el Sb en un porcentaje atómico de 0.03% (figura 41); no obstante, el Mn y Cl no fueron detectados a través de este análisis (figura 41).

Los análisis químicos realizados aclaran el panorama respecto al dopaje propuesto en las nanopartículas de CsPbBr₃. Con HRTEM (figura 36), la condición 2 mostró distancias interplanares¹⁷³⁻¹⁷⁹ relacionadas a nanopartículas de CsPbBr₃ dopadas con iones Cl⁻ y Mn²⁺ (figura 36d).¹⁷³⁻¹⁷⁹ Así mismo, el análisis EDXS confirmó la presencia del Cl en algunos de los cristales sintetizados (figura 40). Por otra parte, el Sb fue detectado a través de XRF para esta misma condición (figura 41); sin embargo la discrepancia ocurre con la ausencia de las señales para los elementos Mn y Cl en esta última técnica. El hecho de haber obtenido λ_{abs} y λ_{em} desplazadas hacia el azul en la condición 2 (figura 28, tabla 4) sugiere que este efecto ocurrió a partir de la presencia de iones Cl⁻ en la estructura cristalina de las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas de esta condición; ya que la morfología (figura 31d-f) y estructura cristalina de las mismas (figura 38d-f) no parecen indicar efectos de confinamiento cuántico o de la presencia de algún otro compuesto ajeno al estudiado. Dicho esto, se mantiene la hipótesis de un dopaje local o no homogéneo a través de la muestra sintetizada.

En cuanto a la condición 3, se necesita una mayor cantidad de muestra para realizar un análisis químico efectivo. En base a lo encontrado por XRF en la condición 2 (figura 41)

y la posible distorsión en la red de los nanocristales de CsPbBr₃ observada a través de HRTEM (figura 36e-f) y SAED (figura 37i) en la condición 3, se podría pensar en una presencia del Sb en la condición 3 análoga a la de la condición 2 por XRF (figura 41).

3.3.3. Caracterización por XPS.

Para complementar este estudio, se realizó un análisis XPS a las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas (condición 2). Primero, se muestra un análisis completo (figura 42). En éste (figura 42), se confirmó la presencia de Cs, Pb, Br; así como se identifican elementos residuales como el C y el O.

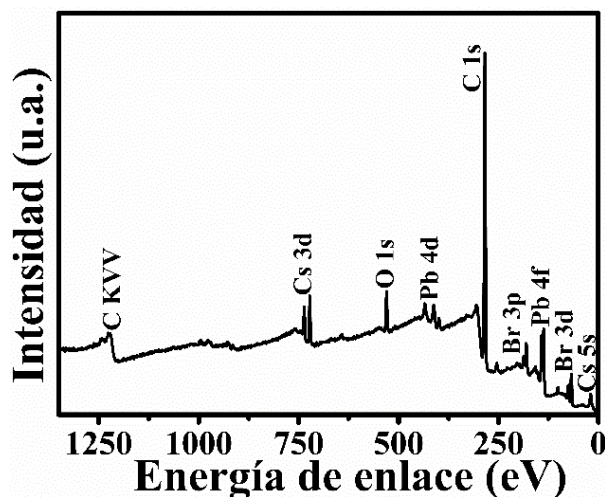


Figura 42. Análisis completo a través de XPS a nanopartículas de CsPbBr₃ (condición 2).

Después, se recopilaron espectros de alta resolución para el Cs (figura 43a), Pb (figura 43b), Br (figura 43c), Mn (figura 43d) y Sb (figura 43e). El Cs (figura 43a) mostró un cambio negativo en el valor de energía de enlace para las señales en Cs 3d_{3/2} y Cs 3d_{5/2} con respecto al Cs elemental.¹⁸⁷ Específicamente, ocurrió un desplazamiento de 740 eV a 736 eV para Cs 3d_{3/2} y de 726 eV a 722 eV para Cs 3d_{5/2} (figura 43a). De manera interesante, la energía de enlace identificada para Cs 3d_{5/2} en este estudio es similar a la registrada para Cs 3d_{5/2} en CsBr (724 eV), aunque con un ligero desplazamiento

negativo.¹⁸⁷ Esta similitud parece hacer referencia a la interacción de tipo Cs-Br en la celda unidad tipo perovskita de las nanopartículas de CsPbBr₃.¹³¹ Específicamente, de los iones Cs⁺ y su interacción con los iones Br⁻ de los vértices del octaedros [PbBr₆]⁴⁻. Acorde a la literatura, una terminación Cs⁺-Br⁻ es favorecida en las nanopartículas de CsPbBr₃.¹⁹⁰

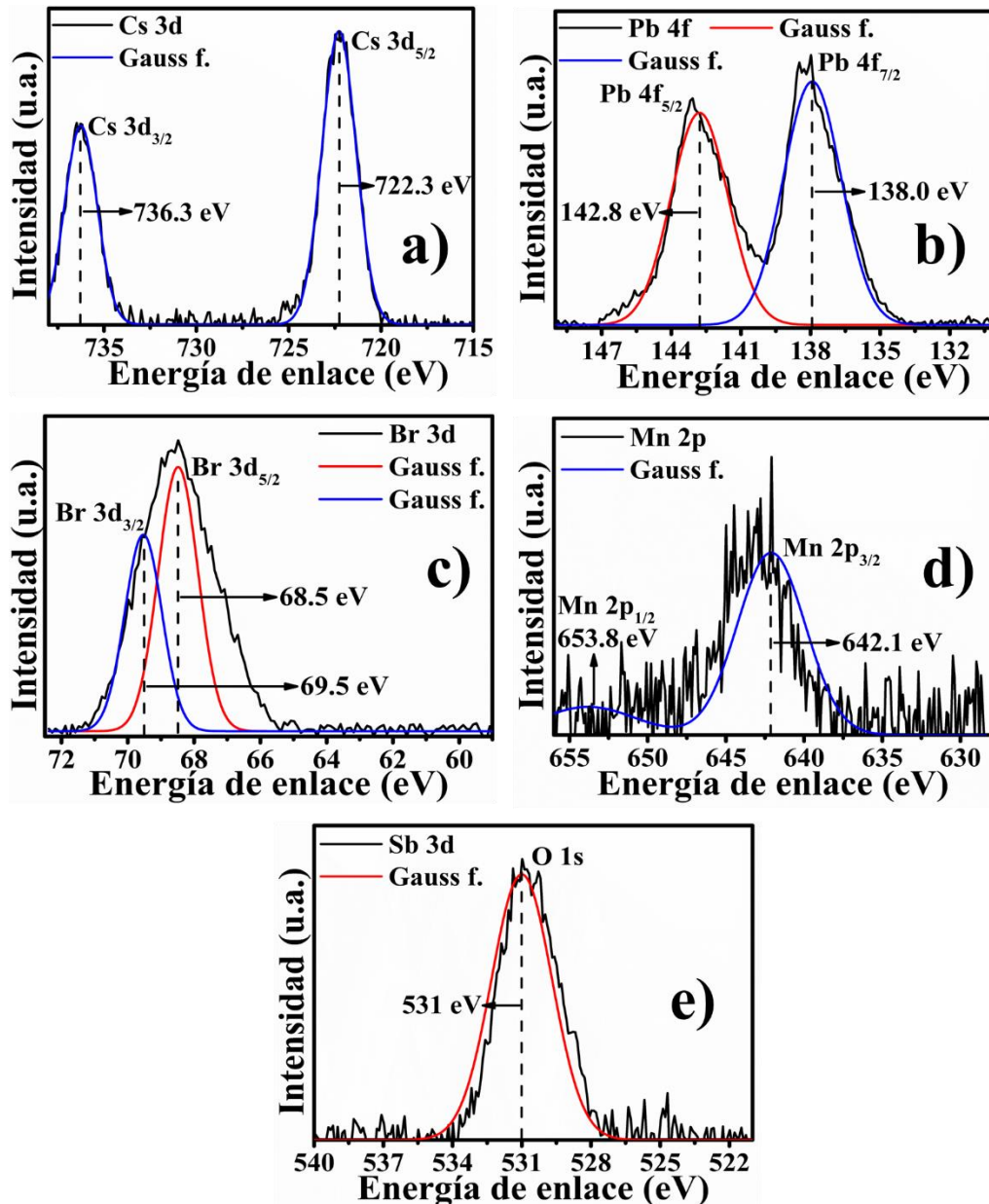


Figura 43. Análisis de alta resolución a través de XPS a nanopartículas de CsPbBr₃: a) Cs 3d; b) Pb 4f; c) Br 3d; d) Mn 2p; e) Sb 3d. En cada espectro se observa la deconvolución de las señales obtenidas

Después se analizó el espectro de alta resolución del Pb 4f (figura 43b). Se identificó un cambio positivo en las energías de enlace para las señales Pb 4f_{7/2} y Pb 4f_{5/2}: se obtuvieron 138 eV y 143 eV, respectivamente, en comparación con las energías habituales de 137 eV para Pb 4f_{7/2} y 142 eV para Pb 4f_{5/2}, ambas de Pb elemental.¹⁸⁷ El espectro de XPS para Pb 4f coincide con lo reportado en la literatura.^{131, 188-189} Entonces, el resultado es la presencia de iones Pb²⁺ en la estructura cristalina de las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas.

Para el espectro de alta resolución de Br 3d (figura 43c), se encontraron las energías de enlace de 68.5 eV y 69.5 eV para Br 3d_{5/2} y Br 3d_{3/2} respectivamente; estos valores se desplazaron negativamente con respecto a las energías de enlace habituales de 69 eV y 70 eV para Br 3d_{5/2} y Br 3d_{3/2}, respectivamente, de Br elemental.¹⁸⁷ De igual forma que en el Cs, los valores identificados para Br 3d_{5/2} y Br 3d_{3/2} fueron similares a las mismas señales de Br 3d en el compuesto CsBr, con energías de 68.1 eV (Br 3d_{5/2}) y 69.6 eV (Br 3d_{5/2}).¹⁸⁷ Una vez más, se sugiere la interacción de tipo Cs⁺-Br⁻ previamente mencionada para el Cs. Interesantemente, la terminación por iones Br⁻ en la estructura cristalina de las nanopartículas de CsPbBr₃ promueve la auto pasivación de la superficie del nanocristal, como ya había sido también discutido anteriormente.^{111, 190}

Finalmente, los espectros de XPS de alta resolución de los elementos dopantes fueron analizados. Para el Mn 2p (figura 43d) se detectaron las posibles señales de Mn 2p_{1/2} (de baja intensidad) y Mn 2p_{3/2}, con energías de enlace de 654 eV y 642 eV, respectivamente. Estos valores se encontraron desplazados positivamente con respecto a los valores habituales para Mn elemental, de 650 eV y 639 eV para Mn 2p_{1/2} y Mn 2p_{3/2},

respectivamente. En el caso del espectro de alta resolución de Sb 3d, no se encontraron los picos característicos de Sb elemental en Sb 3d_{3/2} y Sb 3d_{5/2} en 537 eV y 528 eV, respectivamente. En el espectro, solo pudo ser identificado una señal en 531 eV, correspondiente al O 1s.

