



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales  
Instituto de Investigaciones en Materiales**

**“Determinación de las condiciones óptimas  
para la síntesis de nanopartículas de una  
perovskita libre de plomo”**

**TESIS**

Para optar por el grado de  
**Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales**

**P R E S E N T A**

I.Q. Gerardo Hernández Bucrin

**TUTOR PRINCIPAL**

Dr. Diego Solís Ibarra  
*Instituto de Investigaciones en Materiales*

**COMITÉ TUTOR**

Dr. Braulio Rodríguez Molina  
*Instituto de Química*

Dra. Lilian Iraís Olvera Garza  
*Instituto de Investigaciones en Materiales*

Ciudad de México, octubre 2022



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis padres, Lilia y Luciano

A mi hermano, Rodrigo

A quienes me han impulsado a seguir mi carrera académica

## **Agradecimientos**

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, a la Universidad Nacional Autónoma de México, y al CONACyT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría, con número de CVU 1014611. También agradezco al apoyo financiero otorgado por los proyectos PAPIIT IN216020 y CONACYT CB-A1-S-8729.

A mi tutor principal, el Dr. Diego Solís Ibarra, por aceptarme en su grupo de investigación, por su tiempo, sus enseñanzas y la confianza brindada durante el desarrollo de este trabajo.

A los miembros de mi Comité Tutor, el Dr. Braulio Rodríguez Molina y la Dra. Lilian Iraís Olvera Garza, por su apoyo en la revisión de mis avances semestrales.

A los miembros del jurado, la Dra. Monserrat Bizarro Sordo, el Dr. Jesús Rodríguez Romero, la Dra. Verónica García Montalvo y el Dr. Hugo Lara García, ya que sus comentarios y puntos de vista lograron enriquecer este trabajo.

A todo el personal del Instituto de Investigaciones en Materiales, en particular a los investigadores y técnicos académicos que me brindaron su apoyo en la realización de este proyecto. A la M.C. Adriana Tejeda Cruz del Laboratorio de Difracción de Rayos X, y al Fís. Josué Esaú Romero Ibarra del Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME).

A mis compañeros de laboratorio, Priscila, Paulina, Carina, Dulce, Yoarhy, Diego y Brenda, por instruirme en el manejo de diversos equipos utilizados en este proyecto, por brindarme sus opiniones, su amistad y sus consejos.

A mi compañera de maestría y gran amiga, Jathziri, por creer en mí, por nunca dejarme solo, y por seguir suponiendo un excelente ejemplo académico y personal.

## Abreviaturas

0D	Cero dimensional
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
Å	Angstrom
$E_g$	Energía de <i>band gap</i>
eV	Electrón volt
FFT	Transformada rápida de Fourier
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier
FWHM	Anchura a media altura
IR	Infrarrojo
LED	Diodo emisor de luz
NPs	Nanopartículas
PLE	Espectro de excitación de fotoluminiscencia
PL	Espectro de emisión de fotoluminiscencia
PLQY	Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia
PXRD	Difracción de rayos X de polvos
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
UV	Ultravioleta
UV-vis	Espectroscopía de absorción UV-visible

# Contenido

<b>Abreviaturas</b> .....	<b>iii</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>vi</b>
<b>Lista de Tablas</b> .....	<b>vii</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>1</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>2</b>
<b>1. Introducción</b> .....	<b>3</b>
1.1. Iluminación .....	4
1.2. LEDs .....	6
1.3. Materiales alternativos .....	10
<b>2. Antecedentes</b> .....	<b>11</b>
2.1. Estructura, propiedades y aplicaciones de las perovskitas de haluro .....	11
2.2. Perovskitas libres de plomo.....	15
2.2.1. Perovskitas dobles .....	17
2.2.2. Perovskitas laminares dobles.....	18
2.3. Nanocristales de $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ .....	21
<b>Hipótesis</b> .....	<b>25</b>
<b>Objetivo general</b> .....	<b>25</b>
<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>25</b>
<b>3. Resultados</b> .....	<b>26</b>
3.1. Síntesis de nanopartículas de $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ por el método de <i>hot-injection</i> .....	26
3.2. Efecto de las condiciones de síntesis en las propiedades ópticas de las nanopartículas .....	32
3.2.1. Concentración de las sales precursoras .....	32
3.2.2. Temperatura de inyección .....	42
3.2.3. Concentración del agente nucleante .....	43
3.2.4. Concentración de los ligantes.....	44
3.3. Importancia del lavado de las nanopartículas.....	47
<b>4. Conclusiones</b> .....	<b>52</b>
4.1. Trabajo a futuro.....	53

<b>5. Metodología</b> .....	<b>54</b>
5.1. Síntesis de Cs <sub>4</sub> MnBi <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> .....	54
5.1.1. Síntesis de NPs de Cs <sub>4</sub> MnBi <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> por el método de <i>hot-injection</i> .....	54
5.1.2. Síntesis asistida por ácido de polvos microcristalinos .....	56
5.2. Difracción de rayos X de polvos (PXRD).....	56
5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	57
5.4. Espectroscopía de Absorbancia UV-visible (UV-vis).....	58
5.5. Espectroscopía de excitación (PLE) y emisión (PL) de fotoluminiscencia.....	59
5.6. Mediciones de rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia (PLQY) .....	59
5.7. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	61
<b>6. Anexo: Información Suplementaria</b> .....	<b>62</b>
6.1. Semiconductores .....	62
6.2. Teoría de bandas .....	63
6.3. Recombinación radiante y no radiante .....	64
6.4. Mecanismo de emisión de la perovskita Cs <sub>4</sub> MnBi <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> .....	66
<b>Referencias</b> .....	<b>67</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Evolución en el uso de distintos tipos de bombillas en los hogares de Estados Unidos en el periodo de 2015 al 2020 [5].	4
<b>Figura 2.</b> Evolución de la eficacia luminosa de diferentes tecnologías de iluminación a lo largo de los años [17].	8
<b>Figura 3.</b> Comparación entre el espectro de emisión de un LED blanco, una lámpara CFL, un foco incandescente y el Sol [20].	9
<b>Figura 4.</b> Estructura cristalina de una perovskita $ABX_3$ .	11
<b>Figura 5.</b> Diagrama de orbitales de enlace y antienlace de una perovskita $ABX_3$ , mostrando la formación de la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC).	13
<b>Figura 6.</b> Eficiencias de conversión de energía, certificadas por la NREL, conseguidas en celdas solares basadas en perovskitas a lo largo de los años [30].	14
<b>Figura 7.</b> Estructura cristalina de una perovskita $A_3B_2X_9$ a) 2D y b) 0D.	16
<b>Figura 8.</b> Estructura cristalina de una perovskita $A_2B^I B^{III} X_6$ .	18
<b>Figura 9.</b> Estructura cristalina de una perovskita $A_4M^I M^{III} X_{12}$ .	19
<b>Figura 10.</b> Representación de una perovskita laminar doble al intentar suspenderla en un disolvente de baja polaridad. a) El material en bulto precipita inmediatamente, mientras que b) los nanocristales asistidos por ligantes orgánicos se mantienen en suspensión.	21
<b>Figura 11.</b> Esquema del método de <i>hot-injection</i> para obtener NPs de $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ .	26
<b>Figura 12.</b> Fotografías del crudo de reacción de las NPs de $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ por el método de <i>hot-injection</i> y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 4:1:2, a) bajo luz ambiental y b) bajo luz UV (365 nm).	27
<b>Figura 13.</b> Espectros normalizados de a) PLE y b) PL de las NPs sintetizadas por el método de <i>hot-injection</i> y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 4:1:2.	28
<b>Figura 14.</b> a) Espectro UV-vis y b) su correspondiente gráfica de Tauc de las NPs sintetizadas por el método de <i>hot-injection</i> y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 4:1:2.	29
<b>Figura 15.</b> Imágenes TEM y distribución de tamaño de las NPs sintetizadas por el método de <i>hot-injection</i> y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 4:1:2.	29
<b>Figura 16.</b> a,b) Imágenes HRTEM de las NPs sintetizadas por el método de <i>hot-injection</i> y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 4:1:2, y c,d) sus correspondientes patrones de FFT.	30
<b>Figura 17.</b> Patrón de PXRD de las NPs sintetizadas por el método de <i>hot-injection</i> y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 4:1:2 (amarillo), y patrones teóricos calculados de las estructuras $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ (naranja), $Cs_3Bi_2Cl_9$ (rojo) y $Cs_3BiCl_6$ (café).	31
<b>Figura 18.</b> Espectros normalizados de a) absorbancia UV-vis y b) PL de las NPs sintetizadas con diferentes concentraciones de $Cs_2CO_3$ .	33
<b>Figura 19.</b> Patrón de PXRD de las NPs sintetizadas con a) 0.75 y b) 0.25 mmol $Cs_2CO_3$ , y su comparación con los patrones teóricos de $Cs_3BiCl_6$ , $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ y $Cs_3Bi_2Cl_9$ .	34
<b>Figura 20.</b> Espectros normalizados de a) absorbancia UV-vis y b) PL de las NPs sintetizadas con diferentes concentraciones de $Bi(OAc)_3$ .	35
<b>Figura 21.</b> Espectros normalizados de a) absorbancia UV-vis y b) PL de las NPs sintetizadas con diferentes concentraciones de $Mn(OAc)_2$ .	36



<b>Figura 22.</b> Patrón de PXRD de las NPs sintetizadas con 0.50 mmol Mn(OAc) <sub>2</sub> y su comparación con el patrón teórico de Cs <sub>4</sub> MnBi <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> .....	37
<b>Figura 23.</b> Comparación de los espectros de PL de las NPs y los polvos microcristalinos de Cs <sub>4</sub> MnBi <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> . .....	40
<b>Figura 24.</b> a-c) Imágenes TEM y d) distribución de tamaño de las NPs sintetizadas con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 1:1:1. e) Imagen HRTEM de una sola NP y f) su correspondiente patrón de FFT.....	41
<b>Figura 25.</b> Espectros normalizados de a) absorbancia UV-vis y b) PL de las NPs sintetizadas a diferentes temperaturas de inyección y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 1:1:1.....	42
<b>Figura 26.</b> Espectros normalizados de a) absorbancia UV-vis y b) PL de las NPs sintetizadas con diferentes cantidades de BzCl y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 1:1:1.....	44
<b>Figura 27.</b> Estructura química de la oleilamina (OAm) y el ácido oleico (OA). .....	44
<b>Figura 28.</b> Espectros normalizados de a) absorbancia UV-vis y b) PL de las NPs sintetizadas con diferentes cantidades de OAm y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 1:1:1.....	45
<b>Figura 29.</b> Espectros normalizados de a) absorbancia UV-vis y b) PL de las NPs sintetizadas con diferentes cantidades de OA y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 1:1:1.....	46
<b>Figura 30.</b> NPs lavadas con diferentes antidisolventes. (Ninguno* quiere decir que las NPs se centrifugaron sin añadir algún antidisolvente). .....	48
<b>Figura 31.</b> Patrón de PXRD de NPs de Cs <sub>4</sub> MnBi <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> lavadas con MeOH (naranja) y con acetona hidratada (rojo), y su comparación con el patrón teórico de Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> (café). .....	49
<b>Figura 32.</b> Valores de PLQY obtenidos para las NPs lavadas con diferentes antidisolventes (Ninguno* quiere decir que las NPs se centrifugaron sin añadir algún antidisolvente). .....	50
<b>Figura 33.</b> Espectros de FTIR de las NPs lavadas con IPA, de los ligantes orgánicos y del disolvente de reacción. ....	51
<b>Figura 34.</b> Refinamiento de Rietveld de las NPs de Cs <sub>4</sub> MnBi <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> . .....	57
<b>Figura 35.</b> Bandas de energía en sólidos. ....	63
<b>Figura 36.</b> Estructura de bandas para semiconductores tipo <i>n</i> y tipo <i>p</i> [100]. .....	64
<b>Figura 37.</b> Diagrama de Perrin-Jablonski mostrando posibles transiciones radiantes y no radiantes [105]. .....	65
<b>Figura 38.</b> Diagrama de Perrin-Jablonski de la perovskita Cs <sub>4</sub> MnBi <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> [71]. .....	66

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Color de la luz emitida por LEDs de diferentes semiconductores [14]. .....	7
<b>Tabla 2.</b> Síntesis reportadas de nanocristales de perovskitas laminares dobles por el método de <i>hot-injection</i> . (OA: ácido oleico, OAm: oleilamina, ODE: 1-octadeceno, DOE: dioctil éter). .....	23
<b>Tabla 3.</b> Información cristalográfica obtenida del refinamiento de las NPs, y su comparación con lo reportado para el monocristal de Cs <sub>4</sub> MnBi <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> . .....	38
<b>Tabla 4.</b> Coordenadas atómicas de las NPs calculadas por el método de Rietveld, y su comparación con lo reportado para el monocristal de Cs <sub>4</sub> MnBi <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> . .....	38

## Resumen

Las perovskitas de haluro han llamado la atención en los últimos años por sus potenciales aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos. Los diodos emisores de luz basados en perovskitas (PeLEDs) han demostrado propiedades deseables (colores de alta pureza, amplia gama de emisiones, fabricación por técnicas de bajo costo, etc.) que los vuelven candidatos prometedores para la nueva generación de sistemas de pantallas e iluminación. Desafortunadamente, los PeLEDs aún enfrentan retos que impiden su comercialización a gran escala, como la presencia de plomo en la estructura cristalina de las perovskitas más eficientes.

Para abordar esta problemática, se han propuesto y sintetizado diferentes estructuras tipo perovskita, en donde se sustituye al plomo por diferentes metales, al mismo tiempo que se procura mantener las propiedades optoelectrónicas de estos materiales. Una alternativa prometedora consiste en utilizar perovskitas laminares dobles, cuya fórmula,  $A_4M^{II}M^{III}_2X_{12}$ , no contiene iones de plomo. Hasta el momento, se han logrado obtener algunas perovskitas con esta estequiometría, y en particular, la perovskita  $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$  ha demostrado una estabilidad sobresaliente en condiciones ambientales, así como excelentes propiedades luminiscentes. Sin embargo, la baja solubilidad de este material ha impedido el desarrollo de películas delgadas por técnicas en solución y, por lo tanto, su implementación en algún dispositivo optoelectrónico.

Una alternativa para obtener suspensiones coloidales de perovskitas consiste en limitar el tamaño de los cristales a la escala nanométrica, y estabilizarlos mediante la adición de ligantes orgánicos que impidan su aglomeración. Aunque recientemente han surgido publicaciones relacionadas con la síntesis de nanoestructuras de perovskitas laminares dobles, no existe una metodología clara sobre su obtención o la modulación de sus propiedades. Por lo tanto, en este trabajo se estudian algunas variables de la síntesis por *hot-injection* de nanopartículas de  $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ , buscando establecer condiciones que permitan incrementar la pureza y la luminiscencia de este material.

## Abstract

Halide perovskites have drawn attention in recent years due to their potential applications in photovoltaic and optoelectronic devices. Perovskite-based light-emitting diodes (PeLEDs) have demonstrated desirable properties (high-purity colors, wide-range emissions, low-cost fabrication techniques, etc.) that make them promising candidates for the next generation of display systems and illumination. Unfortunately, PeLEDs still face challenges that prevent their commercialization on a large scale, such as the presence of lead in the crystal structure of the most efficient perovskites.

To address this problem, different perovskite-type structures, where lead is replaced by different metals, have been proposed and synthesized, while trying to maintain the optoelectronic properties of these materials. A promising alternative is the use of double layered perovskites, with the formula  $A_4M^{II}M^{III}_2X_{12}$ , which does not contain lead ions. Up until now, some perovskites with this stoichiometry have been obtained, and in particular, the perovskite  $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$  has shown outstanding stability under ambient conditions, as well as excellent luminescent properties. However, the low solubility of this material has prevented the development of thin films by solution techniques, and therefore, their implementation in optoelectronic devices.

An alternative path to obtain perovskite colloidal suspensions consists of limiting the size of the crystals to the nanometric scale and stabilizing them by adding organic ligands which prevent their agglomeration. Although some publications related to the synthesis of double layered perovskite nanostructures have recently emerged, there is no clear methodology for obtaining them or modulating their properties. Therefore, in this work, some variables of the *hot-injection* synthesis of  $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$  nanoparticles are studied, seeking to establish conditions that allow increasing the purity and luminescence of this material.

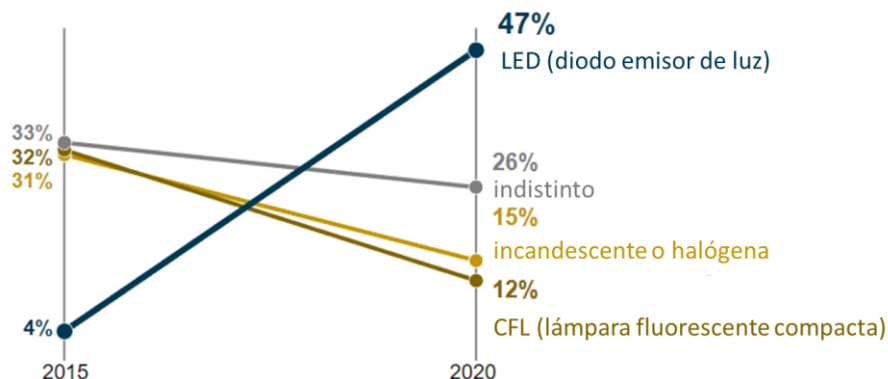
# 1. Introducción

Durante los últimos años, los semiconductores han permitido el desarrollo de dispositivos electrónicos que tienen impacto en todas las áreas del quehacer humano. Las aplicaciones de estos dispositivos van desde los celulares y las tarjetas de crédito hasta el monitoreo ambiental, los sistemas de seguridad, la biomedicina, etc. Además, los semiconductores han jugado un papel importante en el desarrollo de nuevas tecnologías que buscan desacelerar los efectos de la contaminación ambiental y el cambio climático, por ejemplo, mediante la producción de energía limpia a partir de celdas solares y el uso de dispositivos de iluminación más eficientes.

Debido al consumo desmedido y al incremento en el número de habitantes, las demandas de energía eléctrica en todo el mundo se encuentran en constante aumento. Actualmente, la quema de combustibles fósiles es la principal fuente de producción de esta energía, la cual genera más de 30 mil millones de toneladas de emisiones de CO<sub>2</sub> al año [1]. Este contaminante representa a la mayor parte de los gases de efecto invernadero que contribuyen al calentamiento global, lo cual aumenta la frecuencia de eventos climáticos extremos como incendios forestales, olas de calor y huracanes [2], además de incrementar los niveles de los mares debido al derretimiento de los casquetes polares, lo que resultaría en una modificación histórica del terreno en las costas y el desplazamiento de hasta 187 millones de personas en los próximos 80 años [3].

Es evidente, entonces, que reducir los consumos de energía eléctrica es un paso clave para evitar una catástrofe climática. En todo el mundo, la iluminación representa una parte importante del consumo eléctrico, por lo que algunos países han realizado esfuerzos que buscan producir luz artificial de manera más eficiente [4], por ejemplo, mediante la sustitución progresiva de las bombillas incandescentes por alternativas de menor consumo. Estados Unidos es uno de los países donde se han adoptado estas medidas, y como resultado se ha visto un rápido incremento en el porcentaje de hogares que utilizan diodos emisores de luz (LEDs) como la principal fuente de iluminación de interiores [5], sobrepasando al resto de las opciones de mayor consumo, como se ilustra en la Figura 1. Esto ha tenido como

consecuencia una reducción considerable en el porcentaje del gasto eléctrico proveniente de la iluminación en este país, pasando de abarcar el 20% en 2010 [6] a solo el 8% en 2021 [7].



**Figura 1.** Evolución en el uso de distintos tipos de bombillas en los hogares de Estados Unidos en el periodo de 2015 al 2020 [5].

La reducción en el consumo eléctrico debido a la adopción masiva de las lámparas LED tiene su fundamento en lo eficiente que resultan estos dispositivos para convertir la energía eléctrica en luz, en comparación con el resto de las bombillas “tradicionales”. Sin embargo, para entender cómo llegamos a este punto, es importante conocer el camino que ha recorrido la humanidad para desarrollar iluminación artificial cada vez más eficiente. A continuación, se describen brevemente algunos de los avances más importantes en la historia de la iluminación, y veremos cómo los LEDs aún tienen algunos retos que se pueden abordar mediante la investigación de nuevos materiales.

## 1.1. Iluminación

La luz es una necesidad básica del ser humano que nos permite ver, entender e interactuar con el mundo que nos rodea. Por ello, desde hace miles de años se ha intentado producirla de manera artificial para aprovecharla durante la noche o en situaciones donde no se tenga

acceso a la luz natural. Los métodos de obtención de la luz artificial han ido cambiando con el paso del tiempo, y como ejemplo tenemos la quema de madera en fogatas o antorchas, las velas, las lámparas de aceite, las de gas o las de keroseno, hasta llegar a las más recientes bombillas eléctricas.

Aunque las primeras demostraciones de luz artificial obtenida a partir del paso de corriente eléctrica por un filamento metálico se hicieron a principios del siglo XIX, no fue hasta 1879 que Thomas Edison consiguió patentar una bombilla lo suficientemente estable para su comercialización. Las lámparas incandescentes de Edison funcionan gracias al efecto Joule, el cual consiste en hacer pasar un flujo de electrones por un material de alta resistencia, provocando que se caliente al rojo vivo y emita luz. Esta tecnología, sin embargo, resulta muy poco eficiente, ya que la mayor parte de la energía eléctrica se disipa en forma de calor.

Durante los años siguientes, se hicieron importantes mejoras en la eficiencia de las lámparas incandescentes a partir de estrategias como el uso de filamentos de tungsteno, cuya emisividad se encuentra más sesgada hacia el espectro visible, acortando así las pérdidas por emisión infrarroja (IR) [8].

Otro significativo progreso surgió en los años 60s con las lámparas de halógeno. En las bombillas incandescentes tradicionales, para evitar la rápida oxidación del filamento metálico, era necesario alcanzar cierto nivel de vacío dentro de las bombillas incandescentes, no obstante, esta condición junto con las altas temperaturas a las que era sometido el material provocaba la evaporación del filamento. Esta situación se resolvió mediante un proceso de “auto reparación” en el que se coloca el gas de algún halógeno (bromo o yodo) dentro de la bombilla para que reaccione con el vapor de tungsteno, y cuando el producto se acerca al filamento caliente, vuelve a descomponerse en el gas de halógeno y en el tungsteno metálico que se deposita nuevamente sobre el filamento, alargando así los tiempos de vida de estas lámparas [9]. A pesar de que la eficiencia también mejoró un poco, la energía aprovechada por las lámparas halógenas seguía siendo muy baja, por lo que era de gran interés buscar nuevas formas de producir luz.

Aprovechando el fenómeno de la “emisión termoiónica”, en 1938 surgieron las lámparas fluorescentes, y en 1976 las lámparas fluorescentes compactas (CFL, por sus siglas en inglés). Las CFLs consisten en tubos de vidrio doblados en forma de espiral, dentro de los

cuales se encuentra un gas que se ioniza debido al paso de corriente eléctrica. Los átomos excitados del gas liberan su energía en forma de luz ultravioleta (UV), la cual se convierte en luz blanca gracias a los fósforos<sup>1</sup> que recubren el interior de la lámpara. Debido a que la electricidad se usa para ionizar un gas y no para calentar un filamento a altas temperaturas, el consumo energético de las CFLs es hasta 75% menor y llegan a durar hasta 10 veces más que las lámparas incandescentes [10]. Sin embargo, las CFLs muestran otro tipo de problemas, como el tiempo que requieren para empezar a emitir luz de manera constante, y requieren de componentes tóxicos como vapores de mercurio [9].

Otras desventajas que presentan todas las lámparas mencionadas hasta ahora son la dificultad para regular los flujos luminosos sin comprometer su eficiencia, la necesidad de usar reflectores que redirijan la luz emitida en todas las direcciones y el desgaste que ocasiona el encendido y apagado de las bombillas [9]. Bajo esta premisa, surge la motivación de explorar otras alternativas para la generación de luz, llegando así a las lámparas LED, cuya tecnología actual, además de ser más eficiente, ha logrado resolver todos estos problemas.

## 1.2. LEDs

Las lámparas LED representan un tipo de iluminación artificial de estado sólido. Un diodo es un dispositivo formado por la unión de un semiconductor tipo  $p$  (con mayor concentración de huecos) y un semiconductor tipo  $n$  (con mayor concentración de electrones). De manera general, cuando se aplica una diferencia de potencial a un LED, los electrones cruzan del material tipo  $n$  para recombinarse con los huecos del material tipo  $p$  en un proceso conocido como electroluminiscencia, en el cual se libera energía en forma de fotones. La longitud de onda de la radiación emitida (y, en consecuencia, el color de la luz) depende de la diferencia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción<sup>2</sup>, conocida como energía de *band gap*, de los materiales que forman la unión  $p-n$ .

---

<sup>1</sup> Los fósforos son sustancias que presentan el fenómeno de luminiscencia, es decir, que emiten luz cuando son excitados con algún tipo de energía, como radiación UV o electricidad.

<sup>2</sup> Para más detalles sobre el tipo de semiconductores y teoría de bandas, ver Anexos 6.1 y 6.2.

Aunque la electroluminiscencia causada por la recombinación de electrones y huecos fue observada a principios del siglo XX [11], la intensidad de la radiación emitida era muy baja y variable. Esto se debía a que los materiales estudiados eran semiconductores de *band gap* indirecto o, en otras palabras, que durante la recombinación liberan energía no radiante<sup>3</sup>. Sin embargo, más adelante se demostró la electroluminiscencia IR en semiconductores de *band gap* directo [12]. La implementación de estos materiales, junto con las mejoras en las técnicas de crecimiento de cristales de alta pureza y de películas delgadas, dio lugar en 1962 al primer LED que emitía luz visible (roja) a temperatura ambiente, a partir de una aleación de arseniuro de galio con fósforo (GaAsP) [13].

Desde entonces, se han investigado nuevos materiales y propuesto diferentes arquitecturas para los dispositivos, buscando aumentar su eficiencia y estabilidad, así como ampliar el rango de colores que se pueden obtener (algunos ejemplos se muestran en la Tabla 1).

**Tabla 1.** Color de la luz emitida por LEDs de diferentes semiconductores [14].

<b>Materiales semiconductores</b>	<b>Color de la emisión</b>
Arseniuro de aluminio y galio (AlGaAs)	Rojo e IR
Fosfuro de aluminio y galio (AlGaP)	Verde
Fosfuro de aluminio, galio e indio (AlGaInP)	Naranja, amarillo
Nitruro de aluminio (AlN)	UV
Nitruro de indio y galio (InGaN)	Verde, azul, UV

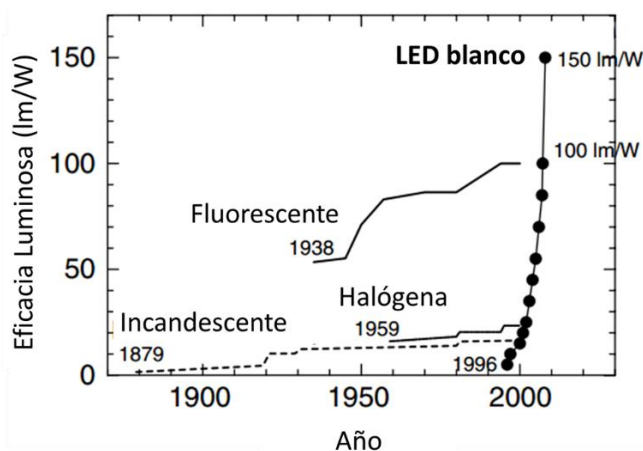
Uno de los avances más importantes se dio con el desarrollo de LEDs basados en nitruros y, en particular, con aleaciones de indio y galio (InGaN). En 1995, la eficiencia de los LEDs verdes y azules de InGaN dio un salto importante [15], lo que impulsó su uso en numerosas aplicaciones; los verdes, por ejemplo, se pueden encontrar en los semáforos [16]; mientras

---

<sup>3</sup> Para más detalles sobre *band gap* directo e indirecto, y tipos de transiciones, ver Anexos 6.2 y 6.3.



que los azules, al ser combinados con luz roja y verde (proveniente de fósforos o de otros LEDs), nos permiten obtener luz blanca. Esto último abrió las puertas al desarrollo de LEDs como fuentes de iluminación artificial y, como vemos en la Figura 2, su desempeño se disparó rápidamente por encima de la competencia.



**Figura 2.** Evolución de la eficacia luminosa de diferentes tecnologías de iluminación a lo largo de los años [17].

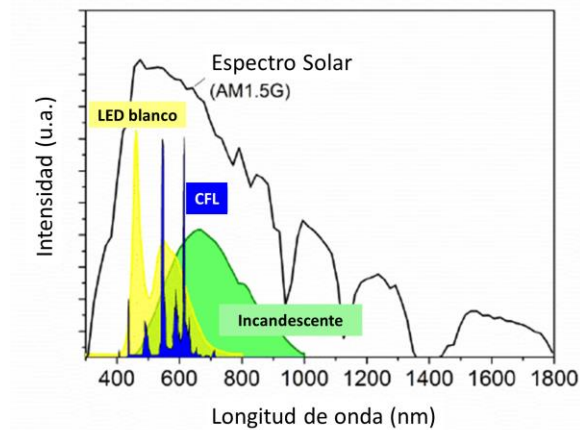
Actualmente, la alta eficacia luminosa de las lámparas LED se traduce en un ahorro en el consumo eléctrico de hasta el 75%, en comparación con los focos incandescentes [18]. Otras ventajas de las lámparas LED sobre los demás métodos de iluminación se enlistan a continuación [19]:

- Alto índice de reproducción cromática (capacidad de mostrar los colores de un objeto “tal y como son”).
- Disponibilidad en un amplio rango de temperaturas de color.
- No hay daños asociados a radiación IR o UV, que genera la decoloración de objetos cercanos.
- Largos tiempos de vida (más de 10 años de uso promedio).

A pesar de su indiscutible superioridad, los costos de fabricación de las lámparas LED retrasaron su comercialización a gran escala, y no fue hasta el año 2012 que representaron una competencia seria para las luminarias tradicionales [9]. Aunque ahora son ampliamente usadas, las lámparas LED siguen siendo las más caras del mercado, esto se debe principalmente a que los procesos de producción requieren materia prima de muy alta pureza, manipulada normalmente en atmósferas controladas (cuartos limpios), y cuyo procesamiento implica grandes gastos energéticos a causa de las altas temperaturas que se deben alcanzar.

Además, los fósforos comúnmente usados para producir luz blanca suelen presentar emisiones estrechas que no se asemejan mucho a la emisión de cuerpo negro ofrecida por fuentes de luz natural (como el Sol) o de lámparas incandescentes, como se observa en la Figura 3. Esto quiere decir que la luz blanca de los LEDs se suele percibir un poco más fría (ligeramente más azul) que el blanco más cálido al que estamos acostumbrados.

Estas razones vuelven atractiva la investigación de nuevos materiales cuyos métodos de obtención e implementación en LEDs sean más económicos, al mismo tiempo que se busca aumentar la eficiencia obtenida por estos dispositivos y la calidez de la luz emitida.



**Figura 3.** Comparación entre el espectro de emisión de un LED blanco, una lámpara CFL, un foco incandescente y el Sol [20].

### 1.3. Materiales alternativos

A lo largo de la carrera por el desarrollo de los LEDs, se han propuesto diferentes materiales cuyas propiedades puedan cubrir las carencias de los dispositivos basados en semiconductores inorgánicos. Un ejemplo que ha tenido bastante aceptación en la industria de las pantallas modernas consiste en el uso de moléculas orgánicas pequeñas y polímeros conductores para formar las capas activas de los llamados “diodos emisores de luz orgánicos” (OLEDs). Los procesos de producción de los OLEDs requieren una menor inversión económica y sus propiedades permiten la fabricación de pantallas con mejor reproducción de colores oscuros y el desarrollo de tecnología innovadora como los teléfonos flexibles [21]. Sin embargo, la eficiencia de los OLEDs aún no alcanza a la de sus análogos inorgánicos, además, su estabilidad es considerablemente menor, y los métodos de síntesis y purificación de estos materiales suelen requerir muchas horas de trabajo.

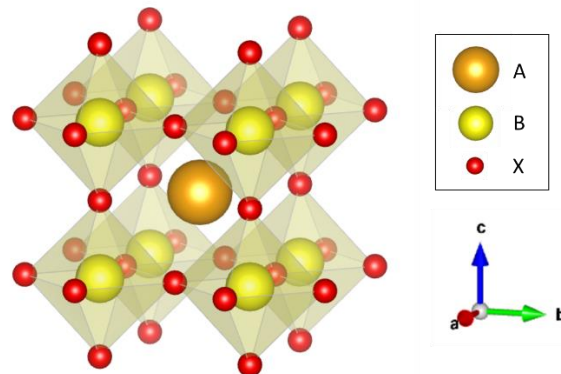
Por otro lado, algunos nanocristales y puntos cuánticos han surgido como candidatos prometedores [22], ya que suelen presentar emisiones adecuadas para su aplicación en LEDs. Debido a que cuentan con una mayor área superficial, y a la aparición de efectos de confinamiento cuántico, estos semiconductores con tamaños nanométricos exhiben propiedades interesantes que no se observan cuando el material se encuentra en dimensiones mayores (“en bulto”), y que, además, pueden ser moduladas dentro de cierto rango. Otra importante ventaja de estas nanoestructuras es que se pueden obtener por métodos en solución que no requieren condiciones de síntesis extremas ni materia prima de alta pureza, por lo que su producción a gran escala implica menores costos y un menor impacto ambiental.

Partiendo del interés por la investigación de estos novedosos materiales, en este trabajo se obtienen y estudian nanopartículas de una estructura tipo perovskita, libre de plomo, con fórmula  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ , las cuales presentan una emisión color naranja-rojo que podría ser útil para aplicaciones en iluminación LED. Adicionalmente, el presente trabajo representa el primer estudio sistemático sobre la modulación de las propiedades ópticas y estructurales de dicho material, mediante la variación de las condiciones de síntesis.

## 2. Antecedentes

### 2.1. Estructura, propiedades y aplicaciones de las perovskitas de haluro

El descubrimiento en 1839, por el geólogo ruso Gustav Rose, del mineral titanato de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) [23], dio lugar al nacimiento de una nueva familia de materiales con fórmula  $\text{ABX}_3$ , donde “X” es un anión, mientras que “A” y “B” son cationes con diferente identidad y tamaño. Este tipo de materiales, denominados “perovskitas” en honor al mineralogista Aleksevich von Perovski, poseen una estructura tridimensional donde los aniones X forman los vértices de octaedros que se unen en sus esquinas y encapsulan a un catión B en su interior, mientras que los cationes A ocupan los sitios vacíos entre los octaedros, como se muestra en la Figura 4.



**Figura 4.** Estructura cristalina de una perovskita  $\text{ABX}_3$ .

La versatilidad química de las perovskitas permite ajustar la mayoría de sus propiedades mediante la modificación de su composición química y estructura cristalina, la cual depende directamente del tamaño y del tipo de iones que la conforman. Sin embargo, no cualquier combinación  $\text{ABX}_3$  puede formar una estructura tipo perovskita, por lo que se han desarrollado modelos que predicen el éxito de la formación de este arreglo cristalino. Un

ejemplo de lo anterior es el factor de tolerancia de Goldschmidt ( $t$ ) [24], el cual evalúa la estabilidad de la estructura propuesta en función de los radios iónicos ( $r_n$ ) de los componentes del material, de acuerdo con la siguiente fórmula empírica:

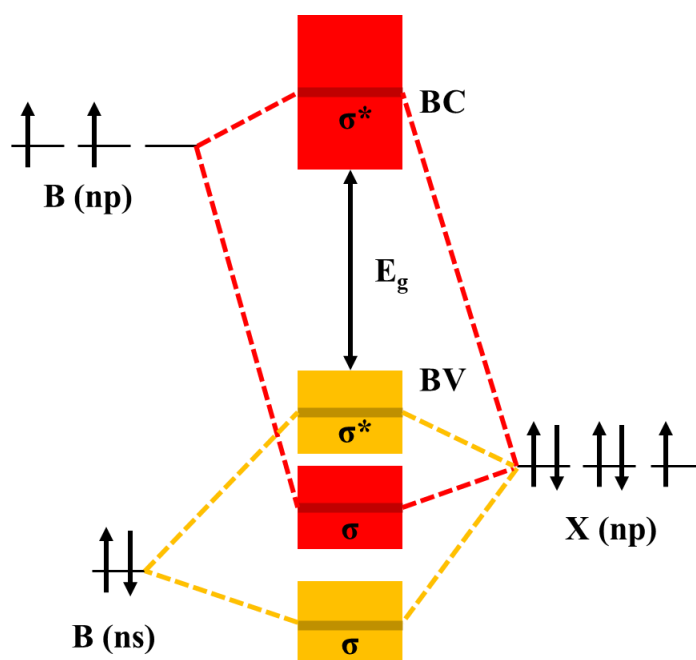
$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

De acuerdo al modelo de Goldschmidt, es posible obtener una estructura tipo perovskita cuando el valor de  $t$  se encuentra entre 0.8 y 1. Sin embargo, este parámetro por sí solo no suele ser suficiente para asegurar la formación de la estructura, por lo que normalmente se toma en cuenta un segundo criterio, conocido como el factor octaédrico ( $\mu=r_B/r_X$ ) [25], cuyo valor debe estar por encima de 0.41 para considerar que una estructura tipo perovskita pueda ser formada. Aunque estos dos factores no son los únicos que dictaminan si se forma o no la estructura, han resultado de gran utilidad para predecir numerosas perovskitas a lo largo de los años [26].

Diferentes combinaciones  $ABX_3$  que cumplen con los criterios de estabilidad estructural mencionados dan lugar a familias de perovskitas que poseen propiedades fisicoquímicas similares. Por ejemplo, cuando el anión “X” es  $Cl^-$ ,  $Br^-$  o  $I^-$ , estas estructuras son llamadas perovskitas de haluros. Para que exista neutralidad de carga en las perovskitas de haluro, “A” debe ser un catión monovalente, que puede ser orgánico, como metilamonio o formamidinio (perovskitas híbridas), o inorgánico, como  $Rb^+$  o  $Cs^+$ . Por su parte, el catión “B” deberá ser un catión metálico divalente, como  $Pb^{2+}$  o  $Sn^{2+}$ . A pesar de que existen muchos tipos de perovskitas con diversas propiedades, las perovskitas de haluro destacan por sus excelentes propiedades optoelectrónicas, así como por su relativa facilidad de obtención a través de métodos en solución que no requieren condiciones de síntesis extremas, como altas temperaturas y presiones, resultando atractivas para numerosas aplicaciones de bajo costo.

En general, las perovskitas de haluro son semiconductores de *band gap* ( $E_g$ ) directo, el cual se origina por traslapes entre los orbitales  $s$  y  $p$  de los cationes metálicos “B” y los orbitales  $p$  de los haluros “X”, como se esquematiza en la Figura 5. Aunque generalmente el catión A no contribuye directamente a los estados electrónicos en los bordes de las bandas de valencia y de conducción, sí juega un papel crucial en la estructura cristalina. A su vez, pequeñas modificaciones en la estructura de la perovskita modifican el valor de  $E_g$  y otras propiedades

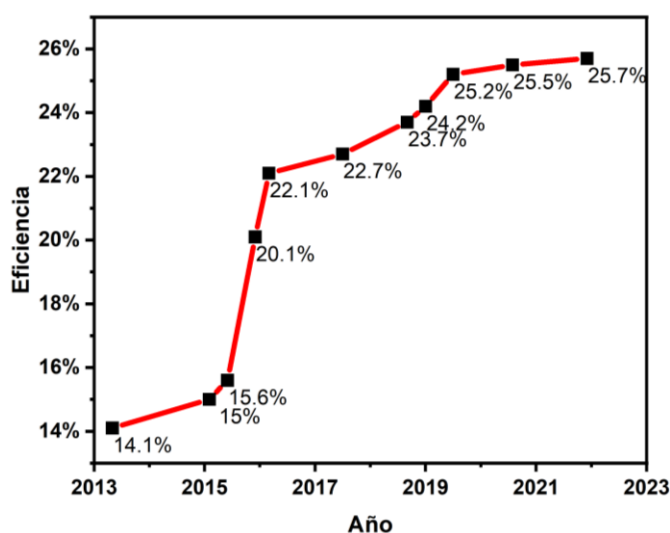
optoelectrónicas, por lo que la naturaleza del catión “A” también tiene una influencia importante, aunque indirecta, en la estructura electrónica del material y, por tanto, en sus propiedades finales. Adicionalmente, diferentes métodos de síntesis pueden introducir defectos que se distribuyen de manera desigual sobre un mismo tipo de perovskita, lo que puede provocar variaciones en propiedades como la fotoluminiscencia o los mecanismos de transferencia de carga. La capacidad de modular estas propiedades en un rango bastante amplio ha abierto la posibilidad de utilizar estos materiales en diversos dispositivos optoelectrónicos.