El análisis químico expuesto ha permitido comprobar la presencia de los elementos dopantes, aunque parece prevalecer una tendencia de un dopaje localizado o heterogéneo a lo largo de las condiciones 2 y 3. Ante todos estos análisis, ha quedado la evidencia de una estabilización de las nanopartículas de CsPbBr₃ en las condiciones 2 y 3. Más concretamente, se ha mantenido la estructura cristalina predominantemente monoclinica de las nanopartículas de CsPbBr₃ (figuras 36c-f, figuras 37d-i, figuras 38d-i) así como su morfología cúbica característica (figuras 31d-i y figuras 34d-i). En contraste, la condición 1 ha mostrado una señal importante de nanopartículas de Cs₄PbBr₆ mediante HRTEM (figuras 36a-b), SAED (figuras 37a-c) y XRD (figuras 38a-c); además, su morfología tuvo un crecimiento en su tamaño de partícula, mayor (figuras 31a-c y figuras 34a-c) comparado con las condiciones 2 y 3.

Frente a todo esto queda una cuestión, el valor de PLQY constante de la condición 3 (figura 29). Además de las características mencionadas de la condición 1, su espectro de FTIR (figura 30) deja entrever una pasivación inferior comparada con la de las nanopartículas de CsPbBr₃ de las condiciones 2 y 3. Esto puede ser visto en la falta de las bandas de 1632 cm⁻¹, 3309 cm⁻¹ y 3491 cm⁻¹, todas relacionadas al grupo (-NH₂), en el espectro de FTIR de la condición 1 (figura 30). De aquí podría esperarse un deterioro del PLQY con el tiempo, producto de la descomposición del CsPbBr₃ en Cs₄PbBr₆; es decir,

de la desorción de agentes protectores, como ya se ha discutido y se ha evidenciado en los análisis estructurales.^{129-131, 191} Adicionalmente, la presencia de la banda en 1631 cm^{-1} parece indicar la presencia del complejo $\text{OAm}^+\text{-OA}^-$, reportado en el desbalance fisicoquímico de las nanopartículas de CsPbBr_3 .^{163-164, 167} Retomando esta discusión, las condiciones 2 y 3 presentan una mejor pasivación, sugerida por la presencia de las bandas de FTIR antes mencionadas, ausentes en la condición 1 (figura 30); así como por todas las características estructurales identificadas en las técnicas de caracterización previamente discutidas. Aun así, persiste una diferencia: el valor de PLQY constante en la condición 3 y la caída de este valor en la condición 2 (figura 29).

Con sustento en el análisis EDXS realizado (figura 40), la presencia de iones Cl^- en la condición 2 representa una fuente más de vacancias superficiales en el octaedro $[\text{PbX}_6]^{4-}$ de las nanopartículas de CsPbBr_3 .¹⁹²⁻¹⁹³ Como explican S. Shi¹⁹² y D. Yang¹⁹³, las vacancias de átomos en el sitio **X** (Cl, Br, I) afectan la integridad estructural de los niveles energéticos del octaedro $[\text{PbX}_6]^{4-}$, resultando en niveles de energía con recombinación no radiante de los portadores de carga.¹⁹²⁻¹⁹³ La adición de un halógeno externo incrementa la posibilidad de tener octaedros $[\text{PbX}_6]^{4-}$ incompletos, dando lugar a la pérdida de las propiedades ópticas. Se propone este mecanismo como la razón de la caída del PLQY en las nanopartículas de CsPbBr_3 de la condición 2. Aun así, su espectro de FTIR (figura 30) con las bandas de 1632 cm^{-1} y 3491 cm^{-1} muestran una mejor pasivación superficial que en la condición 1.

La condición 3 presentó un PLQY más estable a través de los 60 días de estudio (figura 29). Así mismo, su espectro de FTIR mostró bandas en 1632 cm^{-1} , 3309 cm^{-1} y

3491 cm^{-1} más definidas que en la condición 2. La literatura relacionada al dopaje de nanopartículas de CsPbBr_3 con iones Sb^{3+} indica una mejora experimental en los tiempos de recombinación de portadores de carga.^{136, 194} Relacionado a esto, a través de *Density Functional Theory* se hipotetiza la sustitución de vacancias de Pb^{2+} por iones Sb^{3+} que resulta en la formación de enlaces Sb-Pb análogos a la terminación Pb-Br del octaedro de la celda unidad de las nanopartículas de CsPbBr_3 . El conjunto de estas terminaciones, como se ha discutido en la literatura^{111, 136, 192-194} actúa como un pozo cuántico con respecto a los octaedros $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ de las nanopartículas de CsPbBr_3 .^{111, 136, 192-194} El resultado: una mejor eficiencia en la recombinación de portadores de carga y por ende, un mejor valor de PLQY. En base a esto y lo encontrado en PLQY a través del tiempo (figura 29), podría pensarse en la introducción del ion Sb^{3+} en la condición 3. Si bien se detectó Sb en la condición 2 (figura 41), los posibles defectos superficiales causados por la introducción del Cl (en base a la discusión y evaluación de la presencia de iones Cl^-) podrían justificar la pérdida de PLQY a través de los 60 días de estudio. Independientemente de la relación entre el posible dopaje por iones Sb^{3+} en la condición 3 y una pasivación de sus defectos superficiales, las nanopartículas de CsPbBr_3 de esta muestra parecen presentar mejores propiedades de pasivación superficial con respecto a las condiciones 1 y 2.

3.4. Desempeño del LED.

Finalmente, se procedió a fabricar un LED con las nanopartículas de CsPbBr₃ en un rol de capa emisora (figura 22). Se determinaron su curva I-V (figura 44a) y su espectro de electroluminiscencia (figura 44b).

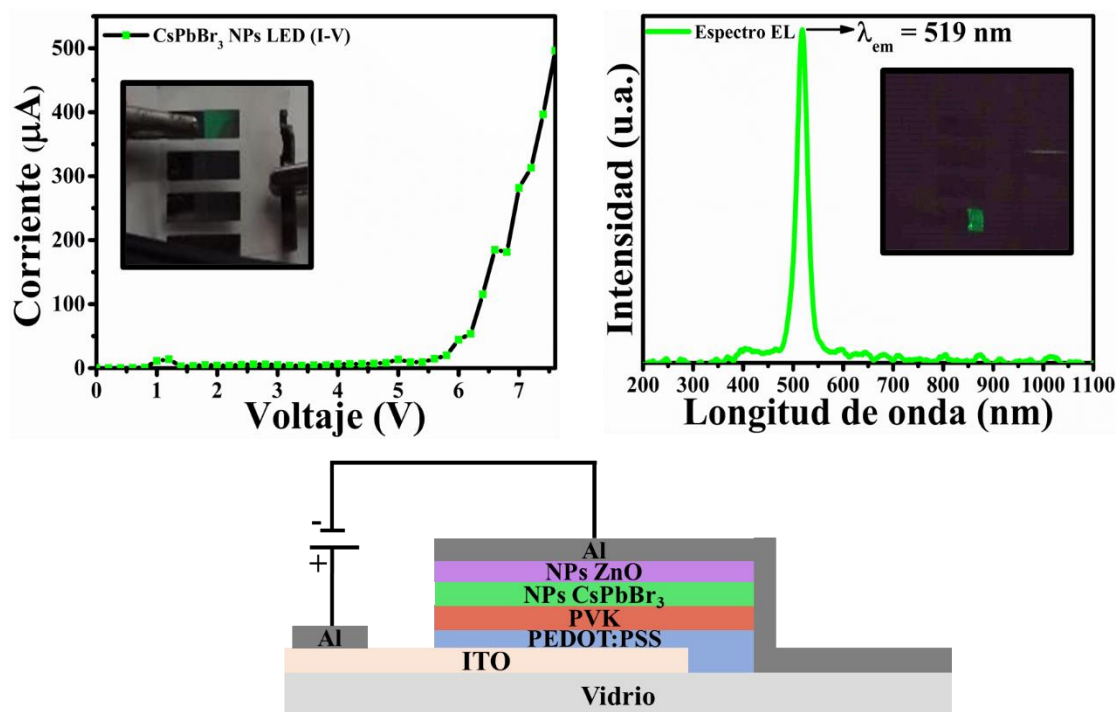


Figura 44. Desempeño de dispositivo LED fabricado con nanopartículas de CsPbBr₃: a) curva I-V; b) espectro de electroluminiscencia; c) esquema de capas para LED fabricado.

Se encontró una curva I-V de la forma del diodo p-n en el dispositivo LED fabricado (figura 44a), con un voltaje de encendido $V_{on} = 5.8$ V. Igualmente se identificó una $\lambda_{em} = 519$ nm para su espectro de electroluminiscencia (figura 44b). Estas características coinciden con los estudios respecto a LEDs basados en nanopartículas de CsPbBr₃ (como lo mostrado en la sección 1.9.5).

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

La integridad estructural de las nanopartículas de CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) es necesaria para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos óptimos. En este proyecto, fue posible mantener la estructura cristalina ortorrómbica y monoclinica por 80 días de las nanopartículas de CsPbBr_3 sintetizadas, mediante un dopaje por iones Mn^{2+} y Sb^{3+} . Además, el valor de PLQY de las nanopartículas de CsPbBr_3 sintetizadas con los precursores MnBr_2 y SbBr_3 fue constante durante 60 días. Este hecho es un logro frente a la descomposición de la celda unidad del CsPbBr_3 sin dopaje: en esta última condición, fue posible observar una transición de fase hacia Cs_4PbBr_6 y un mayor tamaño de partícula, que impactaron negativamente en las propiedades ópticas más importantes del compuesto.

Además del dopaje propuesto, la calidad superficial de las nanopartículas de CsPbBr_3 fue determinante para las propiedades finales medidas. Los resultados indicaron un efecto por el dopaje en la cantidad de defectos superficiales alrededor de la celda unidad del CsPbBr_3 . Particularmente, el conjunto de precursores dopantes SbCl_3 y MnBr_2 fungió como una fuente de iones Cl^- en una condición de nanopartículas de CsPbBr_3 . En base a la literatura, la disminución del valor de PLQY calculada en esta condición apunta a un mayor número de vacancias X (termodinámicamente propiciadas por la introducción de iones Cl^- al

sistema) en la superficie de las nanopartículas de CsPbBr₃, afectando su disposición de bandas con estados trampa. Caso contrario, un dopaje a partir de MnBr₂ y SbBr₃ tuvo un efecto positivo en el recubrimiento de las nanopartículas de CsPbBr₃ (como sugieren los resultados obtenidos por FTIR), logrando la estabilidad en el PLQY de las nanopartículas en un mayor tiempo de estudio. Como punto final, se fabricó con éxito un dispositivo LED a partir de las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas. Las características obtenidas fueron: electroluminiscencia de color verde ($\lambda_{em} = 519$ nm), una curva I-V correspondiente a un diodo semiconductor y un $V_{on} = 5.8$ V. Estos aspectos demuestran la calidad de las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas aquí para elaborar dispositivos LED funcionales.

En definitiva, la mayor estabilidad de las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas en este proyecto sugirieron un proceso de dopaje por iones Mn²⁺ y Sb³⁺ (en el sitio **B**) en los haluros-plomo de perovskita inorgánicos. Cabe mencionar el uso de inyección en caliente para la incorporación de los precursores dopantes a la síntesis del proceso: esta incorporación fue compatible y exitosa en base a la reproducibilidad de la metodología de síntesis empleada. Este dopaje de nanopartículas de CsPbBr₃ en el sitio **B** fue relevante para el control de la estabilidad estructural (estructura ortorrómbica y monoclinica constantes a 80 días) y óptica (PLQY constante a 60 días). La introducción de iones Mn²⁺ y Sb³⁺ confirió una ventaja del nanomaterial sintetizado frente a nanopartículas de CsPbBr₃ sin dopaje. Éstas últimas mostraron una descomposición significativa de sus propiedades estructurales y ópticas en el tiempo de análisis antes mencionado.

Finalmente, se recomienda expandir el análisis químico realizado, pues la evidencia del dopaje, además de las técnicas de análisis químico empleadas, provino de distintas

mediciones indirectas como: la reducción de distancias interplanares en la estructura cristalina del CsPbBr₃, las propiedades ópticas obtenidas y la morfología y tamaño de partícula obtenidos para cada condición. La extensión del análisis químico podría aportar a este estudio una explicación más detallada de la manera en que el dopaje se lleva a cabo; por ejemplo, si es en la superficie, a través de todo el cristal, homogéneo o heterogéneo, etc. Respecto al dispositivo LED, se recomienda la medición de su valor de EQE, con el objetivo de situar su desempeño de forma más precisa con respecto a la literatura disponible.

REFERENCIAS

- ¹ United Nations Climate Action. COP26: Together for our planet. <https://www.un.org/en/climatechange/cop26> (recuperado el 20 enero 2022)
- ² Intergovernmental Panel on Climate Change. About the IPCC. <https://www.ipcc.ch/about/> (recuperado el 20 enero 2022)
- ³ Ritchie, H.; Roser, M. CO₂ and Greenhouse Gas Emissions. *Our World in Data* [Online] **2020**. <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions> (recuperado el 20 enero 2022).
- ⁴ Pachauri, R. K.; Meyer, L. A. (eds.) *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Report for IPCC: Geneva, Switzerland, 2014
- ⁵ Lacis, A. A.; Schmidt, G. A.; Rind, D.; Ruedy, R. A. Atmospheric CO₂: Principal Control Knob Governing Earth's Temperature. *Science*. **2010**, 330 (6002), 356-359. DOI: 10.1126/science.1190653
- ⁶ Roser, M. The World's energy problem. *Our World in Data* [Online] **2020**. <https://ourworldindata.org/worlds-energy-problem> (recuperado el 21 enero 2022)
- ⁷ United States Environmental Protection Agency (EPA). Sources of Greenhouse Gas Emissions. <https://www.epa.gov/ghgemissions/sources-greenhouse-gas-emissions> (recuperado el 21 enero 2022)
- ⁸ United States Environmental Protection Agency (EPA). Greenhouse Gas Equivalencies Calculator. <https://www.epa.gov/energy/greenhouse-gas-equivalencies-calculator> (recuperado el 21 enero 2022)
- ⁹ Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC). Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero (INEGYCEI) 1990 – 2019. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/671637/Edit_Factsheet_INEGYCEI_Rev_20.pdf (recuperado el 21 enero 2022)
- ¹⁰ Nadimi R.; Tokimatsu, K. Modeling of quality of life in terms of energy and electricity consumption. *Applied Energy*. **2018**, 212 (2018), 1282-1294. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.01.006

- 11 Roser, M. Energy poverty and indoor air pollution: a problem as old as humanity that we can end within our lifetime. *Our World in Data* [Online] **2021**. <https://ourworldindata.org/energy-poverty-air-pollution> (recuperado el 21 enero 2022)
- 12 Hernández Rodríguez, J.; Aguilar Aguilar, J. O.; Quinto Diez, P.; Ávila Castillo, S. J.; Uso de la Leña como Indicador de Pobreza Energética. *FIDE*. **2021**, 9 (30), 11-14.
- 13 World Health Organization (WHO). Household air pollution and health. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/household-air-pollution-and-health> (recuperado el 21 enero 2022)
- 14 Bogdanov, D.; et al. Low-cost renewable electricity as the key driver of the global energy transition towards sustainability. *Energy*. **2021**, 227 (2021), 120467. DOI: 10.1016/j.energy.2021.120467
- 15 Secretaría de Energía (SENER). *Balance Nacional de Energía 2019*; Gobierno de México: México, 2019
- 16 Secretaría de Energía. 5 Demanda y Consumo 2020-2034. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/610959/Cap5_-_Demanda_y_Consumo_2020_-_2034_WEB.pdf (recuperado el 21 enero 2022)
- 17 Steffen, B.; Egli, F.; Pahle, M.; Schmidt, T. S.; Navigating the Clean Energy Transition in the COVID-19 Crisis. *Joule*. **2020**, 4 (6), 1137-1141. DOI: 10.1016/j.joule.2020.04.011
- 18 Sovacool, B. K.; Martiskainen, M.; Hook, A.; Baker, L. Decarbonization and its discontents: a critical energy justice perspective on four low-carbon transitions. *Climatic Change*. **2019**, 155 (2019), 581-619. DOI: 10.1007/s10584-019-02521-7
- 19 Ibarra Armenta, C.I.; Becerra Pérez, L.A.; Millán López, N.T. Energy Efficiency of Mexican states: A Stochastic Production Frontier. *Rev. Mex. Econ. Finanz.* **2020**, 15 (4). DOI: 10.21919/remef.v15i4.536
- 20 Secretaría de Gobernación (SEGOB). Diario Oficial de la Federación (07/02/2021). http://www.diariooficial.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5585823&fecha=07/02/2020#gsc.tab=0 (recuperado el 21 enero 2022)
- 21 Pattinson, P. M.; Hansen, M.; Tsao, J. Y. LED lighting efficacy: Status and directions. *Comptes Rendus Physique*. **2018**, 19 (2018), 134-145. DOI: 10.1016/j.crhy.2017.10.013
- 22 U.S. Energy Information Administration. How much electricity is used for lighting in the United States? <https://www.eia.gov/tools/faqs/faq.php?id=99&t=3#:~:text=Residential%20sector%20electricity%20consumption%20for,U.S.%20electricity%20consumption%20in%202020> (recuperado el 22 enero 2022)

- 23 Hernández Calderón, I. Evolución de las fuentes de luz artificial: de la antorcha al LED. *FIDE*. **2018**, 5 (20), 6-21
- 24 Secretaría de Energía. Iluminación en el hogar. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/632225/Infograf_a_Iluminacion_en_el_Hogar.pdf (recuperado el 22 enero 2022)
- 25 Azevedo, I. L.; Morgan, M. G.; Morgan, F. The Transition to Solid-State Lighting. *Proceedings of the IEEE*. **2009**, 97 (3), 481-510. DOI: 10.1109/JPROC.2009.2013058
- 26 Alstone, P.; Jacobson, A. LED advances accelerate universal access to electric lighting. *Comptes Rendus Physique*. **2018**, 19 (2018), 146-158. DOI: 10.1016/j.crhy.2017.10.015
- 27 Sun, C. C.; Ma, S. H.; Nguyen, Q. K. Advanced LED Solid-State Lighting Optics. *Crystals*. **2020**, 10 (9), 758. DOI: 10.3390/cryst10090758
- 28 Lee, S. M.; Kwon, J. H.; Kwon, S.; Choi, K. C. A Review of Flexible OLEDs Toward Highly Durable Unusual Displays. *IEEE Transactions on Electron Devices*. **2017**, 64 (5), 1922-1931. DOI: 10.1109/TED.2017.2647964
- 29 Sun, Q.; et al. Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots. *Nature Photonics*. **2007**, 1 (2007), 717-722. DOI: 10.1038/nphoton.2007.226
- 30 Taki, T; Strassburg, M. Review—Visible LEDs: More than Efficient Light. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. **2019**, 9 (1). DOI: 10.1149/2.0402001JSS
- 31 Protesescu, L.; et al. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X= Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Letters*. 15 (6), 3692-3696. DOI: 10.1021/nl5048779
- 32 Brittnan, S.; Luo, J. A Promising Beginning for Perovskite Nanocrystals: A *Nano Letters* Virtual Issue. *Nano Lett.* **2018**, 18 (5), 2747-2750. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b01420
- 33 Xu, L.; Yuan, S.; Zeng, H.; Song, J. A comprehensive review of doping in perovskite nanocrystals/quantum dots: evolution of structure, electronics, optics, and light-emitting diodes. *Materials Today Nano*. **2019**, 6 (2019), 100036. DOI: 10.1016/j.mtnano.2019.100036
- 34 O’Dea, W. T. Artificial Lighting Prior to 1800 and its Social Effects. *Folklore*. **2012**, 62 (2), 312-324. DOI: 10.1080/0015587X.1951.9718040
- 35 Stolow, J.; Meyer, B. Enlightening religion: Light and darkness in religious knowledge and knowledge about religion. *Critical Research on Religion*. **2021**, 9 (2). DOI: 10.1177/20503032211015276
- 36 Ghosh, D. Illuminating the Past: Artificial Lighting in America (1610-1930) and a Guide to Lighting Historic House Museums. Master of Historic Preservation Thesis, The University of Georgia, May 2004

- 37 Lighting Associates. Lighting with Artificial Light. https://www.lightingassociates.org/i/u/2127806/f/tech_sheets/Lighting_with_Artificial_Light.pdf (recuperado el 24 enero 2022)
- 38 Gowlett, J. A. J. The discovery of fire by humans: A long and convoluted process. *Philosophical Transactions B*. **2016**, 371 (1696). DOI: 10.1098/rstb.2015.0164
- 39 Shur, M. S.; Zukauskas, R. Solid-state lighting: Toward superior illumination. *Proceedings of the IEEE*. **2005**, 93 (10), 1691-1703. DOI: 10.1109/JPROC.2005.853537
- 40 Schering, T. Argand01. Recuperado de <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Argand01.jpg> bajo Etiqueta de Dominio Público
- 41 Weisbuch, C. Historical perspective on the physics of artificial lighting. *Comptes Rendus Physique*. **2018**, 19 (3), 89-112. DOI: 10.1016/j.crhy.2018.03.001
- 42 Humphreys, C. J. Solid-State Lighting. *MRS Bulletin*. **2011**, 33 (2008), 459-470. DOI: 10.1557/mrs2008.91
- 43 Asar Studios. Bulb-761786. Recuperado de <https://www.flickr.com/photos/59509714@N06/21744013716> bajo Etiqueta de Dominio Público: <https://creativecommons.org/publicdomain/mark/1.0/>
- 44 Fomkin, A. Three energy saving light bulbs. Recuperado de <https://www.flickr.com/photos/32598846@N07/5243218781> bajo Etiqueta CC BY 2.0: <https://creativecommons.org/licenses/by/2.0/>
- 45 Nienhouse, T. RGB LED. Recuperado de <https://www.flickr.com/photos/28288882@N08/3538195638> bajo licencia CC BY 2.0: <https://creativecommons.org/licenses/by/2.0/>
- 46 Schubert, E. F. *Light-Emitting Diodes*; Cambridge: New York, 2006
- 47 The Royal Swedish Academy of Sciences. Blue LEDs – Filling the world with new light. <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/popular-physicsprize2014-1.pdf> (recuperado el 25 enero 2022)
- 48 Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; Wiley-VCH: New York, 2001
- 49 Wolfbeis, O. S. (ed.). *Springer Series on Fluorescence: Methods and Applications*; Springer: Germany, 2005.
- 50 Ozawa, L. *Cathodoluminescence and Photoluminescence: Theories and Practical Applications*; CRC Press: U.S., 2007
- 51 Perkowitz, S. *Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy*; Academic Press: London, 1993
- 52 Askeland, D. R.; Wright, W. J. *Ciencia e Ingeniería de Materiales*; Cengage Learning: México, 2017