**Figura 5.** Diagrama de orbitales de enlace y antienlace de una perovskita ABX<sub>3</sub>, mostrando la formación de la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC).

En general, las perovskitas de haluro presentan altos coeficientes de absorción, así como una eficiente conducción de electrones y huecos, lo que ha motivado su implementación como semiconductores activos en celdas solares bajo diferentes arquitecturas [27]. En 2009, por ejemplo, se reportó la primera celda solar sensibilizada por colorantes que utilizaba CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (MAPbI<sub>3</sub>), una perovskita de haluro híbrida, como material absorbedor de luz,

mostrando una eficiencia de conversión de energía (PCE) de 3.8% [28]. Desde entonces, grupos de investigación de todo el mundo han dirigido su atención a incrementar la eficiencia que se puede conseguir con celdas solares basadas en perovskitas, como se puede ver en la Figura 6. Por esta razón, hoy es posible encontrar arquitecturas cuyas eficiencias se encuentran por encima del 25% [29], compitiendo así con las celdas solares basadas en semiconductores inorgánicos comunes, como el silicio o el arseniuro de galio, las cuales han sido obtenidas a un menor costo de fabricación.



**Figura 6.** Eficiencias de conversión de energía, certificadas por la NREL, conseguidas en celdas solares basadas en perovskitas a lo largo de los años [30].

El éxito de las perovskitas de haluro en el área los dispositivos fotovoltaicos ha inspirado su expansión a otras aplicaciones optoelectrónicas, destacando su incorporación en transistores de efecto de campo (FETs) [31], láseres [32], fotodetectores [33], LEDs [34], entre otros. Sin embargo, a pesar del evidente interés científico en el desarrollo de estos materiales, las perovskitas de haluro aún enfrentan importantes retos que limitan su comercialización a gran escala. Principalmente, estas perovskitas tienden a degradarse cuando son directamente expuestas a ambientes húmedos, al calor y a la luz [35], es decir, su estructura se altera (y por tanto, también sus propiedades) cuando se someten a condiciones de operación reales.

En segundo lugar, tenemos que la mayoría de las perovskitas de haluro que han sido estudiadas e implementadas en dispositivos contienen plomo (Pb) en su estructura cristalina; este tóxico metal posee una gran solubilidad en agua y, por lo tanto, representa un riesgo para los sistemas biológicos con los que pudiera entrar en contacto.

Para abordar ambas problemáticas, se han propuesto diferentes soluciones como pasivar las perovskitas con capas de compuestos menos reactivos [36] o mejorar las estrategias de sellado y encapsulamiento de los dispositivos fabricados [37]. Sin embargo, dada la versatilidad química que ofrecen las estructuras tipo perovskita, una alternativa que se ha explorado cada vez con mayor interés es la sustitución del Pb por otros elementos, preferentemente por metales menos nocivos para el ambiente y los seres vivos.

## **2.2. Perovskitas libres de plomo**

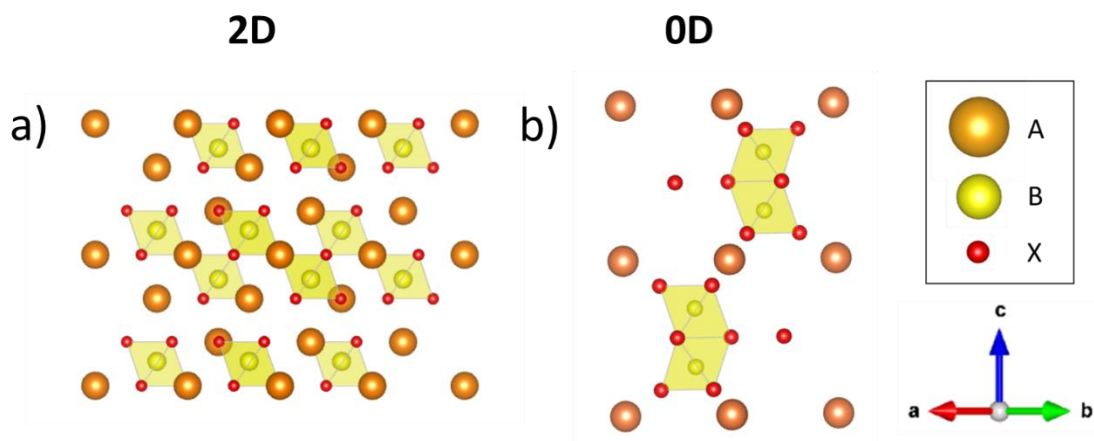
Eliminar al Pb de las perovskitas de haluro ha significado todo un reto científico durante los últimos años [38]. Para empezar, los materiales propuestos deben contar con propiedades optoelectrónicas comparables a las de sus contrapartes que sí poseen Pb para ser considerados potenciales sustitutos en las diferentes aplicaciones de estos semiconductores. Además, las nuevas perovskitas deberían poderse procesar por métodos en solución para mantener el bajo costo de las tecnologías basadas en estos materiales.

Si deseamos conservar la neutralidad de carga en la estructura  $ABX_3$ , la solución más lógica para reemplazar al Pb sería considerar otros metales divalentes del mismo grupo, como el estaño (Sn) o el germanio (Ge). De hecho, ésta es la alternativa que más se ha explorado, ya que permite obtener estructuras análogas a las perovskitas de haluro de Pb más populares, manteniendo así muchas de sus propiedades. Por ejemplo, se han reportado celdas solares basadas en  $FASnI_3$  (FA = formamidinio) con eficiencias por encima del 14% [39]. Sin embargo, los iones de  $Sn^{2+}$  y  $Ge^{2+}$  son inestables y fácilmente se oxidan a  $Sn^{4+}$  y  $Ge^{4+}$ , respectivamente, por lo que estas perovskitas se degradan aún más rápidamente cuando son expuestas a condiciones ambientales, resultando incluso menos prácticas que aquellas basadas en Pb.



También se ha propuesto la sustitución del Pb por metales divalentes de otras familias, como  $Ba^{2+}$  [40],  $Sr^{2+}$  [41],  $Ca^{2+}$  [42] y  $Cd^{2+}$  [43], sin embargo, como dos estudios computacionales lo demostraron en 2016[44, 45], ningún otro catión metálico divalente es capaz de igualar las excelentes propiedades optoelectrónicas de las perovskitas de haluro basadas en Pb, Sn o Ge.

Se cree que la mayor contribución a las propiedades optoelectrónicas de las perovskitas basadas en  $Pb^{2+}$  proviene de su configuración electrónica:  $6s^26p^0$ , y solo otros dos iones, el talio ( $Tl^+$ ) y el bismuto ( $Bi^{3+}$ ), comparten la misma configuración. Entre ellos, solo el Bi presenta baja toxicidad [46] y una estabilidad superior a la del Sn y del Ge [47], además, como el Bi es un elemento adyacente al Pb en la tabla periódica, sus radios iónicos son similares, lo que sugiere una fácil incorporación a la red cristalina de la perovskita. Por otro lado, para conservar la neutralidad de carga, sustituir al  $Pb^{2+}$  por  $Bi^{3+}$  implica modificar la fórmula mínima de la perovskita  $ABX_3$  a  $A_3B_2X_9$ , donde “A” sigue siendo un catión monovalente, pero ahora “B” es un catión metálico trivalente. Esto también tiene una consecuencia en el arreglo cristalino del material, ya que se debe eliminar a uno de cada tres octaedros de “B” de la perovskita original, dejando atrás una “hilera” de vacancias que forma estructuras como la de la Figura 7a. Este tipo de materiales cristaliza en el grupo espacial  $P-3m1$  y se conocen como “perovskitas laminares” o “perovskitas 2D”. Asimismo, si el catión “A” es muy grande, los octaedros  $BX_6$  forman dímeros que se unen por las caras, originando estructuras tipo “perovskitas 0D”, como en la Figura 7b, que cristalizan en el grupo espacial  $P6_3/mmc$ .



**Figura 7.** Estructura cristalina de una perovskita  $A_3B_2X_9$  a) 2D y b) 0D.

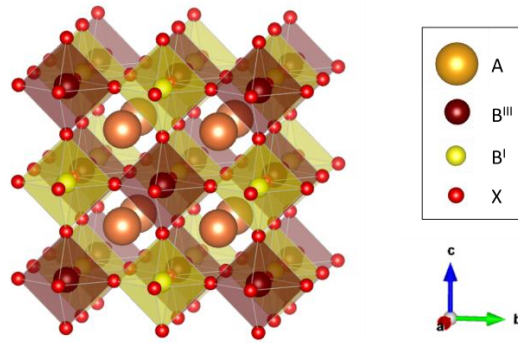
Los compuestos con fórmula  $A_3B_2X_9$  han demostrado ser mucho más estables en condiciones ambientales que sus análogos basados en Pb [48], por lo que se ha examinado su implementación en celdas solares, alcanzado PCEs de hasta 3.17% [49] y 3.2% [50] con  $MA_3Bi_2I_9$  y  $Cs_3Bi_2I_9$ , respectivamente.

Además del bismuto, el antimonio (Sb) es otro elemento de baja toxicidad que presenta un estado de oxidación 3+. Debido a esto, es posible encontrar iones  $Sb^{3+}$  en los octaedros de las perovskitas  $A_3B_2X_9$ . Por su parte, se han reportado celdas solares basadas en estos materiales con PCEs de 1.37% [51] para  $Rb_3Sb_2I_9$  y de 1.5% [52] para  $Cs_3Sb_2I_9$ .

A pesar de la mejorada estabilidad y las llamativas propiedades optoelectrónicas de las perovskitas  $A_3B_2X_9$ , el rendimiento de los dispositivos que utilizan a estos materiales aún está muy por detrás de aquellos basados en perovskitas de Pb, por lo que actualmente se realizan esfuerzos para predecir y formar nuevas estructuras tipo perovskita que reemplacen a este metal, y que resulten funcionales para aplicaciones optoelectrónicas.

### 2.2.1. Perovskitas dobles

Otra alternativa que procura conservar la neutralidad de carga en las estructuras tipo perovskita consiste en reemplazar a dos iones  $Pb^{2+}$  por un catión metálico monovalente  $B^I$  y otro trivalente  $B^{III}$ . Esta estrategia, conocida como transmutación atómica, se ha utilizado con éxito para modificar la composición química de ciertos materiales[53], con el objetivo de mejorar algunas de sus propiedades. Por ejemplo, a partir de transmutar dos iones  $Ga^{3+}$  en un ion  $Zn^{2+}$  y un ion  $Sn^{4+}$ , es posible pasar de la estructura ternaria  $CuGaSe_2$ , con  $E_g$  de 1.7 eV, a la estructura cuaternaria  $Cu_2ZnSnSe_4$ , con un  $E_g$  de 1.0 eV [54], que resulta más apropiado para aplicaciones fotovoltaicas. Este mismo principio puede ser utilizado para obtener estructuras tipo elpasolita con la fórmula  $A_2B^IB^{III}X_6$ , también llamadas “perovskitas dobles”, cuyo arreglo cristalino tridimensional se ilustra en la Figura 8.



**Figura 8.** Estructura cristalina de una perovskita  $A_2B^I B^III X_6$ .

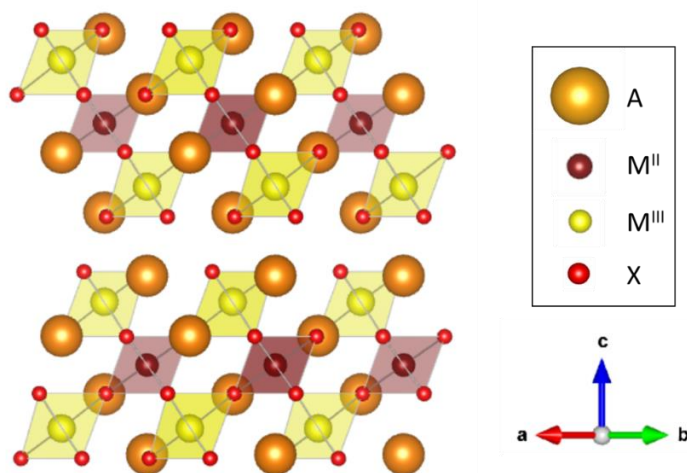
Aunque se han reportado materiales con este tipo de estructura desde el siglo XIX [55], ninguno de ellos presentaba propiedades convenientes para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Fue hasta 2016, cuando algunos grupos [56–59] predijeron, sintetizaron y caracterizaron perovskitas dobles con propiedades prometedoras para celdas solares, como largos tiempos de recombinación de los portadores de carga. Además, encontraron que las estructuras  $Cs_2BiAgBr_6$  y  $Cs_2BiAgCl_6$  son más estables que las perovskitas de plomo en condiciones ambientales como la humedad [58], o la exposición a la luz [57] y, desde entonces, diferentes perovskitas  $A_2B^I B^III X_6$  han sido sintetizadas. Sin embargo, el *band gap* de la mayoría de estos materiales, que oscila entre 1.8 y 2.8 eV, no resulta precisamente adecuado para su aplicación como absorbentes en celdas solares. Por otro lado, estos materiales presentan luminiscencia en el espectro visible a temperatura ambiente, por lo que últimamente se ha explorado su empleo en otras áreas, como en iluminación [60].

### 2.2.2. Perovskitas laminares dobles

Entre los pocos materiales con propiedades deseables para aplicaciones fotovoltaicas que se encontraron en los estudios computacionales [58], destacan las estructuras  $Cs_2CuSbX_6$  con band gaps entre 0.9 y 2.1 eV y ligeras masas efectivas de portadores de carga, además de la baja toxicidad de los metales que las componen. Esto motivó al grupo de Solis-Ibarra a intentar obtener las perovskitas  $Cs_2CuSbBr_6$ ,  $Cs_2CuSbCl_6$ , y  $Cs_2CuSbI_6$ .

Desafortunadamente, la síntesis de las estructuras de Br y I solo generó mezclas de compuestos no deseados, mientras que con la estructura de Cl se consiguió un polvo negro con un patrón de difracción que no se había reportado antes [61]. Este polvo resultó ser un nuevo material con la fórmula mínima  $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ , el cual posee una estructura tipo perovskita laminar que cristaliza en el grupo espacial  $C2/m$ , y un *band gap* de 1.0 eV. Además, se encontró que esta nueva perovskita se puede producir fácilmente a gran escala y que no se descompone al exponerse a la humedad ambiental o a la luz [62].

El descubrimiento de  $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$  abrió las puertas a una nueva familia de perovskitas laminares dobles con fórmula general:  $\text{A}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{X}_{12}$ , donde  $\text{M}^{\text{II}}$  y  $\text{M}^{\text{III}}$  son cationes metálicos divalentes y trivalentes, respectivamente, ordenados como se muestra en la Figura 9. Diferentes estudios [63–66] han logrado predecir, sintetizar y caracterizar estructuras de esta familia utilizando otros cationes  $\text{M}^{\text{II}}$  como  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , cationes  $\text{M}^{\text{III}}$  como  $\text{Bi}^{3+}$  y cationes “A” como  $\text{Rb}^+$ . Algunos de estos materiales han demostrado propiedades optoelectrónicas alentadoras que pueden ser moduladas gracias a la gran versatilidad química de esta familia [67].



**Figura 9.** Estructura cristalina de una perovskita  $\text{A}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{X}_{12}$ .

En 2020, el grupo de Solís-Ibarra reportó la síntesis de un nuevo material con fórmula  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  [67], un polvo blanco/rosa pálido que comparte propiedades con su familia de perovskitas, como una alta tolerancia a la humedad, al calor y a la luz, y un  $E_g$  cercano a los

3.0 eV. Este material exhibe una emisión de fotoluminiscencia en el naranja-rojo (alrededor de los 600 nm) que se puede apreciar a simple vista cuando se coloca bajo una lámpara de luz UV, y se puede obtener por métodos sencillos como precipitación asistida por ácido y síntesis solvotermal [61]. Dado que los metales Mn y Bi presentan una muy baja toxicidad, esta nueva perovskita representa un candidato prometedor para su aplicación en dispositivos emisores de luz libres de plomo.

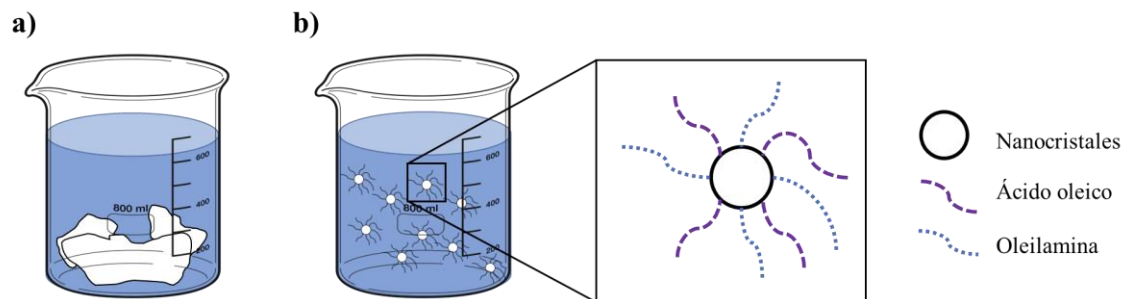
Como se mencionó antes, para sustituir exitosamente a las perovskitas de plomo, los dispositivos optoelectrónicos basados en  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  deberían poder ser fabricados por técnicas en solución. No obstante, la baja solubilidad que presentan la mayoría de las perovskitas dobles en disolventes comunes provoca que su depósito en forma de películas delgadas no resulte una tarea trivial. Aun así, algunos esfuerzos se han realizado para conseguir películas homogéneas de estos semiconductores. Por ejemplo, en 2017, Greul y colaboradores [68] reportaron la primera celda solar basada en  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ , depositando por el método de *spin coating* a las sales precursoras de este material disueltas en dimetilsulfóxido (DMSO). Siguiendo esta metodología, Arramel y colaboradores [69] consiguieron depositar películas delgadas de perovskitas laminares dobles con la fórmula  $\text{Cs}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}_2\text{Br}_{12}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Pb}, \text{Sr}$ ), las cuales demostraron un rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY, por sus siglas en inglés) máximo de 5.93% para la perovskita de Pb. En el caso de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ , esta técnica no resulta viable, ya que las sales precursoras (en particular, el cloruro de cesio, CsCl) no son solubles en DMSO. Por otro lado, Gao y colaboradores [70] propusieron obtener primero los polvos de  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ , para después dispersarlos en DMSO, y depositar esta suspensión sobre sustratos de vidrio, igualmente por el método de *spin coating*. Sin embargo, como lo reportaron Wei y colaboradores [71], la perovskita  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  se degrada al intentar suspenderla en disolventes polares como DMSO, dimetilformamida (DMF) y etanol.

A pesar de sus interesantes propiedades, resulta evidente que para fabricar dispositivos de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  primero se debe resolver el reto de formar películas delgadas, homogéneas y reproducibles de este material, siendo el principal obstáculo conseguir una suspensión estable, o una disolución de concentración adecuada que permita su depósito por métodos en solución.

### 2.3. Nanocristales de $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$

En la ingeniería de materiales, cuando necesitamos cierta propiedad como alta conductividad o resistencia térmica, lo usual es buscar algún material que posea estas características en específico, las cuales pueden incluso ser moduladas, dentro de cierto rango, mediante la modificación de la composición química o de la estructura cristalina del material. Sin embargo, cuando reducimos las dimensiones del material a la escala nanométrica (1-100 nm), algunas propiedades se vuelven dependientes del tamaño, y pueden cambiar drásticamente en comparación con el mismo material de dimensiones mayores o “en bulto”. Entonces, la obtención de nanomateriales, especialmente los semiconductores, se vuelve una herramienta llamativa para la optimización de las propiedades ópticas, eléctricas, entre otras, sin tener que modificar la composición del material.

Además de la aparición de nuevas propiedades, el uso de nanocristales se ha explorado recientemente como una alternativa para aumentar la estabilidad de las suspensiones coloidales de perovskitas [72], ya que es posible mantener dispersos a los nanocristales en disolventes no polares gracias al uso de ligantes orgánicos de cadena larga, como oleilamina y ácido oleico, los cuales se adhieren a la superficie de estos nanomateriales y evitan su aglomeración [73], como se ilustra en la Figura 10.



**Figura 10.** Representación de una perovskita laminar doble al intentar suspenderla en un disolvente de baja polaridad. a) El material en bulto precipita inmediatamente, mientras que b) los nanocristales asistidos por ligantes orgánicos se mantienen en suspensión.

Los coloides de nanocristales podrían permitir la formación de películas delgadas por técnicas en solución como *dip coating*, *spin coating* o métodos de impresión en rollo e inyección de tinta. Sin embargo, hasta el momento no existen reportes que exploren la posibilidad de formar películas delgadas a partir de nanocristales de alguna perovskita laminar doble, y creemos que esto se puede deber a la carencia de estudios que analicen con detalle la obtención de estas nanoestructuras.

Aunque existen otros métodos de síntesis, la técnica de “*hot-injection*” ha sido la más explorada durante los últimos años para la obtención de nanocristales de perovskitas laminares dobles. De manera general, esta técnica consiste en disolver los ligantes y las sales precursoras del material en algún hidrocarburo de cadena larga; posteriormente, se eleva la temperatura a 140-200°C, se inyecta un agente que detone la nucleación y después de unos segundos, se limita el crecimiento de los cristales disminuyendo súbitamente la temperatura del sistema. En la Tabla 2 se resumen algunas condiciones de síntesis para diferentes nanocristales de perovskitas laminares dobles que han sido reportados usando esta metodología, así como sus valores de PLQY. Además de los materiales presentados, se ha logrado incorporar cationes monovalentes como Ag [50, 51] y Na [76] en algunas de estas estructuras, lo que aumenta considerablemente los valores de PLQY.

La técnica por la que se obtuvieron los materiales presentados en la Tabla 2 también se conoce como “*one-pot*” debido a que todo el proceso se realiza en un mismo recipiente de reacción. Por otro lado, el método de *hot-injection* para obtener nanocristales de perovskitas  $\text{Cs}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{Cl}_{12}$  también se puede realizar en dos pasos, preparando primero el oleato de Cs y posteriormente inyectándolo al resto de la mezcla de reacción, como lo reportaron Ashitha y colaboradores para la estructura  $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$  [77]. Los nanocristales de este material también se han obtenido por la vía “*top-down*”, disminuyendo el tamaño de los cristales que forman los polvos de la perovskita con la ayuda de puntas ultrasónicas [58, 59]. Sin embargo, la técnica de *hot-injection* sigue siendo la más utilizada debido a su relativa “simplicidad” y mayor reproducibilidad.

**Tabla 2.** Síntesis reportadas de nanocristales de perovskitas laminares dobles por el método de *hot-injection*. (OA: ácido oleico, OAm: oleilamina, ODE: 1-octadeceno, DOE: dioctil éter).

Fórmula	PLQY	Relación atómica de las sales precursoras <sup>4</sup>	Volumen en ml de ligantes y disolvente	Ref.
Cs <sub>4</sub> CuSb <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub>	-	2.84:1:2 (Cs:Cu:Sb)	0.2:1.25:5 (OA:OAm:ODE)	[74]
			1.5:0.66:5 (OA:OAm:ODE)	[75]
Cs <sub>4</sub> MnBi <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub>	0.4%	0.92:1:1 (Cs:Mn/Cd:Bi)	1.5:0.5:10 (OA:OAm:ODE)	[80]
Cs <sub>4</sub> CdBi <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub>	< 0.1%			
Cs <sub>4</sub> (Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> )Bi <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub>	4.6% con x = 0.349			
	-	4:1:2 (Cs:Mn/Cd:Bi)	2.5:0.7:10 (OA:OAm:ODE)	[81]
	47.9% con x = 0.25	2.84:1:2 (Cs:Mn/Cd:Bi/Sb)	2.8:0.66:10 (OA:OAm:ODE)	[76]
Cs <sub>4</sub> (Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> )Sb <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub>	-	4:1:2 (Cs:Mn/Cd:Sb)	2:0.875:4 (OA:OAm:DOE)	[82]
	0.3% con x = 0.12			
Cs <sub>4</sub> CuIn <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub>	1.7%	2.84:1:2 (Cs:Cu:In)	2.5:0.66:10 (OA:OAm:ODE)	[83]

Las propiedades optoelectrónicas de los nanocristales y puntos cuánticos están fuertemente relacionadas con su morfología y estructura cristalina, por lo que pequeños cambios en los procesos de obtención suelen dar como resultado a materiales de una misma naturaleza, pero con diferentes características; obteniendo, por ejemplo, variaciones en las energías de

<sup>4</sup> La relación atómica indica la proporción de los átomos que libera la sal utilizada, relacionando el catión A, el catión M<sup>II</sup> (que puede ser uno solo o la combinación de dos metales) y el catión M<sup>III</sup>.



*band gap*, en las movilidades de los acarreadores de carga, así como en los colores e intensidades de luminiscencia. Todas las estructuras reportadas en la Tabla 2 presentan condiciones de reacción, como la relación molar entre los precursores o la temperatura de inyección, que son muy diferentes entre sí. No obstante, ninguno de estos trabajos explica por qué se realizaron dichas modificaciones ni se explora el efecto de modular algunos de estos parámetros.

Debido al existente interés por implementar nanocristales de la perovskita  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  en un dispositivo electrónico, pensamos que es importante establecer una metodología clara para la obtención de estas nanoestructuras, así como explorar diferentes variables de la síntesis que potencialmente permitan la mejora de las propiedades luminiscentes de este material.

En la primera parte de los resultados de este trabajo experimental, se describe el proceso de obtención y algunas características de las NPs de la perovskita laminar doble, libre de plomo, con fórmula  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ . Posteriormente, se examinan diversas modificaciones al método de síntesis, con el objetivo de encontrar las condiciones que permitan obtener NPs con mayor pureza y mejores propiedades ópticas. Y finalmente, se estudia el proceso de purificación de las NPs utilizando diferentes disolventes de lavado; todo esto con el objetivo de buscar materiales con mayores valores de PLQY que puedan ser implementados a futuro en dispositivos de iluminación tipo LED.

## Hipótesis

Una adecuada combinación de concentración de los precursores, temperatura de reacción y métodos de purificación permitirán producir nanopartículas de la perovskita  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ , libre de plomo, con mayor pureza e intensidad de fotoluminiscencia.

## Objetivo general

Establecer parámetros de la síntesis por *hot-injection* y purificación de nanopartículas de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  que permitan obtener nanomateriales de alta pureza y con mayor rendimiento cuántico de fotoluminiscencia.

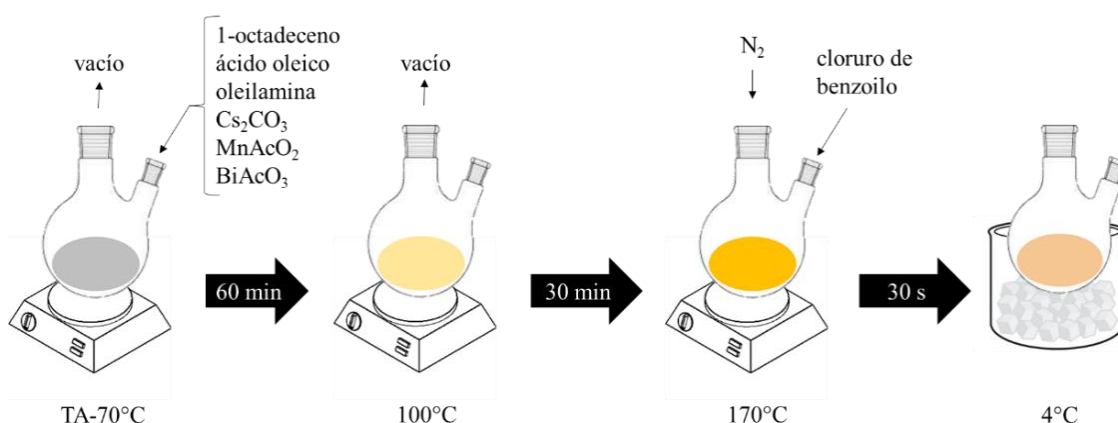
## Objetivos específicos

- Estudiar el método de *hot-injection*, establecer condiciones iniciales y realizar la síntesis de nanopartículas de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ .
- Llevar a cabo las caracterizaciones estructurales, morfológicas y ópticas de las nanopartículas sintetizadas.
- Explorar diferentes modificaciones a las condiciones de síntesis, buscando aumentar la pureza y el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia del material.
- Utilizar diferentes antisolventes para realizar pruebas de lavado, y elegir la mejor ruta de purificación de las nanopartículas.

### 3. Resultados

#### 3.1. Síntesis de nanopartículas de $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ por el método de *hot-injection*

Las NPs de la perovskita  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  fueron sintetizadas por el método de *hot-injection* (el proceso se esquematiza en la Figura 11, y los detalles de la síntesis se describen en el Capítulo 5). De manera breve, los precursores metálicos y los ligantes orgánicos se agregaron a un matraz con 1-octadeceno, agitando en atmósfera de vacío a  $70^\circ\text{C}$  por 1 hora, y luego a  $100^\circ\text{C}$  por 30 min más; posteriormente, bajo un flujo constante de nitrógeno, se elevó la temperatura a  $170^\circ\text{C}$  y se inyectó rápidamente cloruro de benzoilo, el cual se dejó reaccionar por 30 s, antes de colocar el matraz en un baño de agua con hielo para detener súbitamente el crecimiento de los cristales.

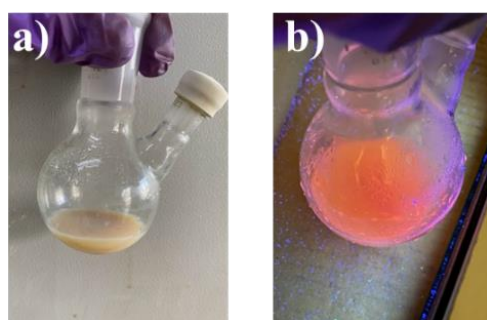


**Figura 11.** Esquema del método de *hot-injection* para obtener NPs de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ .

Para este proyecto, se partió de la metodología reportada por Yang y colaboradores [80], quienes en lugar de ocupar las cantidades estequiométricas de las sales precursoras, utilizan una relación Cs:Mn:Bi de 0.92:1:1, sin dar mayor explicación. En nuestro caso, sin embargo,

se optó por usar las cantidades estequiométricas de las sales metálicas, modificando la relación atómica Cs:Mn:Bi a 4:1:2. Este cambio tiene un efecto importante en la estructura y propiedades del material, de lo cual se hablará más adelante.

Como se observa en la Figura 12a, el crudo de la síntesis es una suspensión opaca color beige que presenta una emisión naranja (Figura 12b), observable a simple vista cuando se expone a una lámpara UV ( $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$ ). Esta emisión de fotoluminiscencia resulta de un color similar a la que exhiben el monocristal y los polvos de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ .

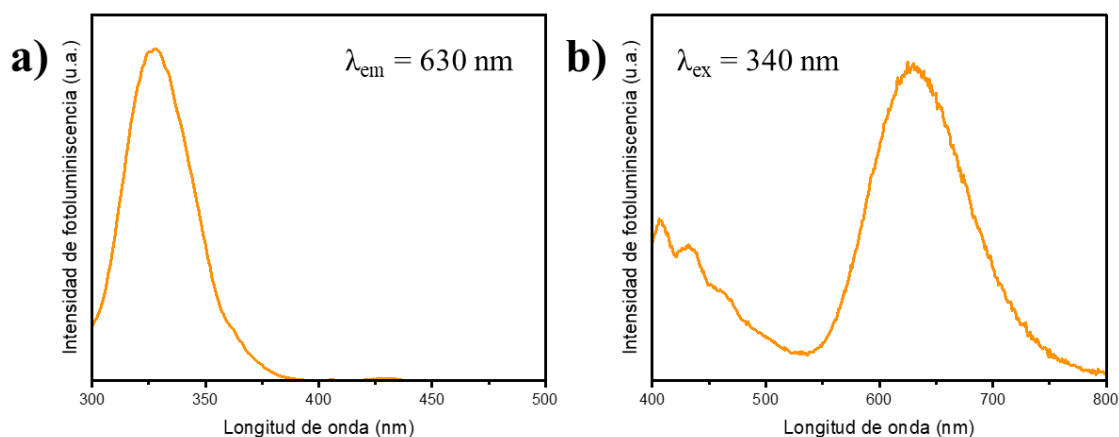


**Figura 12.** Fotografías del crudo de reacción de las NPs de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  por el método de hot-injection y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 4:1:2, a) bajo luz ambiental y b) bajo luz UV (365 nm).

La emisión naranja de la estructura  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  proviene de la transición  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}$  en los centros de  $\text{Mn}^{2+}$  que conforman los octaedros  $[\text{MnCl}_6]^{4-}$  de dicha perovskita [85]. Esta transición está prohibida por espín, así que los cationes  $\text{Mn}^{2+}$  no pueden ser excitados directamente, sino que se activan por una transferencia de energía desde los átomos con los que se encuentran coordinados [86]. En este caso, los octaedros de  $[\text{BiCl}_6]^{3-}$  actúan como centros absorbentes de luz, produciendo excitones que se transfieren de manera eficiente a los octaedros de  $[\text{MnCl}_6]^{4-}$ , los cuales regresan a su estado basal liberando energía radiante [71], dando lugar a una emisión cuya longitud de onda se encuentra en el intervalo naranja-rojo del espectro visible<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> Para más información acerca del mecanismo de emisión de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ , ver Anexo 6.4.

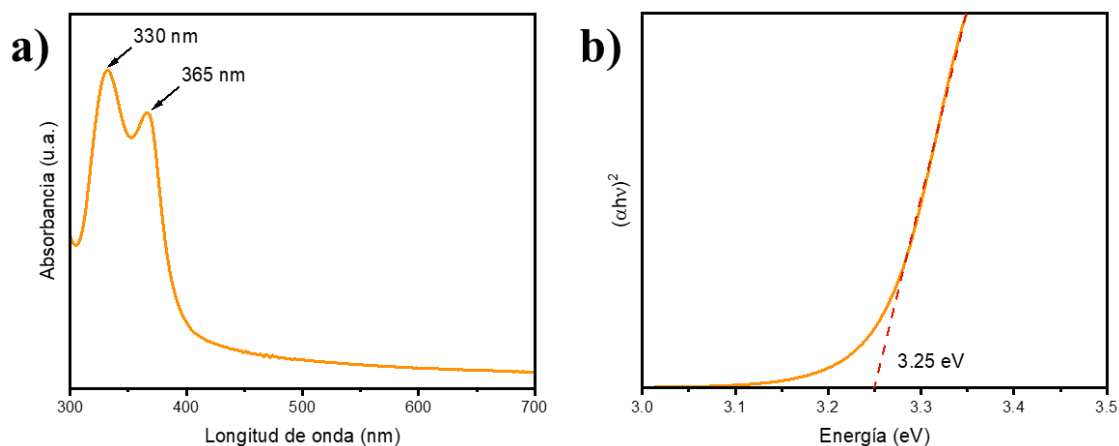
Este fenómeno puede ser analizado con mayor detalle a partir de los espectros de excitación (PLE) y emisión (PL) de fotoluminiscencia de las NPs, los cuales se muestran en la Figura 13. La curva en el espectro de PLE de la Figura 13a, con una anchura a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés) de 37 nm, indica que el material se excita con mayor intensidad cuando se expone a radiación con longitud de onda de alrededor de 328 nm. Por otro lado, el espectro de PL de la Figura 13b nos muestra una curva de emisión amplia (FWHM = 98 nm), centrada alrededor de los 628 nm, que es la responsable del intenso color naranja observado en el material irradiado, y que coincide muy bien con lo reportado por Yang y colaboradores [80]. No obstante, la detección de emisión en el rango de los 400-500 nm llama la atención, ya que no corresponde a lo observado previamente para esta estructura, y nos sugiere la existencia de impurezas en el material sintetizado.



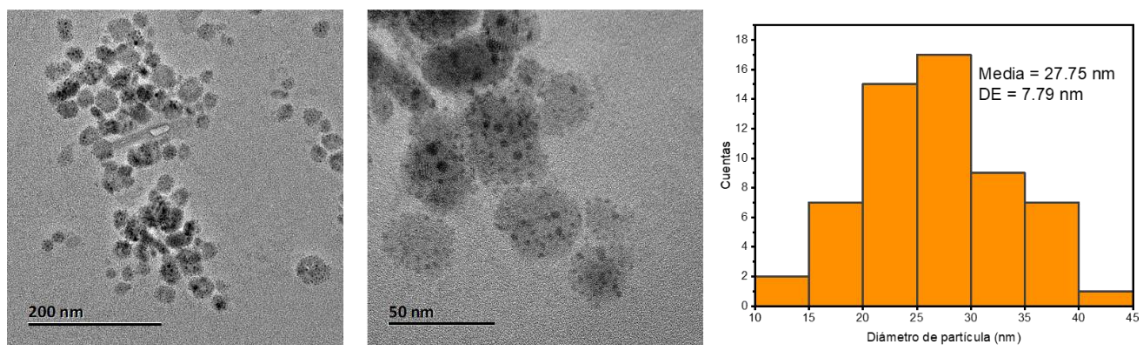
**Figura 13.** Espectros normalizados de a) PLE y b) PL de las NPs sintetizadas por el método de hot-injection y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 4:1:2.

El espectro de absorbancia UV-visible (UV-vis) de las NPs sintetizadas se muestra en la Figura 14a. Aquí se puede ver que el material presenta dos bandas de absorción que se traslapan entre sí. La primera, centrada alrededor de los 330 nm, corresponde a la transición  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  de los cationes  $Bi^{3+}$  [71, 75, 80], y comparándola con la curva del espectro de PLE en la Figura 13a, notamos que se superponen de manera casi perfecta, lo que concuerda con la hipótesis de que la emisión en las NPs de  $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$  proviene de la excitación de los

octaedros de  $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ . Una segunda banda de absorción aparece centrada alrededor de los 365 nm, la cual ha sido observada para otros nanocristales de perovskitas laminares dobles [76] y para  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  en bulto [71, 80], pero, como vemos en el espectro de PLE, no contribuye a la transferencia de energía hacia los centros de  $\text{Mn}^{2+}$ . Esta banda de menor energía, que no interfiere con el proceso de fotoluminiscencia, representa al borde de absorción del espectro UV-vis, a partir del cual podemos construir el gráfico de Tauc de la Figura 14b, con el que estimamos una energía de *band gap* de 3.25 eV para estas nanoestructuras, un valor que coincide con lo reportado en la literatura [77, 80].