- 53 Chang, R. Chemistry; McGrawHill: New York, 2007
- 54 Chem507f10grp4. Addition of connecting the bonds in common in the molecular orbital diagram. Recuperado de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Addition_of_connecting_the_bonds_in_common_in_the_molecular_orbital_diagram.tiff bajo Etiqueta de Dominio Público
- 55 Young, H. D.; Freedman, R. A. Física Universitaria, con Física Moderna (Volumen 2); Pearson Educación: México, 2009
- 56 Damien, M. Diagramme de Jablonski. Recuperado de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diagramme_de_Jablonski.png bajo licencia CC BY-SA 1.0: <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/1.0/deed.en>
- 57 García, A. Determinación de rendimientos cuánticos de fluorescencia por métodos indirectos. Tesis de maestría, Universidad de Oviedo, Julio 2015
- 58 Brouwer, A. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chemistry*. **2015**, 83 (12), 2213-2228. DOI: 10.1351/PAC-REP-10-09-31
- 59 Horiba. What are Luminescence Quantum Yields? https://www.horiba.com/en_en/technology/measurement-and-control-techniques/spectroscopy/fluorescence-spectroscopy/what-are-luminescence-quantum-yields/ (recuperado el 28 enero 2022)
- 60 Demas, J.; Crosby, G. The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields. A Review. *The Journal of Physical Chemistry*. **1971**, 75 (8), 991-1024. DOI: 10.1021/j100678a001
- 61 Kubin, R. F.; Fletcher, A. N. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. *Journal of Luminescence*. **1982**, 27 (4), 455-462. DOI: 10.1016/0022-2313(82)90045-X
- 62 Karstens, T. & Kobs, K. Rhodamine B and Rhodamine 101 as Reference Substances for Fluorescence Quantum Yield Measurements. *The Journal of Physical Chemistry*. **1980**, 84 (14), 1871-1872. DOI: 10.1021/j100451a030
- 63 Smith, F. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales; McGraw-Hill: México, 1993
- 64 Fiore, J. Semiconductor Devices: Theory and Applications; Independently Published: U.S., 2019
- 65 Kittel, C. Introduction to Solid State Physics; John Wiley: New York, 1986
- 66 Hummel, R. Electronic Properties of Materials; Springer: New York, 2001
- 67 Starling, T. Semiconductor band structure (lots of bands). Recuperado de [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Semiconductor_band_structure_\(lots_of_bands\).png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Semiconductor_band_structure_(lots_of_bands).png) bajo licencia CC BY-SA 3.0: <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/deed.en>

- 68 Vulpecula. Fermi dirac distr. Recuperado de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fermi_dirac_distr.svg bajo licencia CC BY-SA 3.0 <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/deed.en>
- 69 Britt, M. Pn junction equilibrium. Recuperado de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pn_junction_equilibrium.svg bajo licencia CC BY-SA 2.5: <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.5/deed.en>
- 70 Chamorro Posada, P.; Martín Gil, J.; Martín Ramos, J.; Navas Gracia, L.M. Fundamentos de la Tecnología OLED; Universidad de Valladolid: España, 2008
- 71 Geffroy, B; le Roy, P.; Prat, C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polymer International*. **2006**, 55 (6), 572-582. DOI: 10.1002/pi.1974
- 72 Crux. OLED-Schema. Recuperado de <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:OLED-Schema.png> bajo licencia CC BY-SA 2.5: <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.5/deed.en>
- 73 Sun, Y.; et al. Beyond OLED: Efficient Quantum Dot Light-Emitting Diodes for Display and Lighting Application. *The Chemical Record*. **2019**, 19 (8), 1729-1752. DOI: 10.1002/tcr.201800191
- 74 Todescato, F.; et al. Engineering of Semiconductor Nanocrystals for Light Emitting Applications. *Materials*. **2016**, 9 (8), 672. DOI: 10.3390/ma9080672
- 75 Ashrafi, A. Quantum Confinement: An Ultimate Physics of Nanostructures. *Encyclopedia of Semiconductor Nanotechnology*. **2011**, 1 (10), 1-67
- 76 Wheeler, D. A.; Zhang, J. Z. Exciton Dynamics in Semiconductor Nanocrystals. *Advanced Materials*. **2013**, 25 (21), 2878-2896. DOI: 10.1002/adma.201300362
- 77 Pokutnyi, S. Theory of Excitons and Excitonic Quasimolecules Formed from Spatially Separated Electrons and Holes in Quasi – Zero – Dimensional Nanosystems. *Optics*. **2014**, 3 (6), 10-21. DOI: 10.11648/j.optics.s.2014030601.13
- 78 National Institute of Standards and Technology. Quantum Dots (5885546148). Recuperado de [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Quantum_Dots_\(5885546148\).jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Quantum_Dots_(5885546148).jpg) bajo Etiqueta de Dominio Público
- 79 Phan, H. T.; Haes, A. J. What Does Nanoparticle Stability Mean? *The Journal of Physical Chemistry C*. **2019**, 123 (27), 16495-16507. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b00913
- 80 Nagarajan, R. Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology. *ACS Symposium Series*. **2008**, 996 (2008), 2-14. DOI: 10.1021/bk-2008-0996.ch001
- 81 Roth, R. S. (1957). Classification of Perovskite and Other ABO₃-Type Compounds. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. **1957**, 58 (2), 75-88. DOI: 10.6028/jres.058.010

- 82 Mitchell, R. H.; Welch, M. D.; Chakhmouradian, A. R. Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition. *Mineralogical Magazine*. **2017**, 81 (3), 411-461. DOI: 10.1180/minmag.2016.080.156
- 83 Calavicci. Sr 2 Ru O 4 Layered Perovskite Structure. Recuperado y modificado de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sr_2_Ru_O_4_Layered_Perovskite_Structure.svg bajo licencia CC0 1.0: <https://creativecommons.org/publicdomain/zero/1.0/deed.en>
- 84 Bhalla, A. S.; Guo, R.; Roy, R. The Perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*. **2000**, 4 (1) 3-26. DOI: 10.1007/s100190000062
- 85 Beskow, G. V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*. **1924**, 46 (6-7), 738–743. DOI: 10.1080/11035892409454037
- 86 Fu, Y.; et al. Incorporating Large A Cations into Lead Iodide Perovskite Cages: Relaxed Goldschmidt Tolerance Factor and Impact on Exciton–Phonon Interaction. *ACS Central Science*. **2019**, 5 (8), 1377-1386. DOI: 10.1021/acscentsci.9b00367
- 87 Ng, K. C.; Wang, C.; Jasieniak, J. J. Synthetic Evolution of Colloidal Metal Halide Perovskite Nanocrystals. *Langmuir*. **2019**, 35 (36), 11609-11628. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b00855
- 88 Manser, J. S.; Christians, J. A.; Kamat, P. V. Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites. *Chemical Reviews*. **2016**, 116 (21), 12956-13008. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00136
- 89 Aman, D.; Zaki, T.; Mikhail, S.; Selim, S. A.; Synthesis of a perovskite LaNiO₃ nanocatalyst at a low temperature using single reverse microemulsion. *Catalysis Today*. **2011**, 164 (1), 209-213. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.11.034
- 90 Singh, H.; Rajput, J. K. Novel perovskite nanocatalyst (BiFeO₃) for the photodegradation of rhodamine B/tartrazine and swift reduction of nitro compounds. *J. Iran. Chem. Soc.* **2019**, 16 (2019), 2409-2432. DOI: 10.1007/s13738-019-01710-6
- 91 Docampo, P.; Bien, T. A long-term view on perovskite optoelectronics. *Accounts of Chemical Research*. **2016**, 49 (2), 339–346. DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00465
- 92 Gong, J.; et al. The bloom of perovskite optoelectronics: fundamental science matters. *ACS Energy Letters*. **2019**, 4 (4) 861-865. DOI: 10.1021/acsenergylett.9b00477
- 93 Wu, S.; Chen, Z.; Yip, H. L.; Jen, A. K. Y. The evolution and future of metal halide perovskite-based optoelectronic devices. *Matter*. **2021**, 4 (12), 3814-3834. DOI: 10.1016/j.matt.2021.10.026

- 94 Zhu, T.; Yang, Y.; Gong, X. Recent Advancements and Challenges for Low-Toxicity Perovskite Materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2020**, 12 (24), 26776–26811. DOI: 10.1021/acsami.0c02575
- 95 González Juárez, E.; et al. Study on photovoltaic stability and performance by incorporating tetrabutyl phosphonium iodide into the active layer of a perovskite type photovoltaic cell. *RSC Advances*. **2020**, 10 (52), 31575-31585. DOI: 10.1039/d0ra04630b
- 96 García Gutiérrez, D. F.; et al. Celdas solares tipo perovskita y su estabilidad en el medio ambiente. *Ingenierías*. **2018**, 21 (80), 21-35
- 97 Lee, M. M.; et al. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science*. **2012**, 338 (6107), 643-647. DOI: 10.1126/science.1228604
- 98 Cottingham, P.; Brutchey, R. L. On the crystal structure of colloiddally prepared CsPbBr₃ quantum dots. *Chemical Communications*. **2016**, 52 (30), 5246–5249. DOI: 10.1039/C6CC01088A
- 99 Paul, T.; et al. Fabrication of all-inorganic CsPbBr₃ perovskite nanocubes for enhanced green photoluminescence. *Materials Today: Proceedings*. **2018**, 5 (1), 2234-2240. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.09.224
- 100 Cao, M.; et al. Recent advances and perspectives on light emitting diodes fabricated from halide metal perovskite nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry C*. **2019**, 7 (46), 14412–14440. DOI: 10.1039/C9TC03978C
- 101 Xiang, W.; Tress, W. Review on Recent Progress of All-Inorganic Metal Halide Perovskites and Solar Cells. *Advanced Materials*. **2019**, 31 (44), 1902851. DOI: 10.1002/adma.201902851
- 102 Yakunin, S.; et al. Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites. *Nature Communications*. **2015**, 6 (2015), 8056. DOI: 10.1038/ncomms9056
- 103 He, Y.; High spectral resolution of gamma-rays at room temperature by perovskite CsPbBr₃ single crystals. *Nature Communications*. **2018**, 9 (2018), 1609. DOI: 10.1038/s41467-018-04073-3
- 104 Møller, C. K. Crystal Structure and Photoconductivity of Caesium Plumbohalides. *Nature*. **1958**, 182 (1958), 1436. DOI: 10.1038/1821436a0
- 105 Zhang, P.; et al. Anisotropic Optoelectronic Properties of Melt-Grown Bulk CsPbBr₃ Single Crystal. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. **2018**, 9 (17), 5040-5046. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b01945
- 106 Brennan, M. C.; et al. Origins of the Size-Dependent Stokes Shift in CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*. **2017**, 139 (35), 12201-12208. DOI: 10.1021/jacs.7b05683