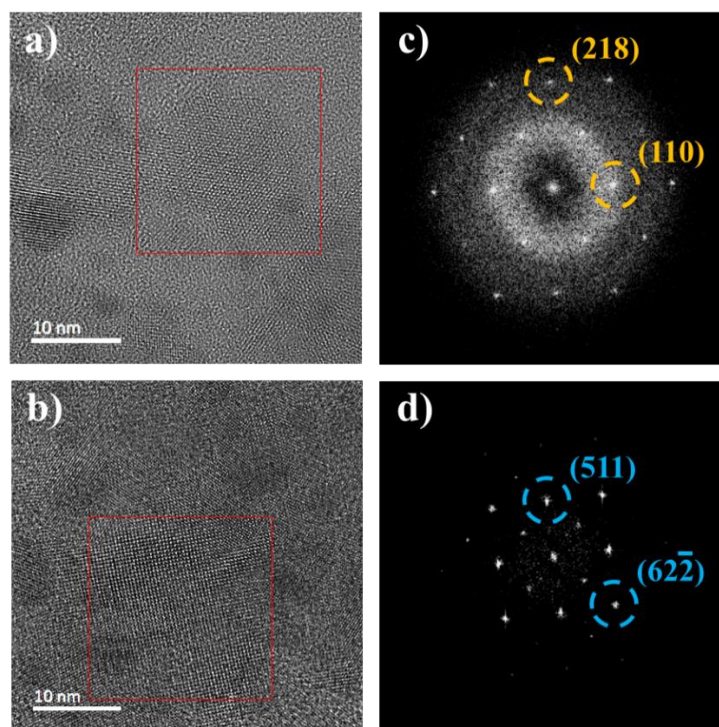
**Figura 14.** a) Espectro UV-vis y b) su correspondiente gráfica de Tauc de las NPs sintetizadas por el método de hot-injection y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 4:1:2.



**Figura 15.** Imágenes TEM y distribución de tamaño de las NPs sintetizadas por el método de hot-injection y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 4:1:2.

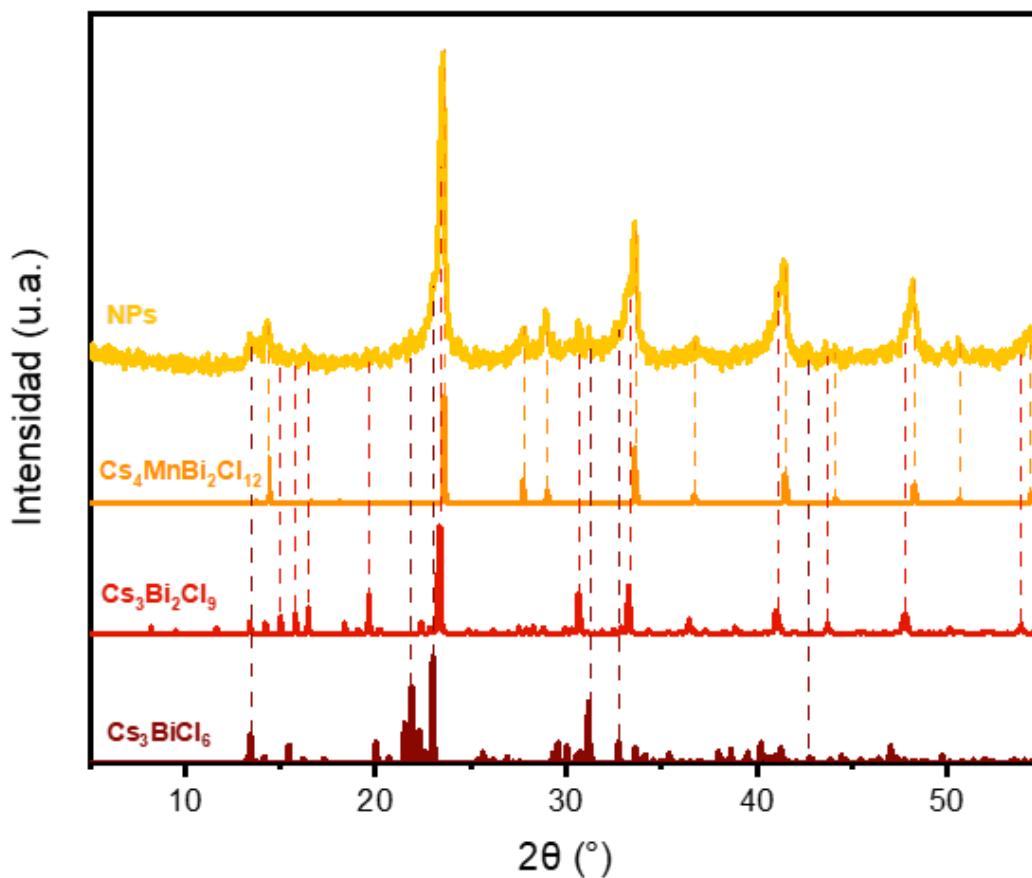
La morfología de las NPs se estudió mediante las imágenes del microscopio electrónico de transmisión (TEM) de la Figura 15, en donde se puede ver que las partículas presentan una forma pseudoesférica y un diámetro promedio de  $27.75 \pm 7.79$  nm.

Además, a partir de las ampliaciones obtenidas por la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), podemos recabar información sobre el arreglo cristalino de la muestra. En la Figura 16a, se observan las columnas atómicas que forman a una sola NP, y aplicando la transformada rápida de Fourier (FFT) a esa zona en particular, podemos obtener patrones de repetición en el espacio recíproco que nos permiten calcular distancias interplanares y asignar los planos cristalinos que se pudieran observar en la NP. Si bien, algunas de las partículas analizadas mostraban patrones como los de la Figura 16c, donde las distancias de 3.75 y 2.18 Å corresponden a los planos (110) y (218) de la estructura  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ , otras NPs producían patrones como los de la Figura 16d, cuyas distancias se asemejan más a las de los planos (511) y  $(6\bar{2}\bar{2})$  de la estructura  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ .



**Figura 16.** a,b) Imágenes HRTEM de las NPs sintetizadas por el método de *hot-injection* y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 4:1:2, y c,d) sus correspondientes patrones de FFT.

Esta observación se confirmó mediante el patrón de difracción de rayos X de polvos (PXRD) de las NPs, mostrado en color naranja en la Figura 17. En dicho patrón de difracción se puede notar que, aunque el material está mayoritariamente compuesto por la estructura de interés,  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ , también hay una presencia importante de dos fases secundarias:  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  y  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ . La formación de estas estructuras representa un menor rendimiento químico en la síntesis de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ , así como una disminución en la intensidad de luminiscencia del material, ya que la emisión de  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  es muy baja [87], y la de  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  es prácticamente nula a temperatura ambiente [88], por lo que la reducción o eliminación de estas “impurezas” podría mejorar las propiedades ópticas de las NPs.



**Figura 17.** Patrón de PXRD de las NPs de sintetizadas por el método de hot-injection y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 4:1:2 (amarillo), y patrones teóricos calculados de las estructuras  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  (naranja),  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  (rojo) y  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  (café).



## **3.2. Efecto de las condiciones de síntesis en las propiedades ópticas de las nanopartículas**

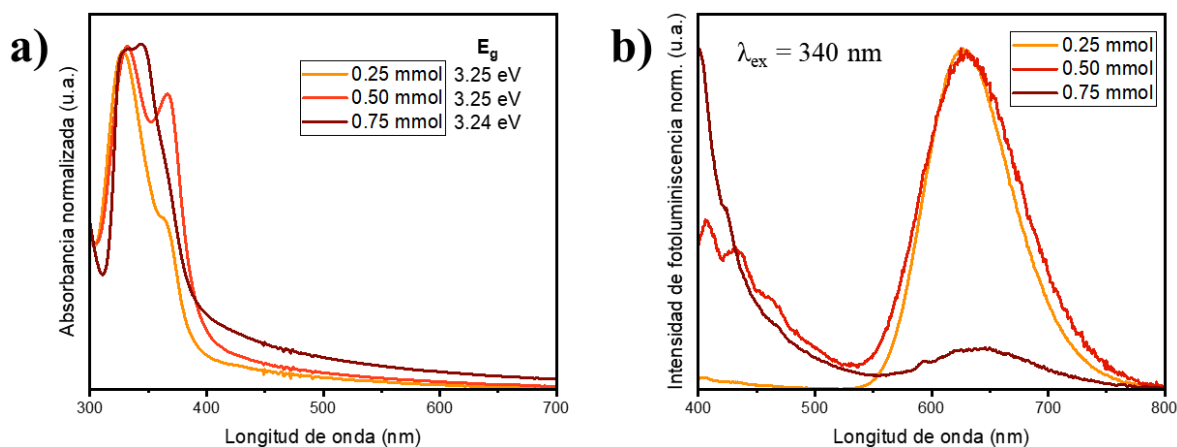
Aunque la obtención coloidal de nanocristales de perovskitas de plomo ha sido reportada desde 2015 [89], la expansión de esta área a las perovskitas laminares dobles ha florecido más bien recientemente, por lo que muchos aspectos de estos materiales están todavía pendientes de explicarse. En el caso particular de las NPs de la perovskita  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ , la carencia de un método estandarizado para su obtención da lugar a que pequeñas modificaciones en el proceso de síntesis pongan en riesgo la reproducibilidad del material de laboratorio a laboratorio, un factor crucial que limita la implementación de nuevos semiconductores en dispositivos comerciales. Es por ello que, a continuación, se analiza el cambio en las propiedades de las NPs a partir de realizar variaciones en algunos parámetros de su obtención, como la concentración de las materias primas y la temperatura de reacción, esperando encontrar las condiciones más adecuadas para conseguir materiales de alta pureza y con una emisión de luz más eficiente.

### **3.2.1. Concentración de las sales precursoras**

Como ya vimos, el uso de cantidades estequiométricas de las sales precursoras de Cs, Mn y Bi conduce a la formación de una mezcla de tres fases distintas. Por esta razón, se decidió empezar explorando el efecto que tiene modificar las concentraciones de estos tres componentes, y así tratar de identificar la relación Cs:Mn:Bi que resulte en la obtención de nanoestructuras de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  con la mayor pureza posible.

En la Figura 18, se muestran los espectros de UV-vis y PL de las NPs preparadas variando la concentración del precursor de cesio ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ). Se analizaron tres cantidades de dicha sal: 0.25, 0.50 y 0.75 mmol, siendo 0.50 el valor estequiométrico, y dejando fija la concentración del resto de los precursores (es decir, Cs:Mn:Bi es igual a  $x:1:2$ , donde  $x = 2, 4$  y  $6$ ).

Como se puede ver en la Figura 18a, los tres productos presentan un pico de absorción alrededor de los 330 nm y una energía de *band gap* similar ( $\sim 3.25$  eV), sin embargo, la banda de menor energía presenta un ligero corrimiento en todas las muestras, así como un cambio en su intensidad relativa. Aún más drástica es la diferencia en las propiedades luminiscentes del material. Como se puede apreciar en la Figura 18b, cuando preparamos NPs con 0.75 mmol  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , notamos que la emisión naranja de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  es mínima, comparada con la emisión en el rango de los 400-500 nm; esta emisión es similar a la reportada para nanocristales de  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  [87], la cual se encuentra centrada en los 390 nm, y explica la aparición de la curva adicional en el espectro de PL al usar cantidades estequiométricas de cesio.

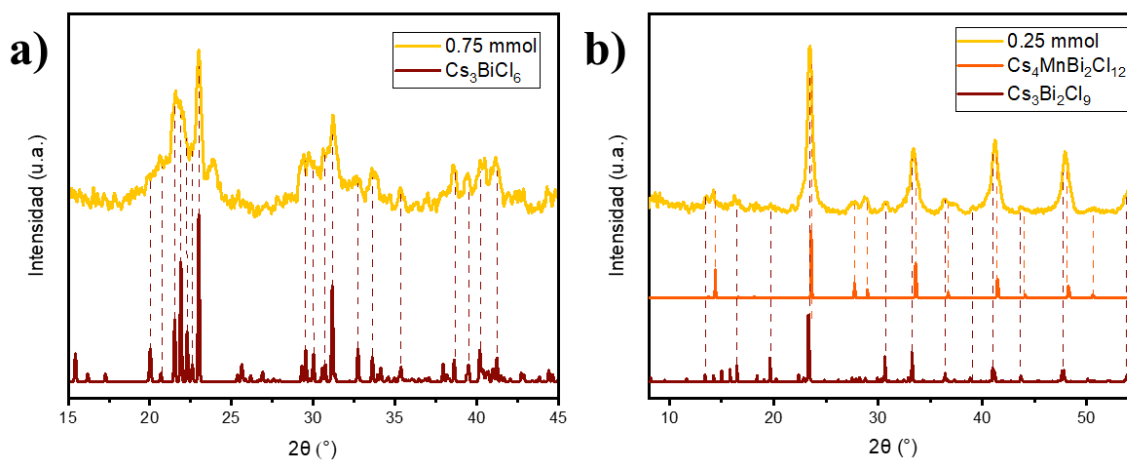


**Figura 18.** Espectros normalizados de a) absorción UV-vis y b) PL de las NPs sintetizadas con diferentes concentraciones de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ .

La formación mayoritaria de la fase monometálica de Bi se comprobó mediante el patrón de PXRD de la Figura 19a. Esto sugiere que, en estas condiciones, un exceso del precursor de Cs desplaza el equilibrio de la reacción hacia la perovskita 0D con fórmula  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ .

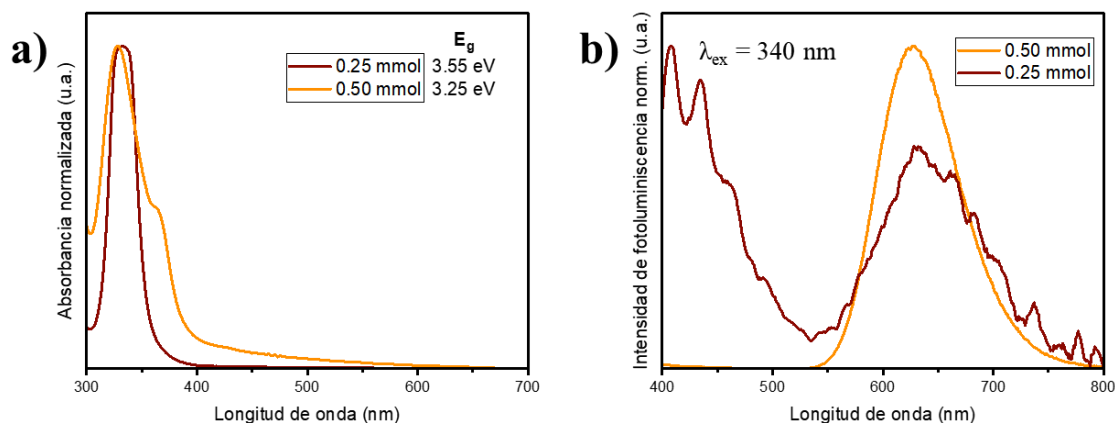
Por otro lado, al reducir la concentración de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  a la mitad, se obtienen NPs con una emisión naranja mucho más intensa, además, como se puede ver en la Figura 18b, la emisión en el azul se reduce casi por completo, reforzando la hipótesis de que la concentración de Cs es un parámetro clave que dictamina la formación de una estructura u otra. Una vez más, esto

se confirmó mediante el patrón de PXRD de la Figura 19b, donde, si bien, seguimos observando impurezas de  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ , los picos de difracción de  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  ya no están presentes.



**Figura 19.** Patrón de PXRD de las NPs sintetizadas con a) 0.75 y b) 0.25 mmol  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , y su comparación con los patrones teóricos de  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ ,  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  y  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ .

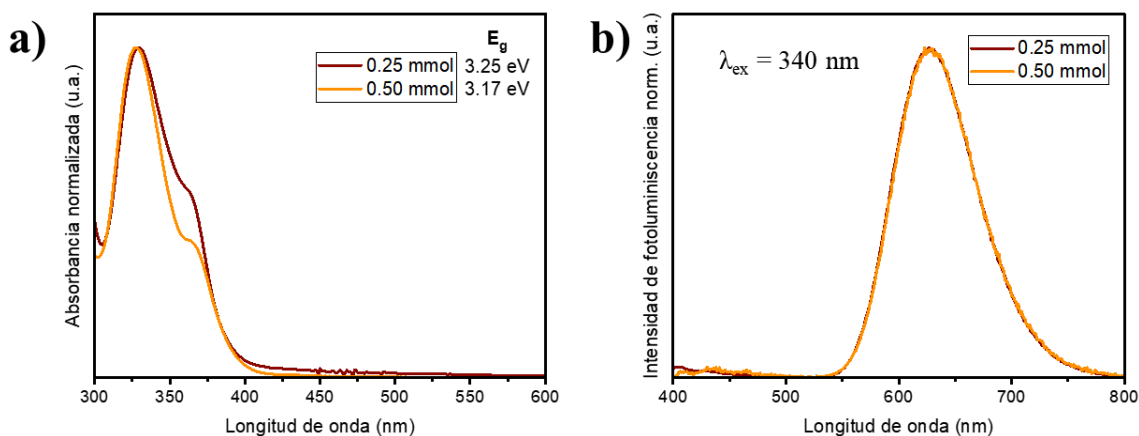
Dado que las fases secundarias no contienen Mn en su estructura, se decidió que el siguiente paso sería analizar el efecto de la concentración de la sal precursora de bismuto ( $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ ). Buscando eliminar las impurezas de  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ , se partió de la síntesis con 0.25 mmol  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (relación atómica Cs:Mn:Bi de 2:1:2) y se redujo a la mitad la concentración de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ , pasando de usar 0.5 a 0.25 mmol. El espectro UV-vis de la Figura 20a revela que el producto de esta reacción presenta una única banda de absorción alrededor de los 332 nm, sin embargo, no se observa el hombro de menor energía, y el valor del *band gap* aumenta considerablemente a 3.55 eV. Además, la fotoluminiscencia del material es muy baja, y como se puede ver en la Figura 20b, está compuesta principalmente por la emisión azul, relacionada con la estructura  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ . Esto se puede deber a que la relación atómica Cs:Bi pasó de 1:1 a 2:1, y como acabamos de notar, un exceso de Cs fomenta la formación de esta fase secundaria. Por lo tanto, se decidió continuar los experimentos usando la cantidad original de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ .



**Figura 20.** Espectros normalizados de a) absorbanca UV-vis y b) PL de las NPs sintetizadas con diferentes concentraciones de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ .

Finalmente, se analizó el efecto de modificar la concentración del precursor de Mn. Como se ha hecho evidente, la incorporación total de los cationes  $\text{Mn}^{2+}$  a la estructura de la perovskita  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  no es un proceso termodinámico muy favorable, y como consecuencia, muchas NPs están conformadas únicamente por las perovskitas de Bi. Debido a esto, se propuso aumentar al doble la cantidad de sal de Mn usada en esta síntesis, pasando de agregar 0.25 a 0.50 mmol de  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ , o bien, de usar una relación Cs:Mn:Bi de 2:1:2 a 1:1:1

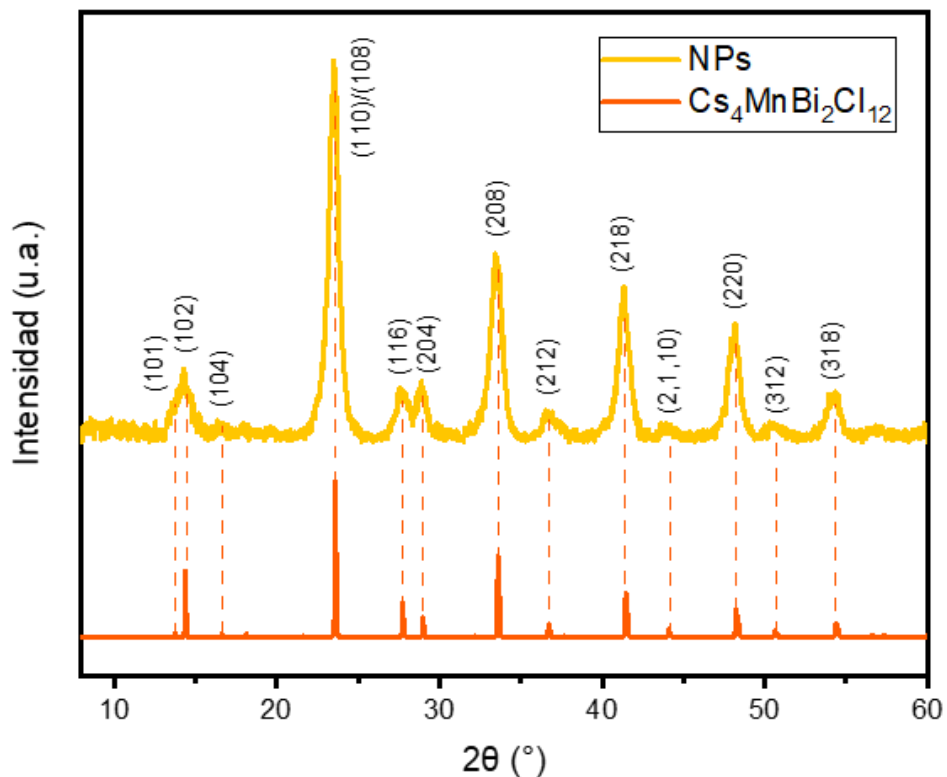
El espectro UV-vis de la Figura 21a nos muestra que ambos productos absorben luz de manera similar, con la excepción de que la banda de los 362 nm es un poco menos intensa en las NPs sintetizadas con una mayor cantidad de Mn, las cuales también exhiben una  $E_g$  ligeramente menor ( $\sim 3.17$  eV). Además, aunque los espectros normalizados de PL en la Figura 21b se traslapan a la perfección, la intensidad de la emisión en las NPs preparadas con 0.50 mmol  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$  es, a simple vista, más alta, sugiriendo una mejor incorporación de los cationes  $\text{Mn}^{2+}$  y, por lo tanto, una mayor formación de NPs de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ .



**Figura 21.** Espectros normalizados de a) absorción UV-vis y b) PL de las NPs sintetizadas con diferentes concentraciones de  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ .

El patrón de PXRD de las NPs sintetizadas con una mayor cantidad de Mn se muestra en la Figura 22. Como se puede observar, un exceso en la concentración de cationes  $\text{Mn}^{2+}$  incrementa la incorporación de este metal en las NPs de la perovskita  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ , limitando así la precipitación de fases de Bi adicionales. Además, el patrón de rayos X no manifiesta picos de alguna fase secundaria de Mn, como  $\text{CsMnCl}_3$  o  $\text{MnCl}_2$ , que se pudiera formar por el exceso de  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$  en la mezcla de reacción.

Con base en la literatura [80], podemos asignar los planos de reflexión que exhiben las NPs sintetizadas, y como vemos en la Figura 22, estos coinciden perfectamente con el patrón teórico de la estructura de interés. Además, debido a que las dimensiones de las partículas se encuentran en la escala nanométrica, es normal observar un ensanchamiento en los picos del patrón de PXRD. El valor de FWHM de estos picos nos permite estimar el tamaño promedio del dominio cristalino en el material, el cual es de 10.67 nm, de acuerdo con la ecuación de Scherrer [90].



**Figura 22.** Patrón de PXRD de las NPs sintetizadas con 0.50 mmol  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$  y su comparación con el patrón teórico de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ .

El refinamiento de Rietveld del patrón de la Figura 22 (y cuyo resultado se muestra en la Figura 34) nos brinda información valiosa sobre el arreglo cristalino de las NPs. Como se observa en la Tabla 3 y Tabla 4, muchas características estructurales se mantienen iguales cuando las dimensiones del material se reducen a la escala nanométrica, sin embargo, los parámetros de red de las NPs son ligeramente mayores a los del material en bulto. La dilatación de la celda es un fenómeno que ya ha sido observado en NPs de otras perovskitas [91], y se ha relacionado con la tensión superficial negativa que ocasionan los ligantes orgánicos adheridos a los nanocristales.

**Tabla 3.** Información cristalográfica obtenida del refinamiento de las NPs, y su comparación con lo reportado para el monocristal de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ .

	Nanopartículas	Monocristal [85]
<b>Sistema cristalino</b>	Trigonal	Trigonal
<b>Grupo espacial</b>	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
<b>Parámetros de red</b>	a = b = 7.569 Å c = 37.05 Å	a = b = 7.539 Å c = 36.845 Å
<b>Volumen de la celda</b>	1838.21 Å <sup>3</sup>	1813.43 Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	3	3

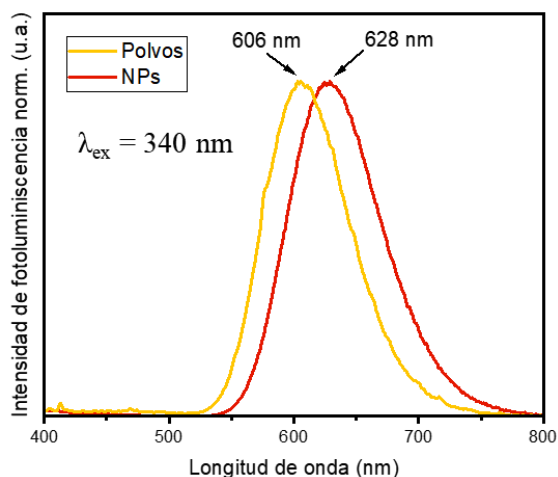
**Tabla 4.** Coordenadas atómicas de las NPs calculadas por el método de Rietveld, y su comparación con lo reportado para el monocristal de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ .

		Nanopartículas	Monocristal [85]
<b>Bi</b>	<b>x</b>	1/3	1/3
	<b>y</b>	2/3	2/3
	<b>z</b>	0.41284	0.41408
	<b>Ocupación</b>	1	1
<b>Cs (1)</b>	<b>x</b>	2/3	2/3
	<b>y</b>	1/3	1/3
	<b>z</b>	0.454383	0.45812
	<b>Ocupación</b>	1	1

<b>Cs (2)</b>	<b>x</b>	0	0
	<b>y</b>	0	0
	<b>z</b>	0.376994	0.375
	<b>Ocupación</b>	1	1
<b>Mn (1)</b>	<b>x</b>	0	0
	<b>y</b>	0	0
	<b>z</b>	1/2	1/2
	<b>Ocupación</b>	1	0.956
<b>Mn (2)</b>	<b>x</b>	2/3	2/3
	<b>y</b>	1/3	2/3
	<b>z</b>	1/3	1/3
	<b>Ocupación</b>	1	0.044
<b>Cl (1)</b>	<b>x</b>	0.15792	0.15792
	<b>y</b>	0.3158	0.3158
	<b>z</b>	0.462218	0.46041
	<b>Ocupación</b>	1	1
<b>Cl (2)</b>	<b>x</b>	0.504907	0.49585
	<b>y</b>	0.495093	0.50415
	<b>z</b>	0.365564	0.37521
	<b>Ocupación</b>	1	1



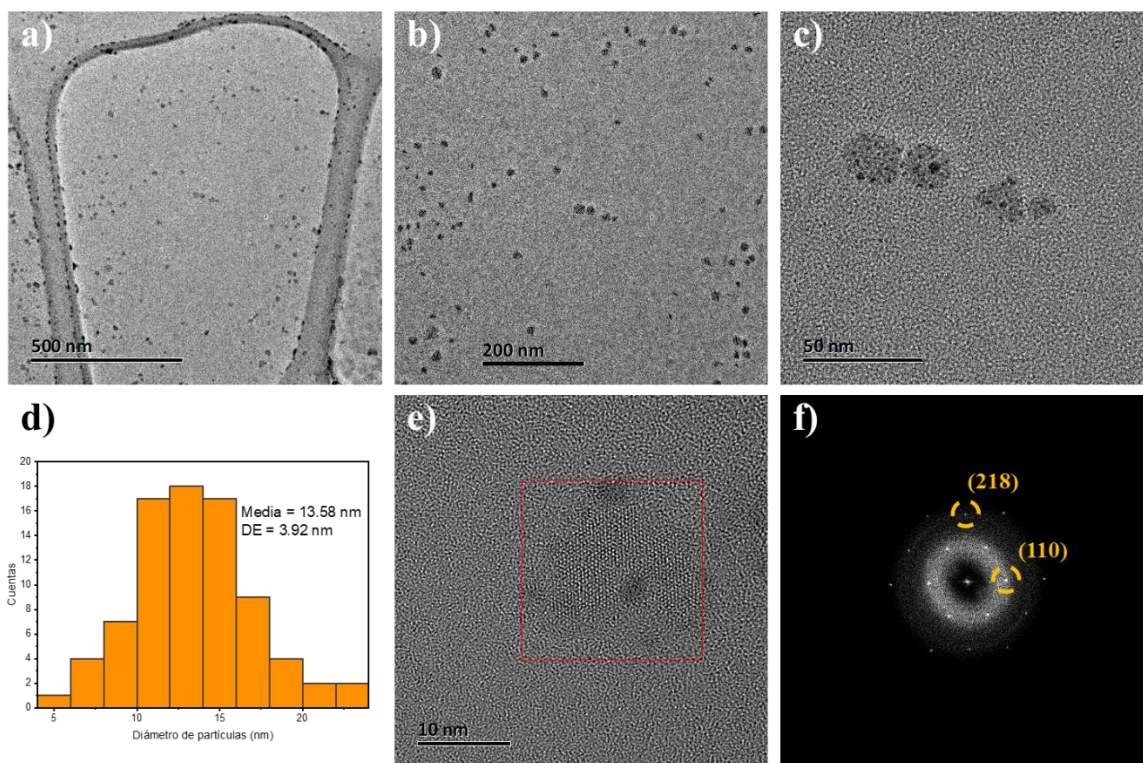
La expansión de la celda unitaria en las NPs tiene un efecto importante en las propiedades luminiscentes del material. Como lo han reportado otros grupos para nanocrisales de  $\text{Cs}_4\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$  [80] y  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Cl}_{12}$  [76], existe una evidente correlación entre la distancia del enlace Mn-Cl y la longitud de onda donde la emisión de PL es máxima. De acuerdo con estos análisis, al reducir la distancia Mn-Cl en los octaedros de  $[\text{MnCl}_6]^{4-}$ , el pico de emisión experimenta un desplazamiento batocrómico. En nuestro caso, esta hipótesis también parece cumplirse, ya que las NPs presentan una distancia Mn-Cl de 2.4989 Å, que es ligeramente menor al valor de 2.5256 Å en el monocristal de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ . Sugerimos, entonces, que este fenómeno explica por qué el pico de emisión de las NPs está corrido ~22 nm hacia el rojo, en comparación con el material en bulto, como se observa en la Figura 23. No obstante, creemos que más estudios son necesarios para comprobar este supuesto.



**Figura 23.** Comparación de los espectros de PL de las NPs y los polvos microcristalinos de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ .

Como era de esperarse, la eliminación de las fases adicionales de Bi también implica modificaciones en la morfología de las NPs. Como vemos en la Figura 24, al usar una relación Cs:Mn:Bi de 1:1:1, se obtiene una mejor monodispersión de las partículas, y su tamaño promedio se reduce a  $13.58 \pm 3.6$  nm, el cual resulta similar al tamaño del cristalito calculado con la ecuación de Scherrer (10.67 nm).

Analizando diferentes NPs en las imágenes de HRTEM, y sus correspondientes patrones de FFT, solo pudimos indexar planos como los de la Figura 24f, que componen a la estructura  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ , lo que reafirma nuestras observaciones en el patrón de PXRD.



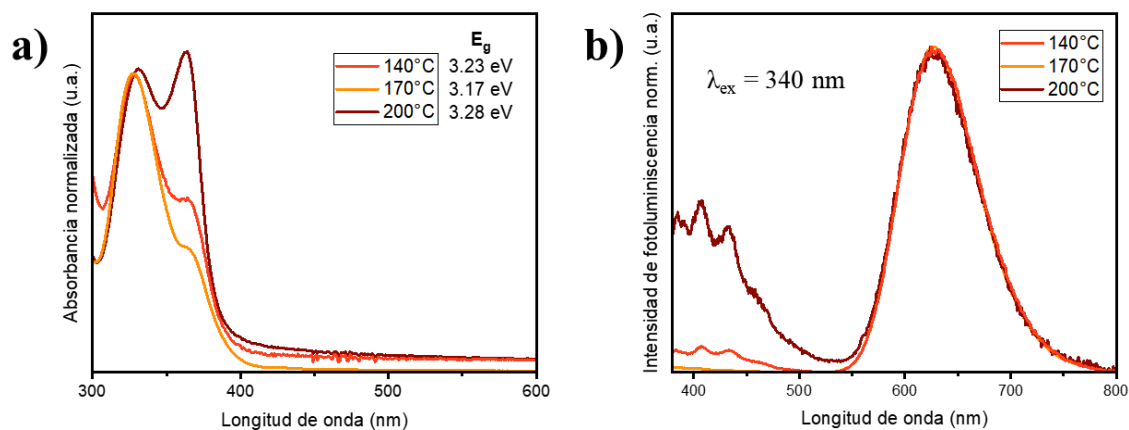
**Figura 24.** a-c) Imágenes TEM y d) distribución de tamaño de las NPs sintetizadas con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 1:1:1. e) Imagen HRTEM de una sola NP y f) su correspondiente patrón de FFT.

De esta manera, llegamos a la conclusión de que, entre las relaciones atómicas Cs:Mn:Bi exploradas en este trabajo, la que nos permite obtener NPs de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  con el mayor grado de pureza y la intensidad de fotoluminiscencia más alta es la relación 1:1:1, es decir, usando 0.25 mmol  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 0.50 mmol  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  y 0.50 mmol  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ . Esta relación es muy similar a la utilizada por Yang y colaboradores (0.92:1:1), y por primera vez reportamos las razones que fundamentan el uso de estas cantidades.

### 3.2.2. Temperatura de inyección

La gran influencia que tiene la concentración de los precursores en la pureza y propiedades finales de las NPs nos llevó a preguntarnos si otras condiciones de la síntesis por *hot-injection* también afectan de manera significativa al material. Consideramos, entonces, que la temperatura en la que se inyecta el agente nucleante de los nanocristales es un parámetro que vale la pena estudiar.

En la Figura 25, se muestran los espectros de UV-vis y PL de las NPs sintetizadas a 140, 170 y 200°C. En un primer vistazo, notamos que los tres materiales presentan bandas de absorción similares a las analizadas en los experimentos anteriores, así como una diferencia en la intensidad relativa de la banda centrada en 362 nm, la cual parece estar relacionada con la emisión azul que surge en los materiales preparados a 140 y, sobre todo, a 200°C. Como vimos antes, es probable que la emisión entre los 400-500 nm sea ocasionada por la formación de fases secundarias de Bi, por lo que se decidió continuar los experimentos usando la temperatura de inyección original, de 170°C.

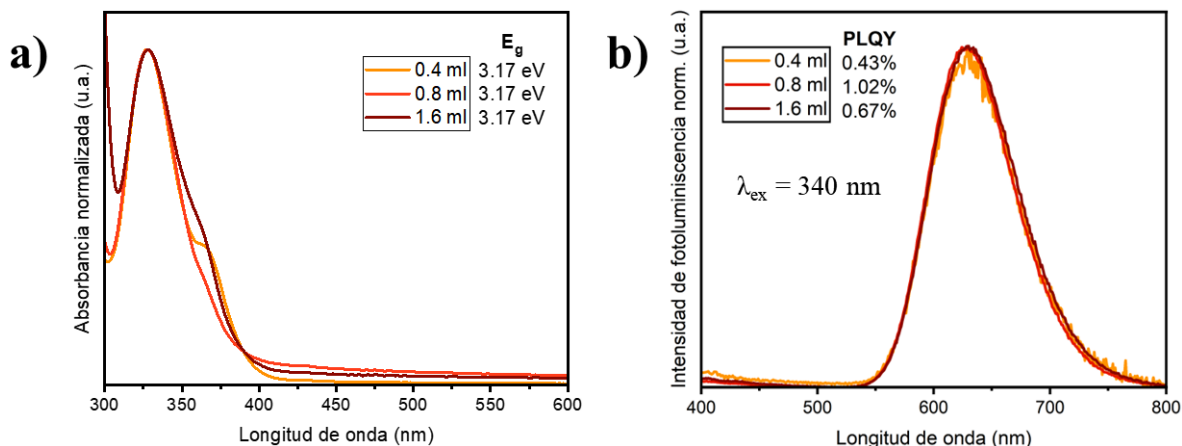


**Figura 25.** Espectros normalizados de a) absorbancia UV-vis y b) PL de las NPs sintetizadas a diferentes temperaturas de inyección y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 1:1:1.

### 3.2.3. Concentración del agente nucleante

Siguiendo con el análisis de las variables de reacción, ahora se explora el efecto de la concentración del cloruro de benzoilo (BzCl), el componente que inicia el proceso de nucleación de las NPs al ser inyectado en la mezcla de reacción. Se probaron tres cantidades diferentes de BzCl: 0.4, 0.8 y 1.6 ml, todas diluidas en una relación volumétrica 1:1 de ODE. En el espectro UV-vis de la Figura 26a, observamos un caso similar a los anteriores, donde la única diferencia está en la intensidad de la absorción a 362 nm, sin embargo, aquí vemos que los tres materiales poseen prácticamente la misma energía de *band gap* (~3.17 eV), y que la única emisión detectada en el espectro de PL de la Figura 26b corresponde a la de los centros  $Mn^{2+}$  en la perovskita  $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ .

Dado que no se observan diferencias en la forma de los espectros de PL, se decidió realizar mediciones de PLQY para determinar con mayor precisión la cantidad de BzCl que produce las NPs con mayor intensidad de fotoluminiscencia. Para la síntesis original, realizada con 0.4 ml de BzCl, obtenemos un porcentaje de PLQY de 0.43%, el cual coincide muy bien con el valor de 0.4% reportado por Yang y colaboradores [80], utilizando condiciones de reacción similares. Por otro lado, si aumentamos al doble la cantidad de BzCl inyectado, el PLQY se eleva hasta el 1.02%, lo que representa el valor más alto reportado hasta ahora para NPs de  $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ . Si volvemos a duplicar la cantidad de BzCl que se inyecta a la reacción, el PLQY de las NPs decae a un valor de 0.67%, por lo que en los siguientes experimentos se utiliza el volumen optimizado de 0.8 ml de BzCl.



**Figura 26.** Espectros normalizados de a) absorbancia UV-vis y b) PL de las NPs sintetizadas con diferentes cantidades de BzCl y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 1:1:1.

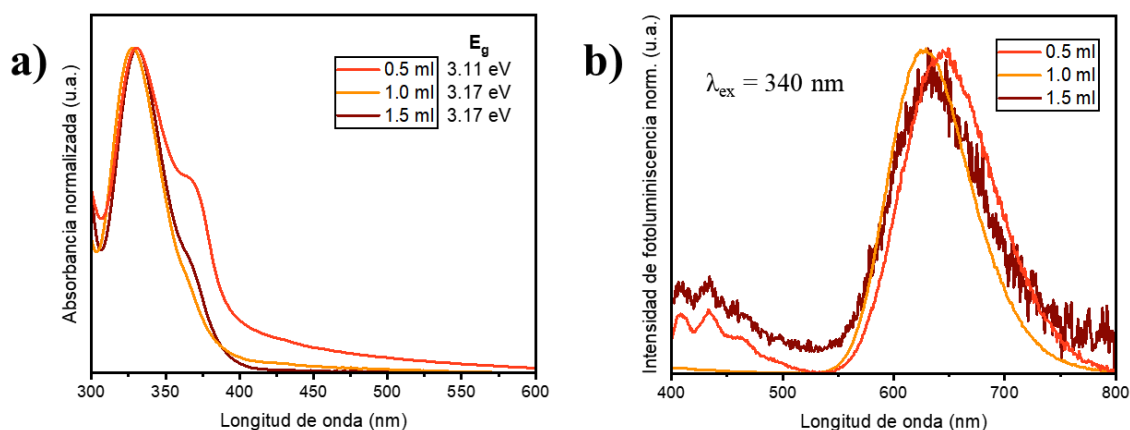
### 3.2.4. Concentración de los ligantes

Otro parámetro importante en la síntesis de nanocristales es el tipo y la concentración de los ligantes orgánicos que se añaden a la mezcla de reacción con el objetivo de reducir la energía superficial de las partículas y evitar su aglomeración. Además, estos componentes suelen aumentar la solubilidad de las sales metálicas en los disolventes poco polares, y se han propuesto mecanismos de reacción para nanocristales de diferentes perovskitas donde los ligantes orgánicos participan de manera activa [92]. Múltiples estructuras orgánicas de cadena larga se han utilizado con éxito como ligantes en la síntesis de distintos nanomateriales, sin embargo, las más comunes para las NPs de perovskitas laminares dobles, y las usadas en este trabajo, son la oleilamina (OAm) y el ácido oleico (OA).