- 107 Dirin, D. N.; et al. Solution-Grown CsPbBr₃ Perovskite Single Crystals for Photon Detection. *Chemistry of Materials*. **2016**, 28 (23), 8470-8474. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04298
- 108 De Matteis, F.; et al. Optical Characterization of Cesium Lead Bromide Perovskites. *Crystals*. **2019**, 9 (6), 280-293. DOI: 10.3390/cryst9060280
- 109 Begum, R.; et al. Engineering interfacial charge transfer in CsPbBr₃ perovskite nanocrystals by heterovalent doping. *Journal of the American Chemical Society*. **2017**, 139 (2). DOI: 10.1021/jacs.6b09575
- 110 Kim, H. Y.; Kim, Y. S. Preparation of CsPbBr₃/PbS Core/Shell Perovskite Quantum Dot for Enhanced Stability in Polar Solvent. *SID Symposium Digest of Technical Papers*. **2018**, 49 (1), 1670-1673. DOI: 10.1002/sdtp.12307
- 111 Li, X. CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes. *Advanced Functional Materials*. **2016**, 26 (15), 2435–2445. DOI: 10.1002/adfm.201600109
- 112 Sun, Y.; et al. Research on the influence of polar solvents on CsPbBr₃ perovskite QDs. *RSC Advances*. **2021**, 11 (44), 27333–27337. DOI: 10.1039/D1RA04485K
- 113 Protesescu, L.; et al. Low-cost synthesis of highly luminescent colloidal lead halide perovskite nanocrystals by wet ball milling. *ACS Applied Nano Materials*. **2018**, 1 (3), 1300–1308. DOI: 10.1021/acsanm.8b00038
- 114 Pan, Q.; et al. Microwave-assisted synthesis of high-quality “all-inorganic” CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals and their application in light emitting diodes. *Journal Materials Chemistry C*. **2017**, 5 (42), 10947–10954. DOI: 10.1039/C7TC03774K
- 115 Gao, B.; Meng, J. High efficiently CsPbBr₃ perovskite solar cells fabricated by multi-step spin coating method. *Solar Energy*. **2020**, 211 (2020), 1223–1229. DOI: 10.1016/j.solener.2020.10.045
- 116 Zhai, W.; et al. Solvothermal Synthesis of Ultrathin Cesium Lead Halide Perovskite Nanoplatelets with Tunable Lateral Sizes and Their Reversible Transformation into Cs₄PbBr₆ nanocrystals. *Chemistry of Materials*. **2018**, 30 (11), 3714–3721. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b00612
- 117 Pu, Y.; et al. Colloidal Synthesis of Semiconductor Quantum Dots toward Large-Scale Production: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2018**, 57 (6), 1790–1802. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04836
- 118 Ng, C. K.; Yin, W.; Li, H.; Jasieniak, J. J. Scalable synthesis of colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystals with high reaction yields through solvent and ligand engineering. *Nanoscale*. **2020**, 12 (8), 4859-4867. DOI: 10.1039/C9NR10726F
- 119 Yarema, M.; et al. Upscaling Colloidal Nanocrystal Hot-Injection Syntheses via Reactor Underpressure. *Chemistry of Materials*. **2017**, 29 (2), 796-803. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04789

- 120 Li, Y.; et al. Revealing the Formation Mechanism of CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals Produced via a Slowed-Down Microwave-Assisted Synthesis. *Angewandte Chemie*. **2018**, 57 (20), 5833-5837. DOI: 10.1002/anie.201713332
- 121 Udayabhaskararao, T.; et al. Nucleation, Growth, and Structural Transformations of Perovskite Nanocrystals. *Chemistry of Materials*. **2017**, 29 (3), 1302-1308. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04841
- 122 Li, Y.; et al. Highly luminescent and stable CsPbBr₃ perovskite quantum dots modified by phosphine ligands. *Nano Research*. **2019**, 12 (2019), 785-789. DOI: 10.1007/s12274-019-2289-8
- 123 Evans, C. M.; Evans, M. E.; Krauss, T. D. Mysteries of TOPSe revealed: insights into quantum dot nucleation. *Journal of American Chemical Society*. **2010**. 132 (32), 10973-10975. DOI: 10.1021/ja103805s
- 124 Steckel J. S. et al. On the mechanism of lead chalcogenide nanocrystal formation *Journal of American Chemical Society*. **2006**. 128 (40), 13032–13033. DOI: 10.1021/ja062626g
- 125 García Gutiérrez D. I. et al. On the role of Pb⁰ atoms on the nucleation and growth of PbSe and PbTe nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*. **2013**, 15 (2013). DOI: 10.1007/s11051-013-1620-7
- 126 Shangguan, Z. et al. The stability of metal halide perovskite nanocrystals — a key issue for the application on quantum-dot-based micro light-emitting diodes display. *Nanomaterials*. **2020**. 10 (7). DOI: 10.3390/nano10071375
- 127 Smart, L. & Moore, E. Solid State Chemistry: An Introduction. Taylor & Francis: USA, 2005. ISBN 0-203-49635-3
- 128 Wang, K. et al. All-inorganic cesium lead iodide perovskite solar cells with stabilized efficiency beyond 15%. *Nature Communications*. **2018**. 9 (1). DOI: 10.1038/s41467-018-06915-6
- 129 Liu, Z. et al. Ligand mediated transformation of cesium lead bromide perovskite nanocrystals to lead depleted Cs₄PbBr₆ nanocrystals. *Journal of American Chemical Society*. **2017**. 139 (15), 5309–5312. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01409>
- 130 Li, Y. et al. Reversible transformation between CsPbBr₃ and Cs₄PbBr₆ nanocrystals. *CrystEngComm*. **2018**. 20 (34), 4900–4904. DOI: 10.1039/C8CE00911B
- 131 Castillo Ruiz, E. A.; García Gutiérrez, D. F.; García Gutiérrez, D. I. High-yield synthesis of CsPbBr₃ nanoparticles: diphenylphosphine as a reducing agent and its effect in Pb-seeding nucleation and growth. *Nanotechnology*. **2022**. 33 (2022). 155604-155618. DOI: 10.1088/1361-6528/ac46d8
- 132 Kumawat, N. et al. Metal Doping/Alloying of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals and their Applications in Light-Emitting Diodes with Enhanced

- Efficiency and Stability. *Israel Journal of Chemistry*. **2019**. 59 (8). DOI: 10.1002/ijch.201900031
- 133 Wang, H. High-Performance CsPb_{1-x}Sn_xBr₃ Perovskite Quantum Dots for Light-Emitting Diodes. *Angewandte Chemie – International Edition*. **2017**. 56 (44). DOI: 10.1002/anie.201706860
- 134 Zou, S. et al. Stabilizing Cesium Lead Halide Perovskite Lattice through Mn (II) Substitution for Air-Stable Light-Emitting Diodes. *Journal of the American Chemical Society*. **2017**. 139 (33). DOI: 10.1021/jacs.7b04000
- 135 Parobek, D. et al. Direct Hot-Injection Synthesis of Mn-Doped CsPbBr₃ Nanocrystals. *Chemistry of Materials*. **2018**. 30 (9). DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b00310
- 136 Jung, S. et al. Enhancement of Photoluminescence Quantum Yield and Stability in CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots by Trivalent Doping. *Nanomaterials*. **2020**. 10 (4). DOI: 10.3390/nano10040710
- 137 Begum, R. et al. Engineering interfacial charge transfer in CsPbBr₃ perovskite nanocrystals by heterovalent doping. *Journal of the American Chemical Society*. **2017**. 139 (2). DOI: 10.1021/jacs.6b09575
- 138 Zhang, X. et al. Strong Blue Emission from Sb³⁺-Doped Super Small CsPbBr₃ Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry Letters*. **2019**. 10 (8). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b00790
- 139 Wu, Y. et al. Progress and perspective on CsPbX₃ nanocrystals for light emitting diodes and solar cells. *Journal of Applied Physics*. **2020**. 128 (5). DOI: 10.1063/5.0014045
- 140 Song, J. et al. Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX₃). **2015**. *Advanced Materials*, 27 (44). DOI: 10.1002/adma.201502567
- 141 Si, J. et al. Efficient and High-Color-Purity Light-Emitting Diodes Based on in Situ Grown Films of CsPbX₃ (X = Br, I) Nanoplates with Controlled Thicknesses. *ACS Nano*. **2017**. 11 (11). DOI: 10.1021/acsnano.7b05191
- 142 Pan, J. et al. Highly Efficient Perovskite-Quantum-Dot Light-Emitting Diodes by Surface Engineering. *Advanced Materials*. **2016**. 28 (39). DOI: 10.1002/adma.201600784
- 143 Yang, D. et al. Interfacial Synthesis of Monodisperse CsPbBr₃ Nanorods with Tunable Aspect Ratio and Clean Surface for Efficient Light-Emitting Diode Applications. *Chemistry of Materials*. **2019**. 31 (5). DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b04651
- 144 Lan, J. et al. One pot gram-scale synthesis of CsPbBr₃ nanocrystals and their application in green LED. *Journal of Luminescence*. **2019**. 210 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.03.014

- 145 Yu, H. et al. Green light-emitting devices based on perovskite CsPbBr₃ quantum
dots. *Frontiers in Chemistry*. **2018**. 6 (2018). DOI: 10.3389/fchem.2018.00381
- 146 Li, J. et al. 50-Fold EQE Improvement up to 6.27% of Solution-Processed All-
Inorganic Perovskite CsPbBr₃ QLEDs via Surface Ligand Density Control.
Advanced Materials. **2017**. 29 (5). DOI: 10.1002/adma.201603885
- 147 Zhang, X. et al. All-Inorganic Perovskite Nanocrystals for High-Efficiency Light
Emitting Diodes: Dual-Phase CsPbBr₃-CsPb₂Br₅ Composites. *Advanced*
Functional Materials. **2016**. 26 (25). DOI: 10.1002/adfm.201600958
- 148 Lu, C. et al. Cesium Oleate Precursor Preparation for Lead Halide Perovskite
Nanocrystal Synthesis: The Influence of Excess Oleic Acid on Achieving
Solubility, Conversion, and Reproducibility. *Chemistry of Materials*. **2019**. 31 (1),
62–67. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b04876
- 149 Beek, W. J. E. et al. Hybrid Zinc Oxide Conjugated Polymer Bulk Heterojunction
Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2005**. 109 (19), 9505-9516.
DOI: 10.1021/jp050745x
- 150 Sigma-Aldrich. Hexane anhydrous 95%. México: Sigma-Aldrich. Recuperado de:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/296090?lang=es®ion=MX>
X (recuperado el 22 de febrero de 2022)
- 151 Sigma-Aldrich. Ethanol 99.5%. México: Sigma-Aldrich. Recuperado de:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/vetec/v001298?lang=es®ion=MX>
MX (recuperado el 14 de marzo 2022)
- 152 Biocuatro. Fischerscope X-Ray Xan. Recuperado de
<https://biocuatro.com/product/fischerscope-x-ray-xan-215/> (recuperado el 15 de
marzo de 2022)
- 153 Liashenko, T. G. et al. Electronic structure of CsPbBr_{3-x}Cl_x perovskites: synthesis,
experimental characterization, and DFT simulations. *Physical Chemistry*
Chemical Physics. **2019**. 21 (35), 18930-18938. DOI: 10.1039/C9CP03656C
- 154 Sung, H. K.; Kyoung-Duck, P.; Hong, S. L. Growth kinetics and optical properties
of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals. *Energies*. **2021**. 14 (2), 275. DOI:
10.3390/en14020275
- 155 Akbari, A. et al. The comparison of antibacterial activities of CsPbBr₃ and ZnO
nanoparticles. *International Nano Letters*. **2019**. 9 (2019), 349–353. DOI:
10.1007/s40089-019-0280-8
- 156 Bruker Optics. Guide for Infrared Spectroscopy. USA: Cornell Center for
Materials Research. Recuperado de: [https://www.ccmr.cornell.edu/wp-
content/uploads/sites/2/2015/11/GuideforInfraredspectroscopy.pdf](https://www.ccmr.cornell.edu/wp-content/uploads/sites/2/2015/11/GuideforInfraredspectroscopy.pdf) (recuperado el
20 de marzo de 2022).
- 157 Spectral Database for Organic Compounds. Japan: National Institute of Advanced
Industrial Science and Technology. Recuperado de:

- https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (recuperado el 21 de marzo de 2022).
- 158 Mourdikoudis, S.; Liz-Marzán, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. *Chemistry of Materials*. **2013**. 25 (9), 1465-1476. DOI: 10.1021/cm4000476
- 159 Vermaas, B. (2018). Elucidation of surface-ligand interactions in inorganic lead halide perovskite nanocrystals with vibrational spectroscopy. Tesis de Licenciatura. Universiteit Van Amsterdam. Julio 2018
- 160 Sigma-Aldrich. IR Spectrum Table & Chart. México: Sigma-Aldrich. Recuperado de: <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table> (recuperado el 23 de marzo de 2022).
- 161 Bhunia, S. K.; Pradhan, N.; Jana, N. R. Vitamin B₁ Derived Blue and Green Fluorescent Carbon Nanoparticles for Cell-Imaging Application. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2014**. 6 (10), 7672-7679. DOI: 10.1021/am500964d
- 162 Dey, A. et al. State of the Art and Prospects for Halide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano*. **2021**. 15 (7), 10775-10981. DOI: 10.1021/acsnano.0c08903
- 163 Zhang, Y. et al. A “Tips and Tricks” Practical Guide to the Synthesis of Metal Halide Perovskite Nanocrystals. *Chemistry of Materials*. **2020**. 32 (13), 5410-5423. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c01735
- 164 Smock, S. R.; Williams, T. J.; Brutchey, R. L. Quantifying the Thermodynamics of Ligand Binding to CsPbBr₃ Quantum Dots. *Angewandte Chemie*. **2018**. 57 (36), 11711-11715. DOI: 10.1002/anie.201806916
- 165 Palazon, F. et al. Changing the Dimensionality of Cesium Lead Bromide Nanocrystals by Reversible Postsynthesis Transformations with Amines. *Chemistry of Materials*. **2017**. 29 (10), 4167-4171. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00895
- 166 Chen, Z. et al. Boosting Photocatalytic CO₂ Reduction on CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals by Immobilizing Metal Complexes. *Chemistry of Materials*. **2020**. 32 (4), 1517-1525. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b04582
- 167 Pan, J. et al. Highly Efficient Perovskite-Quantum-Dot Light-Emitting Diodes by Surface Engineering. *Advanced Materials*. **2016**. 28 (39), 8718-8725. DOI: 10.1002/adma.201600784
- 168 Uddin, M. A. et al. Mechanistic Exploration of Dodecanethiol-Treated Colloidal CsPbBr₃ Nanocrystals with Photoluminescence Quantum Yields Reaching Near 100%. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2019**. 123 (29), 18103-18112. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b05612
- 169 Li, F. et al. Postsynthetic surface trap removal of CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) quantum dots via ZnX₂/hexane solution toward an enhanced luminescence quantum yield. *Chemistry of Materials*. **2018**. 30 (23), 8546-8554. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b03442.

- 170 Dave, K. et al. Improvement in quantum yield by suppression of trions in room temperature synthesized CsPbBr₃ perovskite quantum dots for backlight display. *Nanoscale*. **2020**. 12 (6), 3820-3826. DOI: 10.1039/C9NR09056H
- 171 Shangquan, Z. et al. The Stability of Metal Halide Perovskite Nanocrystals—A Key Issue for the Application on Quantum-Dot-Based Micro Light-Emitting Diodes Display. *Nanomaterials*. **2020**. 10 (7), 1375. DOI: 10.3390/nano10071375
- 172 Kaur, G. et al. Unravelling the Underlying Hot Carrier Transfer and Relaxation Pathways in Type-1 CsPbBr₃-PbS System. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2021**. 125 (19), 10516-10525. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c02233
- 173 Zhang, Y. et al. Systematic Microwave-Assisted Postsynthesis of Mn-Doped Cesium Lead Halide Perovskites with Improved Color-Tunable Luminescence and Stability. *Nanomaterials*. **2022**. 12 (15), 2535. DOI: 10.3390/nano12152535
- 174 Wang, F. et al. Room-temperature synthesis of Mn²⁺-doped CsPb(Br/Cl)₃ nanocrystal thin films with high Mn substitution ratio. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **2021**. 32 (2021), 27647-27655. DOI: 10.1007/s10854-021-07141-5
- 175 Yang, J. et al. Enhancing Mn Emission of CsPbCl₃ Perovskite Nanocrystals via Incorporation of Rubidium Ions. *Materials Research Bulletin*. **2021**. 133 (2021). DOI: /10.1016/j.materresbull.2020.111080
- 176 Zhou, Q. et al. Light-Responsive Luminescent Materials for Information Encryption Against Burst Force Attack. *Nano Micro Small*. **2021**. 17 (20). DOI: 10.1002/sml.202100377
- 177 Zhang, W. et al. CsPb(Br/Cl)₃ Perovskite Nanocrystals with Bright Blue Emission Synergistically Modified by Calcium Halide and Ammonium Ion. **2022**. 12 (12), 2026. DOI: 10.3390/nano12122026
- 178 Pandey, N.; Chakrabarti, S. Understanding the Effect of Mn Doping in CsPbBr₃ Using Ab-Initio Method With Experimental Validation. *IEEE Journal of Photovoltaics*. **2020**. 10 (5), 1359-1364. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2020.3005210
- 179 Liu, W. et al. Mn²⁺-doped lead halide perovskite nanocrystals with dual-color emission controlled by halide content. *Journal of the American Chemical Society*. **2016**. 138 (45), 14954–14961. DOI: 10.1021/jacs.6b08085
- 180 Khan, M. I. et al. Improving the Structural, Optical and Photovoltaic Properties of Sb- and Bi- Co-Doped MAPbBr₃ Perovskite Solar Cell. *Coatings*. **2022**. 12 (3), 386. DOI: 10.3390/coatings12030386
- 181 Zhou, X. et al. Near-Unity Quantum Yield and Superior Stable Indium-Doped CsPbBr_xI_{3-x} Perovskite Quantum Dots for Pure Red Light-Emitting Diodes. *Advanced Optical Materials*. **2021**. 10 (2). DOI: 10.1002/adom.202101517
- 182 Wang, P. et al. All-solution-processed, highly efficient and stable green light-emitting devices based on Zn-doped CsPbBr₃/ZnS heterojunction quantum dots.

- Journal of Materials Science*. **2021**. 56 (2021), 4161-4171. DOI: 10.1007/s10853-020-05527-0
- 183 Dursun, I. et al. CsPb₂Br₅ Single Crystals: Synthesis and Characterization. *ChemSusChem*. **2017**. 10 (19). DOI: 10.1002/cssc.201701131
- 184 Zhang, X. et al. All-Inorganic Perovskite Nanocrystals for High-Efficiency Light Emitting Diodes: Dual-Phase CsPbBr₃-CsPb₂Br₅. *Advanced Functional Materials*. **2016**. 26 (25), 4595-4600. DOI: 10.1002/adfm.201600958
- 185 Jiang, G. et al. Highly Luminescent and Water-Resistant CsPbBr₃-CsPb₂Br₅ Perovskite Nanocrystals Coordinated with Partially Hydrolyzed Poly(methyl methacrylate) and Polyethylenimine. *ACS Nano*. **2019**. 13 (9), 10386-10396. DOI: 10.1021/acsnano.9b04179
- 186 Liu, Z. et al. Efficient Carbon-Based CsPbBr₃ Inorganic Perovskite Solar Cells by Using Cu-Phthalocyanine as Hole Transport Material. *Nano-Micro Letters*. **2018**. 34 (10). DOI: 10.1007/s40820-018-0187-3
- 187 Moulder, F. et al. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer: USA, 1992.
- 188 Endres, J. et al. Electronic structure of the CsPbBr₃/polytriarylamine (PTAA) system. *Journal of Applied Physics*. **2017**. 121 (3). DOI: 10.1063/1.4974471
- 189 Vishaka, H. V. et al. Lattice constriction and trapped excitons: a structure–property relationship unveiled in CsPbBr₃ perovskite QDs. *Journal of Materials Chemistry C*. **2020**. 8 (47) 17090–17098. DOI: 10.1039/D0TC04120C
- 190 Ravi, V. K. et al. Origin of the substitution mechanism for the binding of organic ligands on the surface of CsPbBr₃ perovskite nanocubes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. **2017**. 8 (20), 4988-4994. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b02192
- 191 Sun, Y. et al. Research on the influence of polar solvents on CsPbBr₃ perovskite QDs. *RSC Advances*. **2021**. 11 (44), 27333-27337. DOI: 10.1039/D1RA04485K
- 192 Shi, S. et al. Surface Regulation of CsPbBr₃ Quantum Dots for Standard Blue-Emission with Boosted PLQY. *Advanced Optical Materials*. **2020**. 8 (12). DOI: 10.1002/adom.202000167
- 193 Yang, D. et al. Surface Halogen Compensation for Robust Performance Enhancements of CsPbX₃ Perovskite Quantum Dots. *Advanced Optical Materials*. **2019**. 7 (11). DOI: 10.1002/adom.201900276
- 194 Deng, J. et al. Sb³⁺-Doped dual-phase perovskite nanocrystals with strong green luminescence and excellent Water and thermal stability. *Materials Research Bulletin*. **2021**. 140 (2021). DOI: 10.1016/j.materresbull.2021.111296
- 195 van der Stam, W. et al. Highly Emissive Divalent-Ion-Doped Colloidal CsPb_{1-x}M_xBr₃ Perovskite Nanocrystals through Cation Exchange. *Journal of the American Chemical Society*. **2017**. 139 (11), 4087-4097. DOI: 10.1021/jacs.6b13079

- 196 du Fossé, I. Limits of Defect Tolerance in Perovskite Nanocrystals: Effect of Local
Electrostatic Potential on Trap States. *Journal of the American Chemical Society*.
2022. 144 (25), 11059-11063. DOI: 10.1021/jacs.2c02027
- 197 Cottingham, P.; Brutchey, R. L. et al. On the crystal structure of colloiddally
prepared CsPbBr₃ quantum dots. *Chemical Communications*. **2016**. 52 (30), 5246-
5249. DOI: 10.1039/C6CC01088A
- 198 Ezzeldien, M. et al. Electronic and optical properties of bulk and surface of
CsPbBr₃ inorganic halide perovskite a first principles DFT 1/2 approach. *Scientific
Reports*. **2021**. 11 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-99551-y
- 199 Stoumpos, C. C. et al. Crystal Growth of the Perovskite Semiconductor CsPbBr₃:
A New Material for High-Energy Radiation Detection. *Crystal Growth & Design*.
2013. 13 (7), 2722-2727. DOI: 10.1021/cg400645t
- 200 Butkus, J. et al. The Evolution of Quantum Confinement in CsPbBr₃ Perovskite
Nanocrystals. *Chemistry of Materials*. **2017**. 29 (8), 3644-3652. DOI:
10.1021/acs.chemmater.7b00478
- 201 Zhong, Q. et al. L-Type Ligand-Assisted Acid-Free Synthesis of CsPbBr₃
Nanocrystals with Near-Unity Photoluminescence Quantum Yield and High
Stability. *Nano Letters*. **2019**. 19 (6), 4151-4157. DOI:
10.1021/acs.nanolett.9b01666
- 202 Makula, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap
Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The
Journal of Physical Chemistry Letters*. **2018**. 9 (23), 6814-6817.
DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b02892