**Figura 27.** Estructura química de la oleilamina (OAm) y el ácido oleico (OA).

La cantidad original de OAm usada en esta síntesis fue de 1.0 ml, y se realizaron experimentos utilizando otras dos cantidades: 0.5 y 1.5 ml. La caracterización óptica de las NPs sintetizadas demuestra que este proceso es muy sensible a la concentración de OAm utilizada. Aparte de las variaciones en la intensidad del pico en 362 nm, y una ligera reducción en la energía de *band gap* del producto obtenido con 0.5 ml de OAm, el espectro de UV-vis en la Figura 28a no muestra ninguna otra anomalía. Sin embargo, éste no es el caso para las propiedades luminiscentes, ya que las NPs preparadas con 0.5 y 1.5 ml exhiben una intensidad de emisión que es apenas perceptible a simple vista, y como se puede ver en el espectro de PL de la Figura 28b, estas condiciones producen materiales con la emisión de los 400-500 nm, relacionada con la presencia de impurezas. Por esta razón, se decidió mantener la cantidad de OAm en 1.0 ml.

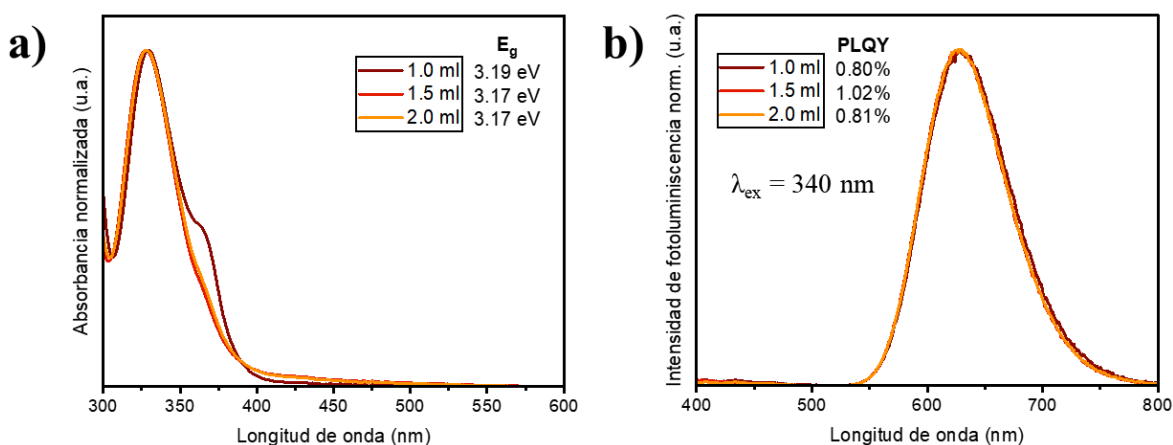


**Figura 28.** Espectros normalizados de a) absorbancia UV-vis y b) PL de las NPs sintetizadas con diferentes cantidades de OAm y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 1:1:1.

Por último, se exploró el efecto de variar la concentración de OA en la síntesis de NPs de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ , utilizando tres cantidades diferentes de este ligante: 1.0, 1.5 y 2 ml. Como se observa en la Figura 29a, los espectros de UV-vis y la energía de *band gap* de las tres muestras resultan similares, excepto por una mayor intensidad en el hombro a 362 nm que aparece cuando usamos 1.0 ml de OA, y como hemos visto hasta ahora, parece indicar la

presencia de la fase secundaria  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_9$ . Más interesante aún es el hecho de que todos los productos exhiben una notable emisión de fotoluminiscencia, y como se ve en la Figura 29b, los espectros normalizados de PL se superponen perfectamente. La única diferencia se encontró al realizar las mediciones de PLQY de las NPs, obteniendo valores de 0.80, 1.02 y 0.81% para las síntesis con 1.0, 1.5 y 2.0 ml de OA, respectivamente. También se intentó realizar la síntesis sin usar OA, pero no se observó la precipitación de producto ni la emisión naranja en el crudo.

Este análisis nos sugiere que, a diferencia de la OAm, la influencia del OA en las propiedades ópticas de las NPs es considerablemente menor, sin embargo, el uso de OA sigue siendo necesario para la formación exitosa de las nanoestructuras.



**Figura 29.** Espectros normalizados de a) absorbancia UV-vis y b) PL de las NPs sintetizadas con diferentes cantidades de OA y con una relación atómica Cs:Mn:Bi de 1:1:1.

Hasta ahora, sabemos que usar una relación atómica 1:1:1 en las sales precursoras, una temperatura de inyección de  $170^\circ\text{C}$ , así como agregar 0.8 ml de  $\text{BzCl}$ , 1 ml de OAm y 1.5 ml de OA, son parámetros que, en conjunto, permiten la formación de NPs de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  con alta pureza, mejor monodispersión y valores de PLQY más altos.

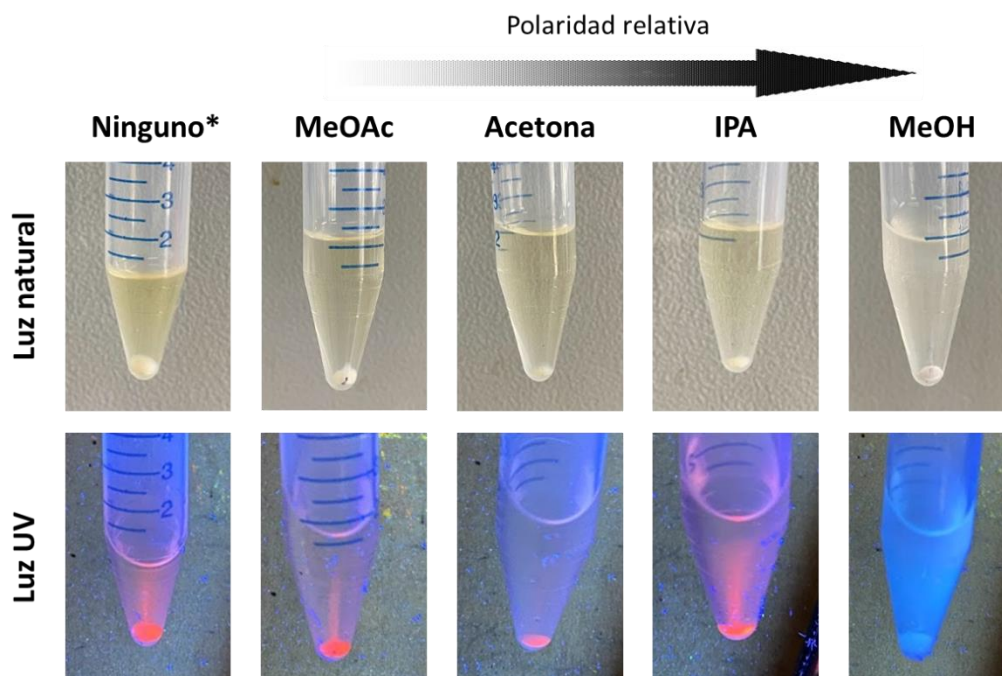
### 3.3. Importancia del lavado de las nanopartículas

Para lograr un adecuado procesamiento y aplicación de los nanocristales de perovskitas en las diferentes áreas de interés, es necesario aislar al material del resto del crudo de reacción, el cual contiene materia prima sin reaccionar, subproductos, exceso de ligantes que no se adhieren a las partículas y, evidentemente, disolvente. Los métodos de purificación de NPs suelen consistir en la repetición de pasos de precipitación y redispersión, normalmente con ayuda de disolventes en los que el producto es poco soluble (“antidisolventes”), facilitando la sobresaturación de la mezcla y, por tanto, la recuperación de las partículas en fase sólida.

No obstante, el uso de antidisolventes polares suele tener como consecuencia la desorción de los ligantes orgánicos, comúnmente unidos de forma iónica a la superficie de las NPs [93]. Esto deriva en una reducción drástica del PLQY en los nanocristales [94], o en una modificación completa del arreglo cristalino en el material [95]. Actualmente, existe poca información sobre las estrategias de purificación de las NPs de perovskitas y, además, los métodos propuestos suelen tener resultados que varían totalmente de un material a otro. Debido a esto, se dispuso a efectuar pruebas de lavado de las NPs de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  utilizando diferentes antidisolventes.

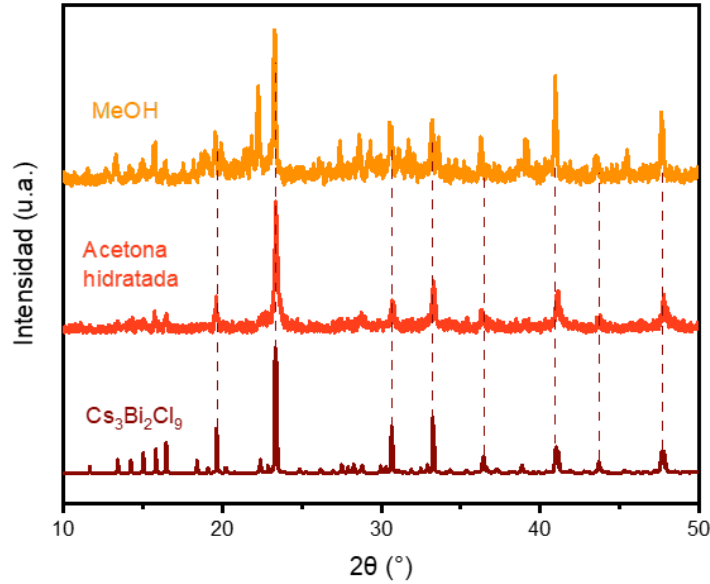
La Figura 30 muestra las fotografías de las NPs tratadas con una relación volumétrica 1:1 de los siguientes disolventes (en orden ascendente de polaridad relativa): acetato de metilo (MeOAc), acetona, isopropanol (IPA) y metanol (MeOH). Todas las mezclas se centrifugaron a 8000 rpm por 15 minutos, y como se observa en las imágenes, al iluminar las muestras con luz UV de 365 nm, se puede apreciar que todo el producto logra precipitar al fondo de los tubos.





**Figura 30.** NPs lavadas con diferentes antidisolventes. (Ninguno\* quiere decir que las NPs se centrifugaron sin añadir algún antidisolvente).

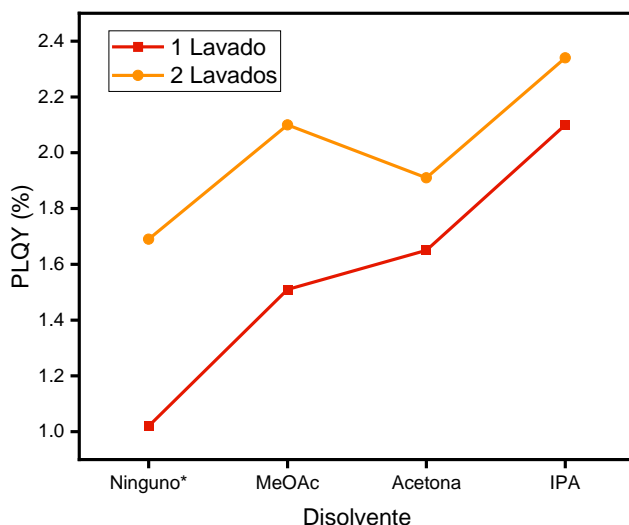
Se ha reportado que la interacción con disolventes polares degrada a la perovskita  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  [71], y las NPs sintetizadas en este trabajo no son la excepción. Como se muestra en la Figura 30, el uso de MeOH como antidisolvente de purificación resulta en la transformación del material a un sólido blanco acompañado de un sobrenadante que emite luz azul. El precipitado está compuesto principalmente por  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ , como lo revela el patrón de PXRD de la Figura 31. Un resultado similar se obtiene si utilizamos disolventes hidratados, por lo que es importante verificar que se trabaje con disolventes anhidros, o en su defecto, secarlos previo a su uso.



**Figura 31.** Patrón de PXRD de NPs de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  lavadas con MeOH (naranja) y con acetona hidratada (rojo), y su comparación con el patrón teórico de  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  (café).

Por otro lado, el uso de disolventes menos polares, pero que sean capaces de precipitar al material mediante centrifugación, resulta incluso ventajoso para las propiedades ópticas de las NPs. Como se muestra en la Figura 32, el PLQY de las NPs tratadas con MeOAc, acetona e IPA es considerablemente mayor que cuando centrifugamos el crudo de reacción sin agregar algún antidisolvente.

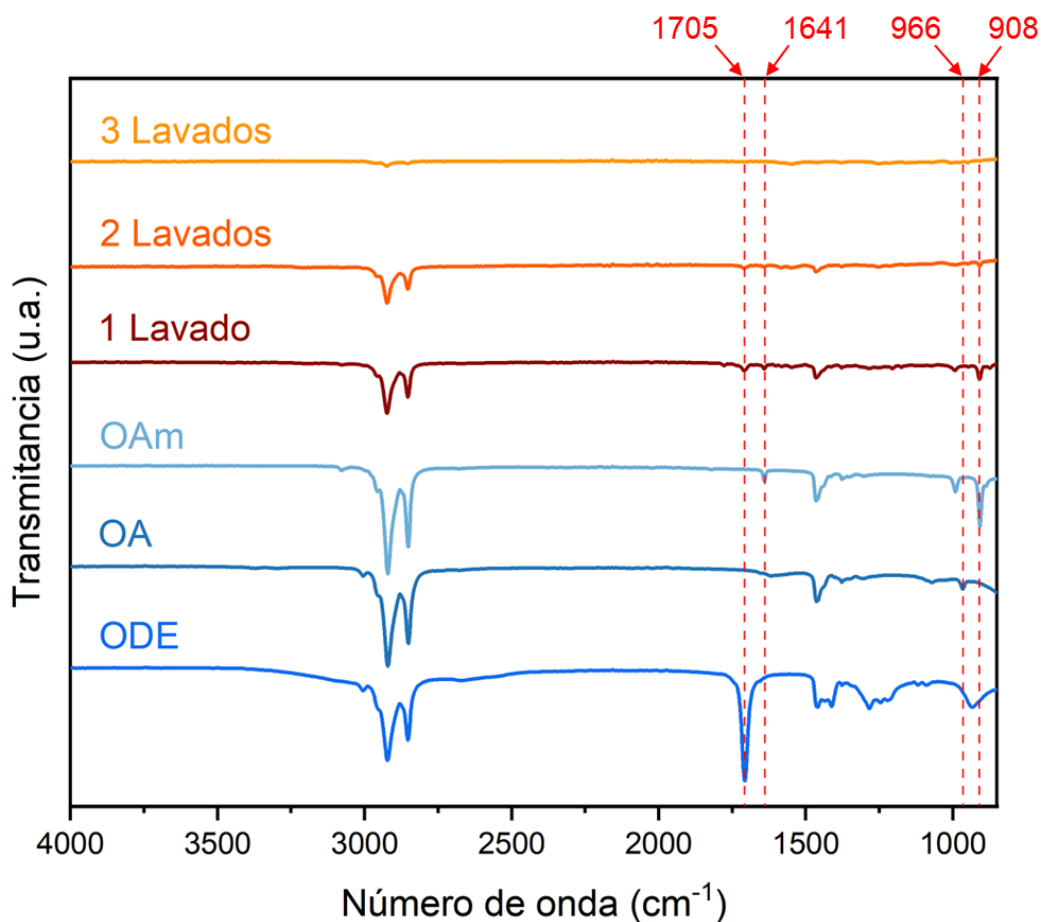
En los casos analizados, la intensidad de la emisión en las NPs parece aumentar conforme usamos disolventes más polares para su purificación, y el PLQY incrementa todavía más cuando repetimos el proceso de lavado una segunda ocasión, llegando a alcanzar un valor de 2.34% al purificar con IPA. Sin embargo, los valores de PLQY decaen súbitamente si intentamos realizar un tercer paso de lavado. La pérdida de fotoluminiscencia en las NPs lavadas 3 veces se puede deber a las transformaciones de fase ocasionadas por la desorción de los ligantes, como se mencionó que ocurre para nanocristales de otras perovskitas.



**Figura 32.** Valores de PLQY obtenidos para las NPs lavadas con diferentes antidisolventes (Ninguno\* quiere decir que las NPs se centrifugaron sin añadir algún antidisolvente).

A partir de la espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) nos podemos dar una idea de los grupos funcionales que se encuentran adheridos a las NPs de nuestra perovskita. La Figura 33 muestra los espectros de FTIR de las NPs de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  después de uno, dos y tres pasos de lavado con IPA. Observamos que después de un lavado, la vibración en los  $1705\text{ cm}^{-1}$  desaparece casi por completo, lo que indica una adecuada eliminación del disolvente (ODE). Por otro lado, las señales de los ligantes orgánicos se continúan observando. Debido a la similitud en su estructura química, resulta difícil discriminar entre las vibraciones de la OAm y las del OA, sin embargo, analizando el espectro de las NPs con cuidado, vemos que las señales que prevalecen después de un lavado coinciden con todas las vibraciones observadas en la OAm, en particular las ubicadas en  $1641$  y  $908\text{ cm}^{-1}$ , las cuales no se observan en el OA. Además, la señal del OA en  $966\text{ cm}^{-1}$  no se observa en los espectros del material lavado, por lo que asumimos que la OAm conforma a la mayoría de los ligantes unidos a la superficie de las NPs de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ .

Después de dos lavados, vemos una contracción en la intensidad de todas las señales en el espectro de FTIR, lo que implica una reducción en la concentración de los ligantes orgánicos y, después de 3 lavados, el espectro se encuentra casi completamente plano, indicando una desorción total de los ligantes en las NPs, lo que explica el drástico desplome del PLQY.



**Figura 33.** Espectros de FTIR de las NPs lavadas con IPA, de los ligantes orgánicos y del disolvente de reacción.

Con este análisis encontramos que la mayor emisión de PL en las NPs de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  se da cuando purificamos el material con dos pasos de lavado usando IPA.

En general, las condiciones de síntesis y purificación presentadas en este trabajo nos permiten obtener NPs de alta pureza y un mejorado valor de PLQY, las cuales forman dispersiones coloidales estables en disolventes poco polares, lo que implica un avance importante en el desarrollo de películas delgadas homogéneas de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  para su posterior implementación en dispositivos LED.

## 4. Conclusiones

Partiendo de la síntesis por *hot-injection*, y utilizando cantidades estequiométricas de los precursores metálicos, se obtuvieron NPs de la perovskita libre de plomo con fórmula  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ . Las NPs presentaron una morfología pseudoesférica y un diámetro promedio de 27.75 nm, una energía de *band gap* de  $\sim 3.2$  eV, y una emisión de fotoluminiscencia color naranja centrada en 628 nm. Sin embargo, el análisis de las características estructurales y propiedades ópticas de las NPs demostró la formación de  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  y  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  como fases secundarias.

Mediante la variación y optimización de la proporción atómica de las sales precursoras utilizadas en la síntesis, se prepararon NPs de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  con una alta pureza. Además de evitar la formación de fases no deseadas, al usar una relación Cs:Mn:Bi de 1:1:1, se obtuvieron NPs con una mayor intensidad de emisión luminiscente, mejor monodispersión de tamaños y una reducción en el diámetro promedio de las partículas a 13.58 nm.

Partiendo de este resultado, se exploró la influencia de alterar otras condiciones de la síntesis por *hot-injection*. Se descubrió que agregando 1 ml de OAm y 1.5 ml de OA (ligantes orgánicos), seleccionando una temperatura de reacción de 170°C, e inyectando 0.8 ml de BzCl (agente nucleante), se obtienen NPs puras de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  con un PLQY de 1.02%, que representa al valor más alto reportado hasta ahora para este material.

Finalmente, se probaron diferentes antidisolventes que auxilian en el proceso de aislamiento y purificación de las NPs. Se encontró que, al realizar dos pasos de lavado con IPA en una relación volumétrica 1:1, se consigue eliminar las trazas de disolvente y el exceso de ligantes orgánicos, así como aumentar el PLQY de las NPs de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  hasta un valor de 2.34%.