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Nanopartículas de CsPbBr ₃ depositadas en película delgada. La luminiscencia intensa en el espectro visible lo hace atractivo como material emisor	4
Figura 2. Lámpara de Argand (<i>Argand01</i> , por <i>Torsten Scherning</i> . Recuperado de [40] bajo Etiqueta de Dominio Público).....	5
Figura 3. Iluminación por estado sólido: a) foco incandescente (<i>bulb-761786</i> , por <i>Asar Studios</i> . Recuperado de [43] bajo Etiqueta de Dominio Público); b) lámpara fluorescente (<i>Three energy saving light bulbs</i> , por <i>Anton Fomkin</i> , recuperado de [44] bajo licencia CC BY 2.0); c) diodo emisor de luz (<i>RGB LED</i> , por <i>Tyler Nienhouse</i> , recuperado de [45] bajo licencia CC BY 2.0)	7
Figura 4. Diagrama molecular esquemático para una molécula de H ₂ . Se observa el nivel enlace de menor energía y el nivel anti-enlace de mayor energía. (<i>Addition of connecting the bonds in common in the molecular orbital diagram</i> , por <i>Chem507f10grp4</i> , recuperado de [54], bajo Etiqueta de Dominio Público)	12
Figura 5. Diagrama de Perrin-Jablonski. Se indican algunos de los mecanismos de desexcitación energética. (<i>Diagramme de</i>	

	<i>Jablonski</i> , por <i>Maurel Damien</i> . Recuperado y traducido al español de [56] bajo licencia CC BY-SA 1.0)	14
Figura 6.	Formación de bandas para un semiconductor inorgánico y cristalino. Los espacios entre bandas son regiones energéticamente prohibidas, según dicta la mecánica cuántica. (<i>Semiconductor band structure (lots of bands)</i> , por <i>Tim Starling</i> . Recuperado de [67], bajo licencia CC BY-SA 3.0)	19
Figura 7.	Distribución Fermi-Dirac. En el eje y: $F(E)$; en el eje x: E . La línea punteada corresponde a $T = 0$ K. E_F se posiciona en 0. (<i>Fermi dirac distr</i> , por <i>Vulpecula</i> . Recuperado de [68], bajo licencia CC BY-SA 3.0)	20
Figura 8.	Diagrama de bandas de una unión p-n. (<i>Pn junction equilibrium</i> , por <i>Matt Britt</i> . Recuperado de [69] bajo licencia CC BY-SA 2.5).....	26
Figura 9.	Curva I-V esquemática. La representación de la corriente en la polarización inversa está magnificada con propósitos ilustrativos	27
Figura 10.	Esquema para un diodo con heteroestructuras y pozo cuántico. E_v y E_c representan la banda de valencia y conducción, respectivamente	30
Figura 11.	Esquema para un OLED convencional: 1) cátodo; 2) CTE; 3) CE; 4) CTH; 5) ánodo; 6) sustrato donde reside el ánodo. (<i>OLED-Schema</i> , por <i>Crux</i> . Recuperado de [72] bajo licencia CC BY-SA 2.5).....	34

Figura 12. Efecto de confinamiento cuántico. La diferencia en color corresponde a distintas distribuciones de tamaños de partícula. (<i>Quantum Dots (5885546148)</i> , por <i>NIST</i> . Recuperado de [78] bajo Etiqueta de Dominio Público)	37
Figura 13. Estructura tipo perovskita ideal. (<i>Sr 2 Ru O 4 Layered Perovskite Structure</i> , por <i>Calavicci</i> . Recuperado y adaptado de [83] bajo etiqueta CC0 1.0).....	39
Figura 14. Cristal de “CsPbBr ₃ ” en tamaño “bulk”. Recuperada de [105].....	42
Figura 15. Proceso de síntesis para nanopartículas de CsPbBr ₃ : a) dispersión coloidal de nanopartículas de CsPbBr ₃ ; b) centrifugadora Allegra X-22R; c) nanopartículas de CsPbBr ₃ para su caracterización y estudio.....	54
Figura 16. Espectrofotómetro Cary 5000.....	58
Figura 17. Espectrofotómetro Perkin Elmer LS 55	58
Figura 18. Microscopio electrónico de transmisión modelo FEI Titan G ² 80-300.....	61
Figura 19. Difractómetro de rayos-X D2 Phaser	62
Figura 20. Fischerscope X-Ray Xan, para la realización del análisis XRF <i>Fischerscope X-Ray Xan</i> por <i>Fischer</i> . Recuperado de [152]. .	63
Figura 21. Espectrofotómetro Interspec 200-X	64

Figura 22. Esquema de LED fabricado con NPs de CsPbBr ₃ (no a escala)	65
Figura 23. Limpiador con ultrasonido modelo Branson 1800 para el lavado de sustratos	66
Figura 24. Spin Coater modelo Ossila. Se depositaron las CTH, CE y CTE.....	67
Figura 25. Proceso PVD para la elaboración del dispositivo LED: a) vista de equipo PVD; b) vista de equipo PVD y resistencia; c) máscara de patrón de deposición de cátodos; d) apariencia final de cátodo en sustratos de vidrio	68
Figura 26. Keithley modelo 6487	69
Figura 27. Arreglo de caracterización para espectro de electroluminiscencia: a) Fuente de voltaje LG modelo GP-4303D; b) arreglo de fuente de voltaje y espectrómetro; c) vista a base de conexión para LED.....	69
Figura 28. Espectros de UV-Vis y PL de nanopartículas de CsPbBr ₃ : a) condición 1; b) condición 2; c) condición 3. λ_{abs} = longitud de onda de absorbancia principal. λ_{em} = longitud de onda de emisión de fotoluminiscencia. FWHM = ancho de campana a la mitad en PL.	70
Figura 29. PLQY a través del tiempo de las nanopartículas de CsPbBr ₃ sintetizadas.....	73

- Figura 30.** Espectro FTIR para tres condiciones de nanopartículas de CsPbBr₃. En la leyenda: 1 – Cond. 1; 2 – Cond. 2; 3 – Cond. 3. Medición corresponde al tiempo de 1 día **74**
- Figura 31.** TEM BF (56 kX) para nanopartículas de CsPbBr₃. Cond. 1: a) 1 día; b) 40 días; c) 80 días. Cond. 2: d) 1 día; e) 40 días; f) 80 días. Cond. 3: g) 1 día; h) 40 días; i) 80 días **78**
- Figura 32.** Imágenes HAADF-STEM de las nanopartículas de CsPbBr₃: a) condición 1; b) condición 2; c) condición 3. En los círculos rojos: partículas pequeñas y cuasi-esféricas..... **79**
- Figura 33.** Partículas de Pb⁰/PbBr₂ en superficie de nanocristales de CsPbBr₃: a) modalidad HAADF-STEM; b) modalidad TEM BF. Se encierran algunas de ellas en un círculo rojo **79**
- Figura 34.** Distribución de tamaño de partícula para nanopartículas de CsPbBr₃. Cond. 1: a) 1 día; b) 40 días; c) 80 días. Cond. 2: d) 1 día; e) 40 días; f) 80 días. Cond. 3: g) 1 día; h) 40 días; i) 80 días. Eje y: Cuentas en u.a. Todas las gráficas están en la misma escala y **81**
- Figura 35.** Imágenes TEM BF (21 kX, 80 días) mostrando aglomerados en las muestras analizadas de nanopartículas de CsPbBr₃: a) condición 1; b) condición 2; c) condición 3 **83**
- Figura 36.** Imágenes HRTEM (620 kX) de nanopartículas de CsPbBr₃. Cond. 1: a) 40 días; b) 80 días; Cond. 2: c) 40 días; d) 80 días; Cond. 3: e) 40 días; f) 80 días..... **87**

- Figura 37.** Análisis SAED a las nanopartículas de CsPbBr₃ sintetizadas. Cond. 1: a) 1 día; b) 40 días; c) 80 días. Cond. 2: d) 1 día; e) 40 días; f) 80 días. Cond. 3: g) 1 día; h) 40 días; i) 80 días. Nanopartículas de CsPbBr₃ en fase: “M” = monoclinica; “O” = ortorrómbica; C = cúbica; R = romboédrica (Cs₄PbBr₆)..... **90**
- Figura 38.** Análisis XRD a nanopartículas de CsPbBr₃. Cond. 1: a) 1 día; b) 40 días; c) 80 días. Cond. 2: d) 1 día; e) 40 días; f) 80 días. Cond. 3: g) 1 día; h) 40 días; i) 80 días. Nanopartículas de CsPbBr₃ en fase: sin letra = monoclinica; “O” = ortorrómbica; “T” = tetragonal (CsPb₂Br₅); “R” = romboédrica (Cs₄PbBr₆) . **93**
- Figura 39.** Posibles partículas de CsPb₂Br₅ en la muestra de TEM de nanopartículas de CsPbBr₃ **96**
- Figura 40.** Análisis EDXS a nanopartículas de CsPbBr₃ (condición 2, 40 días) mediante TEM **98**
- Figura 41.** Análisis XRF a nanopartículas de CsPbBr₃ (condición 2, a 40 días)..... **99**
- Figura 42.** Análisis completo a través de XPS a nanopartículas de CsPbBr₃ (condición 2)..... **101**
- Figura 43.** Análisis de alta resolución a través de XPS a nanopartículas de CsPbBr₃: a) Cs 3d; b) Pb 4f; c) Br 3d; d) Mn 2p; e) Sb 3d..... **102**

- Figura 44.** Desempeño de dispositivo LED fabricado con nanopartículas de CsPbBr₃: a) curva I-V; b) espectro de electroluminiscencia; c) esquema de capas para LED fabricado **107**
- Figura 45.** Una de las gráficas de Tauc de las muestras analizadas (condición 2, día 1), construida a partir del procedimiento mencionado en el párrafo anterior. Se muestra la intersección de la extrapolación de la recta contra el eje x **136**
- Figura 46.** Gráficas construidas para el cálculo del PLQY por el método indirecto. Condición 1, 1 día: a) espectroscopia UV-Vis; b) PL; c) gráfica con m_x . Rodamina B: a) espectroscopia UV-Vis; b) PL; c) gráfica con m_s . Se utilizó, para este caso, una $\lambda_{exc} = 489$ nm, para ambas muestras **137**
- Figura 47.** Espectro de excitación ($\lambda_{em} = 515$ nm) de nanopartículas de CsPbBr₃ (condición 1) **137**
- Figura 48.** Espectro UV-Vis de oleato de cesio (CsOI), precursor de nanopartículas de CsPbBr₃ **138**
- Figura 49.** Espectro UV-Vis de nanopartículas de ZnO, utilizadas para elaboración de dispositivo LED **138**

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Distintos tipos de luminiscencia.....	10
Tabla 2. Diseño de experimentos para nanopartículas de CsPbBr ₃ y su dopaje.....	57
Tabla 3. Parámetros constantes para utilizar en la ec. (20). ^{58, 150-151}	60
Tabla 4. Propiedades ópticas de las nanopartículas de CsPbBr ₃ sintetizadas	71
Tabla 5. Valores de E _g óptico obtenidos mediante gráficas Tauc	72
Tabla 6. Cálculo de PLQY a través del tiempo, para las nanopartículas de CsPbBr ₃	73
Tabla 7. Asignación de señales FTIR a nanopartículas de CsPbBr ₃	74
Tabla 8. Medición de tamaño de partícula por condición y a través del tiempo	80
Tabla 9. Medición de distancias interplanares a través de HRTEM	86
Tabla 10. Planos característicos de nanopartículas de CsPbBr ₃ para análisis SAED.....	91
Tabla 11. Registro de señales de difracción (XRD) de nanopartículas de CsPbBr ₃	95

ANEXO

Para el cálculo del E_g óptico se construyeron gráficas Tauc a partir de las mediciones por espectroscopia UV-Vis (sección 3.1). Se utilizó la siguiente ecuación:²⁰²

$$(\epsilon h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (21)$$

Donde ϵ corresponde al coeficiente de absorción de la muestra (cm^{-1}); $h\nu$ a la energía del fotón incidente (**J**); B es una constante; E_g el *band-gap* óptico de la muestra (**J**) y γ representa el tipo de transición en el material (en este caso, para las nanopartículas de CsPbBr_3 , $\gamma = 1/2$ indicando una transición directa y permitida en sus bandas de energía. Cabe recordar que:

$$\epsilon = 2.302 \frac{A(\lambda)}{l} \quad (22)$$

Donde $A(\lambda)$ es la absorbancia de la muestra en función de la longitud de onda incidida (sin unidades) y l es el espesor de la celda de cuarzo utilizada para espectroscopia UV-Vis (cm). Así mismo:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (23)$$

Donde E es la energía de un fotón incidente (**J**); h es la constante de Planck ($h = 6.62607015 \times 10^{-34}$ J·s); ν es la frecuencia del fotón incidente (s^{-1}); c es la velocidad de la luz en el vacío ($c = 2.99792458 \times 10^8$ m/s) y λ la longitud de onda del fotón incidente en la muestra (m).

Para construir una gráfica de Tauc, se representan los valores de $(\epsilon h\nu)^{1/\gamma}$ en el eje y contra $h\nu$ en el eje x . El resultado será una curva con una región mostrando una pendiente lineal. Tomando el valor de $(\epsilon h\nu)^{1/\gamma} = 0$ y suponiendo la región lineal antes mencionada como una gráfica de una pendiente lineal con la forma $y = mx$, la extrapolación de esta recta hacia el eje x representará el valor de E_g óptico para la muestra analizada (figura 45).

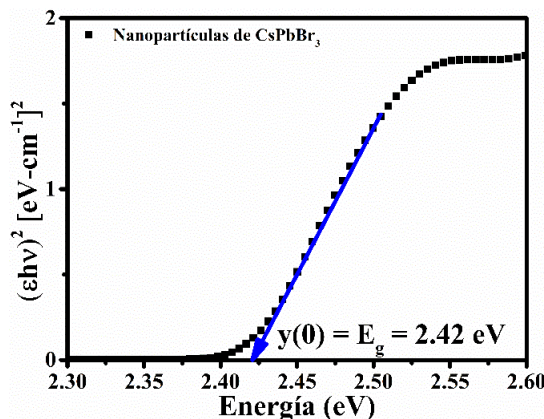


Figura 45. Una de las gráficas de Tauc de las muestras analizadas (condición 2, día 1), construida a partir del procedimiento mencionado en el párrafo anterior. Se muestra la intersección de la extrapolación de la recta contra el eje x .

Para el cálculo de PLQY con el método indirecto, se muestran las gráficas construidas para la condición 1 a 1 día (figuras 46a-c) y para la Rodamina B (figuras 46d-f). El área bajo la curva de cada espectro de PL se determinó mediante el software independiente OriginPro[®]; los pares de datos “Fluorescencia Integrada” contra absorbancia máxima (en este caso, el valor de Abs. en $\lambda_{\text{abs}} = 489$ nm) fueron ajustadas a un modelo lineal.

En el caso de las condiciones 2 y 3, se realizaron gráficas de este estilo, con la misma metodología. Con todo lo anterior, los datos de la tabla 3 y la ecuación (21), se determinó el valor de Φ_x para cada condición con respecto al tiempo.

Los parámetros de la Rodamina B cambiaron en función de la absorbancia máxima en cada condición. Para la condición 2 $\lambda_{\text{exc}} = 487$ nm y para la condición 3 $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm, en

la prueba de PL para la Rodamina B y nanopartículas de CsPbBr₃, según la respectiva condición.

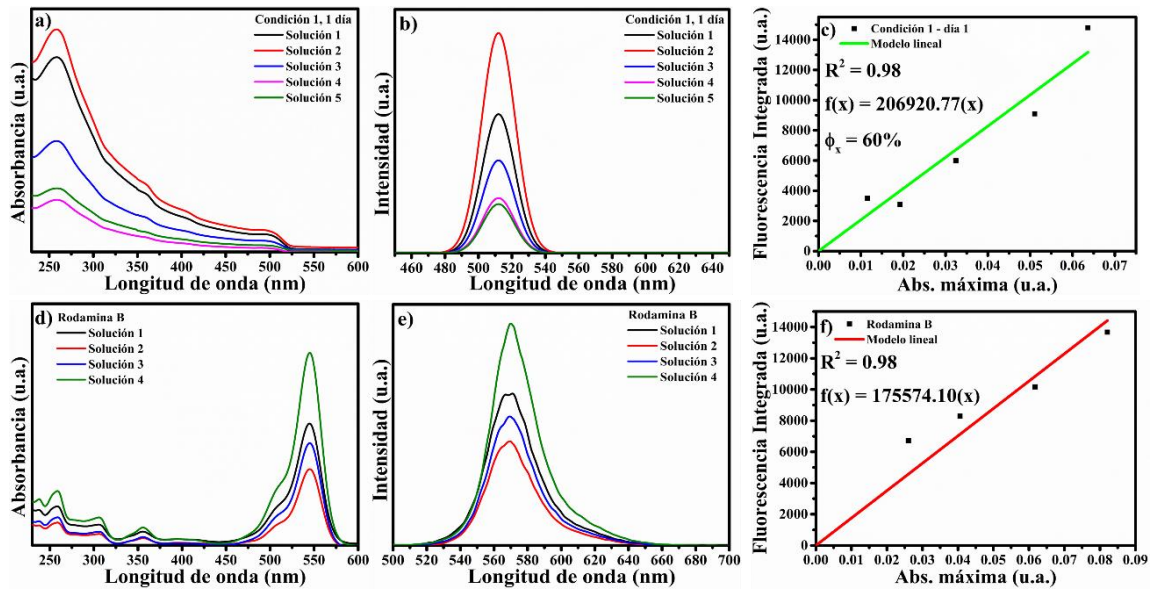


Figura 46. Gráficas construidas para el cálculo del PLQY por el método indirecto. Condición 1, 1 día: a) espectroscopia UV-Vis; b) PL; c) gráfica con m_x . Rodamina B: a) espectroscopia UV-Vis; b) PL; c) gráfica con m_s . Se utilizó, para este caso, una $\lambda_{exc} = 489$ nm, para ambas muestras.

Este espectro (figura 47) fue registrado mediante espectroscopia de fluorescencia (PL). Las rendijas de excitación y emisión fueron ajustadas a 15 nm y 4 nm, respectivamente; y se utilizó $\lambda_{em} = 515$ nm para un barrido de $\lambda_{exc} = 200$ nm – 800 nm.

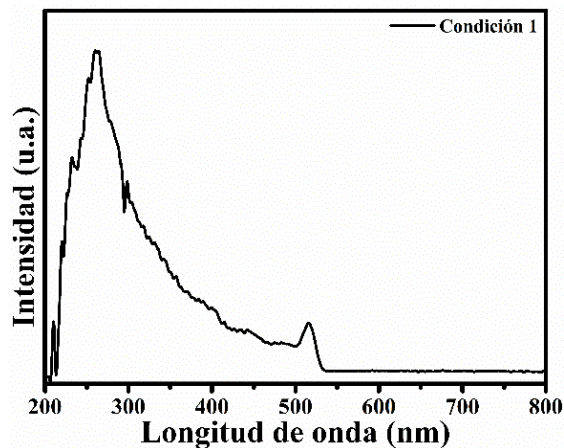


Figura 47. Espectro de excitación ($\lambda_{em} = 515$ nm) de nanopartículas de CsPbBr₃ (condición 1).

A continuación, se presenta la caracterización del oleato de cesio utilizado para la síntesis de las tres condiciones de nanopartículas de CsPbBr₃ (figura 48). Este reactivo presentó una banda empezando en los 350 nm y continuando hasta los 290 nm.

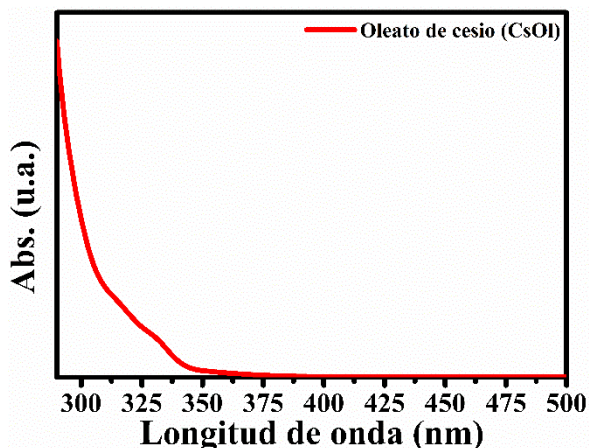


Figura 48. Espectro UV-Vis de oleato de cesio (CsOI), precursor de nanopartículas de CsPbBr₃.

La caracterización UV-Vis para las nanopartículas de ZnO se presenta a continuación (figura 49). Se encontraron tres bandas en las siguientes longitudes de onda de absorción: $\lambda_{\text{abs}} = 339 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{abs}} = 300 \text{ nm}$. La presencia de diferentes bandas en espectroscopia UV-Vis podría indicar una distribución de tamaño de partícula para las nanopartículas de ZnO sintetizadas con alta polidispersidad.

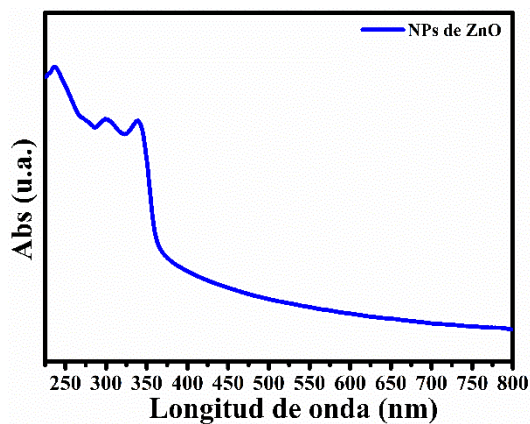


Figura 49. Espectro UV-Vis de nanopartículas de ZnO, utilizadas para elaboración de dispositivo LED.