El análisis de los parámetros de síntesis que permiten obtener NPs de alta pureza y con una mejorada emisión de luminiscencia puede representar un antecedente importante para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos basados en  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ .

## 4.1. Trabajo a futuro

- Explorar el efecto de modificar otras variables del proceso de *hot-injection*, como el tiempo de los diferentes pasos de la reacción o el reemplazo de las sales precursoras, los ligantes y/o el disolvente.
- Considerar la sustitución parcial del  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  por otros cationes  $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ , o bien, dopar las NPs de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ , buscando aumentar los valores de PLQY.
- Intentar sintetizar las NPs de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  por otros métodos de obtención de nanocristales de perovskita, como la reprecipitación asistida por ligantes (LARP) o la síntesis asistida por ultrasonido.
- Realizar experimentos de intercambio de ligantes y estudiar las variaciones en las propiedades de las NPs.
- Establecer una metodología para el depósito de películas delgadas de NPs de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  e intentar su implementación en un dispositivo tipo LED.

## 5. Metodología

Todos los reactivos y disolventes se obtuvieron de distribuidores comerciales y, a menos de que se especifique a continuación, tienen purezas por encima de 98% y fueron usados sin purificaciones adicionales. La acetona y el acetato de metilo (MeOAc) se secaron agregándoles diédrita como desecante (25 g/l) y dejándolos en agitación vigorosa por al menos 12 horas, posteriormente, se filtraron, se les añadió nuevamente diédrita (10 g/l), se destilaron y se almacenaron en un matraz con malla molecular 4Å seca y atmósfera de N<sub>2</sub>. Se utilizó tolueno anhidro de grado HPLC con tratamiento en un sistema de purificación de disolventes con columnas de alúmina tipo Grubbs por JC Meyer Company. El 1-octadeceno (ODE) y el ácido oleico (OA) tienen una pureza de 90%.

### 5.1. Síntesis de Cs<sub>4</sub>MnBi<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub>

#### 5.1.1. Síntesis de NPs de Cs<sub>4</sub>MnBi<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> por el método de *hot-injection*

Para la síntesis original, se mezclaron 162 mg (0.50 mmol) de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 43 mg (0.25 mmol) de Mn(OAc)<sub>2</sub> y 193 mg (0.50 mmol) de Bi(OAc)<sub>3</sub> en un matraz redondo con 10 ml de ODE. Se agregaron 2 ml de OA y 1 ml de oleilamina (OAm), y se agitó a temperatura ambiente por 5 min. Posteriormente, el matraz se colocó en atmósfera de vacío y se mantuvo la agitación por 5 min más. En estas condiciones, se elevó la temperatura a 70°C por 1 h, y a 100°C por otros 30 minutos, para degasificar y secar los componentes. Posteriormente, se usó una corriente de N<sub>2</sub> gaseoso para mantener una atmósfera inerte dentro del matraz, y se calentó la mezcla a 170°C. Una vez alcanzada esta temperatura, se inyectaron rápidamente 0.4 ml de cloruro de benzoilo (BzCl) disueltos en 0.4 ml de ODE. Pasados únicamente 30 segundos, se detuvo el crecimiento de los cristales colocando el matraz dentro de un baño de agua con hielo. El crudo de la reacción se centrifugó a 8000 rpm por 15 min, se descartó el

sobrenadante, y el precipitado se redispersó en 10 ml de tolueno con ayuda de un vórtex y un baño ultrasónico.

Se realizaron diferentes experimentos modificando las siguientes variables de reacción en el orden presentado (se marca en **negrita** la condición que produjo las NPs con mayor pureza e intensidad de fotoluminiscencia):

- Cantidad de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ : **0.25**, 0.50 y 0.75 mmol
- Cantidad de  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ : 0.25 y **0.50** mmol
- Cantidad de  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ : 0.25 y **0.50** mmol
- Temperatura de inyección: 140, **170** y 200°C
- Cantidad de  $\text{BzCl}$ : 0.4, **0.8** y 1.6 ml
- Cantidad de OAm: 0.5, **1.0** y 1.5 ml
- Cantidad de OA: 1.0, **1.5** y 2.0 ml

Además, se realizaron pruebas de lavado de las NPs utilizando diferentes antidisolventes como se describe a continuación. Se colocó 1 ml del crudo de reacción en un tubo cónico para centrífuga de 10 ml marca Falcon y se agregó 1 ml de uno de los siguientes disolventes: metanol (MeOH), isopropanol (IPA), acetona y MeOAc. Los componentes se mezclaron por 20 s con ayuda de un vórtex, y la suspensión formada se centrifugó a 8000 rpm por 15 min. También se centrifugó un tubo con 1 ml de crudo sin antidisolvente, como experimento de control. El sobrenadante amarillo traslúcido se descartó, y se comprobó la fotoluminiscencia del precipitado, colocando los tubos bajo una lámpara UV.

El precipitado blanco se redispersó en 1 ml de tolueno con ayuda de un vórtex y colocándolo 5 min en un baño ultrasónico. Se realizó un segundo y tercer lavado agregando 1 ml de cada antidisolvente y repitiendo los pasos de centrifugación y dispersión. Para el caso del crudo, solo se redispersó en tolueno y se centrifugó, sin añadir algún otro componente.



### 5.1.2. Síntesis asistida por ácido de polvos microcristalinos

Se disolvieron 64 mg (0.5 mmol) de  $\text{MnCl}_2$  y 315 mg (1 mmol) de  $\text{BiCl}_3$  en 3 ml de HCl concentrado. Al agregar 337 mg (2 mmol) de CsCl, precipita un polvo blanco que se mantiene en agitación a temperatura ambiente por 12 horas. El sólido formado se lava tres veces con dietil éter, centrifugando a 6000 rpm por 5 minutos y, finalmente, se seca a  $80^\circ\text{C}$  por 24 horas, después de las cuales se obtienen 665 mg de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  en forma de un polvo microcristalino blanco (93% de rendimiento).

### 5.2. Difracción de rayos X de polvos (PXRD)

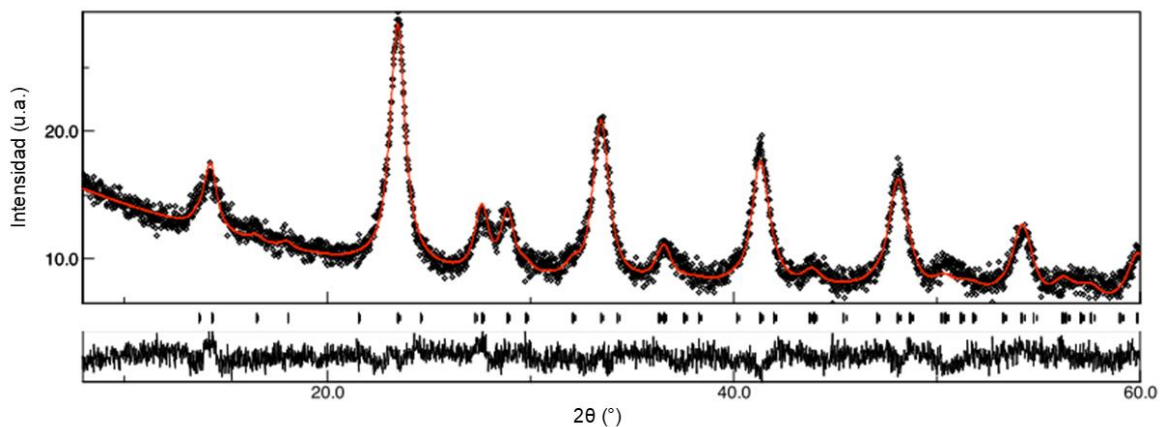
Las mediciones de PXRD se realizaron en un difractor Rigaku Ultima IV utilizando radiación de  $\text{Cu K}\alpha$ , con longitud de onda de  $1.54056 \text{ \AA}$ , funcionando a 40 kV y 44 mA, con un detector de centelleo D/teX Ultra. Las NPs se lavaron 3 veces con IPA, utilizando el procedimiento descrito en la sección 5.1.1, el precipitado del último paso de lavado se secó en un desecador a temperatura ambiente y presión reducida por 24 horas para obtener un sólido café pálido que se molió en un mortero de ágata, los polvos resultantes se presionaron sobre un portaobjetos de vidrio para formar una superficie plana. Para estas mediciones, el instrumento operó en una geometría de Bragg Brentano, con un paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de adquisición de 0.2 s por paso.

El tamaño del dominio cristalino ( $D_{hkl}$ ) de las NPs se calculó mediante la ecuación de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta}$$

Donde  $K$  es el factor de forma (que normalmente toma un valor de 0.94 para nanopartículas esféricas),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X utilizados,  $\beta_{hkl}$  es la FWHM del pico de difracción relacionado al plano ( $hkl$ ), y  $\theta$  es el ángulo donde aparece dicho pico.

El refinamiento de Rietveld del patrón de PXRD de las NPs sintetizadas con las condiciones más adecuadas se realizó con ayuda del software Maud versión 2.94 [96], y su resultado se muestra a continuación.



**Figura 34.** Refinamiento de Rietveld de las NPs de  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ .

### 5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las micrografías de TEM y HRTEM se obtuvieron en un microscopio de transmisión JEOL ARM-200F operando a 200 kV. Las muestras se prepararon tomando 100  $\mu\text{l}$  de las suspensiones de NPs en tolueno y diluyéndolas en 3 ml del mismo disolvente, luego se depositaron 5  $\mu\text{l}$  de esta solución sobre rejillas de cobre de 300 mesh para TEM, recubiertas previamente con Formvar y carbono, de la marca Agar Scientific.

Los patrones de transformada rápida de Fourier (FFT) se obtuvieron con el software Digital Micrograph versión 3.50 de Gatan Inc. [97].

## 5.4. Espectroscopía de Absorbancia UV-visible (UV-vis)

Se obtuvieron espectros de transmitancia UV-visible en un espectrofotómetro Edinburgh Instruments FS5, que utiliza una lámpara de arco de xenón, sin ozono, de onda continua de 150 W a temperatura ambiente, con un módulo SC-05 para análisis de muestras líquidas. El intervalo de medición fue de 250 a 600 nm, fijando un ancho de banda para las ventanas de excitación y emisión de 2 nm, un paso de 1 nm y un tiempo de 0.1 s por paso. Las muestras se prepararon tomando 40  $\mu\text{l}$  de las suspensiones de NPs en tolueno, disolviéndolas en 3 ml del mismo disolvente, y colocando esta solución en una celda de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

Los espectros de absorbancia UV-vis se calcularon con una herramienta del software Fluoracle de Edinburgh Instruments, a partir de la siguiente fórmula:

$$A(\lambda) = \log \frac{T_{ref}(\lambda)}{T_{muestra}(\lambda)}$$

Donde  $T_{ref}(\lambda)$  y  $T_{muestra}(\lambda)$  son la transmitancia del blanco (tolueno) y de la muestra, respectivamente.

Para la estimación del *band gap* óptico se utiliza el método de Tauc, el cual se fundamenta en la siguiente relación:

$$\alpha h\nu = K(E - E_g)^n$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia de la luz,  $K$  es una constante que depende únicamente del material,  $E$  es la energía del fotón, y  $n$  es una constante relacionada con el tipo de transición electrónica que presenta el material, cuyo valor es de  $\frac{1}{2}$  para transiciones permitidas directas. Los valores de  $\alpha$  y  $E$  se pueden determinar a partir del espectro de absorción UV-vis mediante las siguientes expresiones:

$$\alpha = \frac{2.303A}{t}$$

$$E = \frac{1240}{\lambda}$$

Donde  $A$  corresponde a los valores de absorbancia en el espectro UV-vis a determinadas longitudes de onda  $\lambda$ , y  $t$  es la distancia del camino óptico en la muestra analizada.

La energía de *band gap* se obtiene graficando  $(\alpha hv)^2$  contra  $hv$ , y extrapolando el segmento lineal del borde de absorción hasta que interseca con el eje horizontal, donde  $\alpha = 0$  y  $E = E_g$ .

### **5.5. Espectroscopía de excitación (PLE) y emisión (PL) de fotoluminiscencia**

Los espectros de PLE y PL se obtuvieron en un espectrofotómetro Edinburgh Instruments FS5, utilizando una lámpara de arco de xenón, sin ozono, de onda continua de 150 W a temperatura ambiente, con un módulo SC-05 para análisis de muestras líquidas. Los espectros de PLE se midieron usando una  $\lambda$  de detección de 630 nm, en un intervalo de 300 a 500 nm, mientras que para los espectros de PL se usó una  $\lambda$  de excitación de 340 nm, midiendo de 400 a 800 nm. En todos los análisis se fijó un ancho de banda para las ventanas de excitación y emisión de 2 nm, un paso de 1 nm y un tiempo de 0.1 s por paso. Las muestras se prepararon de la misma manera que para las caracterizaciones de UV-vis.

### **5.6. Mediciones de rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia (PLQY)**

El PLQY es un parámetro que nos permite conocer la eficiencia que posee un material para emitir luz, en función de la luz que absorbe, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$PLQY = \frac{k_f}{k_f + k_{nr} + k_t}$$

Donde  $k_f$  es la velocidad a la que el material emite fotones,  $k_{nr}$  es la velocidad del decaimiento no radiativo, y  $k_t$  es la velocidad de transferencia de energía hacia los centros luminiscentes. En términos más sencillos, el PLQY se podría definir como:

$$PLQY = \frac{\text{Número de fotones emitidos}}{\text{Número de fotones absorbidos}}$$

El PLQY se reporta como una fracción decimal o como un porcentaje. Por ejemplo, si cierto material absorbe 100 fotones y emite 20, su PLQY tendría un valor de 0.2 o 20%. La medición absoluta del PLQY se realiza con ayuda de una esfera integradora acoplada a un fluorímetro. El número de fotones absorbidos se determina mediante la reducción de la luz dispersada por la muestra de interés, en comparación con la luz que dispersa un blanco. El número de fotones emitidos se obtiene del espectro de PL de la muestra [98].

Para la estimación de los rendimientos cuánticos, se midieron espectros de PL del blanco (tolueno) y de las NPs en un espectrofotómetro Edinburgh Instruments FS5, utilizando una lámpara de arco de xenón, sin ozono, de onda continua de 150 W a temperatura ambiente, con un módulo SC-30 de esfera integradora y utilizando un aditamento para celdas de cuarzo. El intervalo de dispersión (*scattering*) se midió de 320 a 360 nm, mientras que el de emisión se realizó de 500 a 800 nm, utilizando una  $\lambda$  de excitación de 340 nm, un ancho de banda de 5 nm para la ventana de excitación y de 0.65 nm para la de emisión, un paso de 0.5 nm y un tiempo de 0.2 s por paso. Las muestras fueron preparadas de la misma manera que para las caracterizaciones de UV-vis, y fueron diluidas hasta que la absorbancia en  $\lambda = 340$  nm tuviera un valor aproximado de 0.1 u.a.

El cálculo de los PLQYs se realizó con ayuda del software Fluoracle de Edinburgh Instruments.

## **5.7. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)**

Para las mediciones de IR se utilizó un espectrómetro Bruker FTIR ALPHA con un módulo de reflexión atenuada total (ATR), midiendo 64 barridos por muestra, de 4000 a 800  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Las NPs se midieron en suspensión líquida, llevando a cabo los pasos de lavado explicados antes, con la diferencia de que se usó tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), en lugar de tolueno, para redispersar el material. El ODE, el OA y la OAm se midieron sin preparación previa.

## 6. Anexo: Información Suplementaria

### 6.1. Semiconductores

La conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) es una magnitud física que representa la capacidad de un material para permitir el flujo de corriente eléctrica a través de él. De acuerdo con la intensidad de su conductividad eléctrica, los materiales pueden ser clasificados como conductores, semiconductores o aislantes.

El término de conductividad eléctrica se puede establecer más formalmente a partir de los “portadores de carga”, que, de manera general, se usan para describir a las partículas libres, en un material sólido, que poseen una carga eléctrica [99]. Se define, entonces, a la conductividad como:

$$\sigma = nq\mu$$

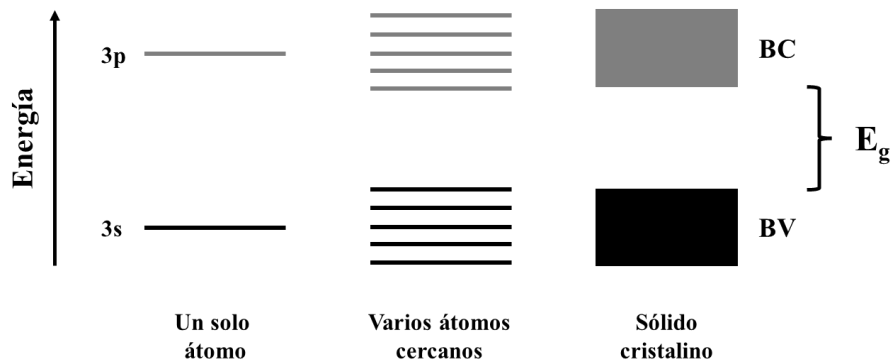
Donde  $n$  es el número de portadores de carga del material,  $q$  es la carga de cada portador, y  $\mu$  es su movilidad. En el caso de los conductores (como los metales), los portadores de carga hacen referencia a los electrones de valencia de los átomos que forman la estructura del material. Sin embargo, en los semiconductores, los portadores de carga pueden transportar cargas negativas, en forma de electrones, y también positivas, como huecos, por lo tanto, la ecuación anterior puede reescribirse como:

$$\sigma = q(n\mu_e + p\mu_p)$$

Donde  $n$  y  $p$  representan la concentración de electrones libres y huecos del material semiconductor, respectivamente. A partir de esta expresión, queda más claro que, si modificamos el número de portadores en el semiconductor, podemos controlar su conductividad eléctrica, lo cual abre un abanico enorme de aplicaciones electrónicas que se le pueden dar a estos materiales.

## 6.2. Teoría de bandas

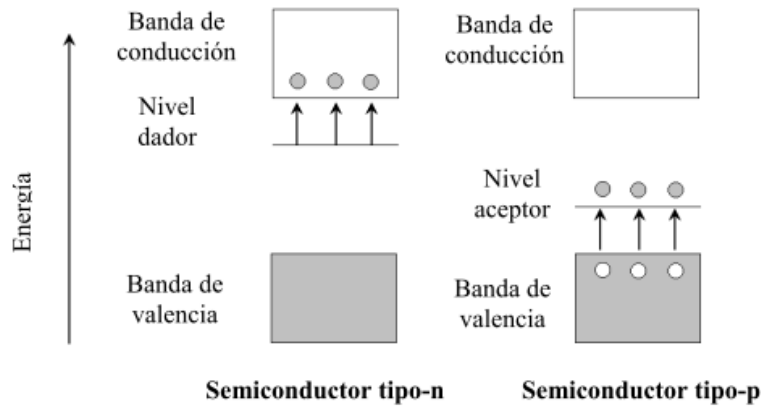
En un sólido cristalino, las funciones de onda de los electrones se traslapan, ocasionando que cada nivel energético se “divida” en varios subniveles con ligeras diferencias en sus energías. Estos subniveles están colocados de manera casi continua, por lo que forman “bandas de energía” [100]. La banda de valencia (BV) corresponde a la capa electrónica más externa de los átomos, y por encima de ella se ubica la banda de conducción (BC). En los semiconductores, la BV y la BC se encuentran separadas por una brecha conocida como banda prohibida, o *band gap* ( $E_g$ ), como se muestra en la Figura 35.



**Figura 35.** Bandas de energía en sólidos.

Es posible diseñar semiconductores con propiedades eléctricas específicas mediante procesos como el “dopaje”, que consiste en la modulación del número de portadores de carga de un semiconductor a partir de la adición controlada de impurezas [100]. Cuando esto sucede, los semiconductores pueden ser clasificados en tipo  $n$  y tipo  $p$ . Se conocen como semiconductores tipo  $n$  aquellos cuyas impurezas “donan” electrones libres, por lo que la estructura de bandas se modifica. Por otro lado, son tipo  $p$  los semiconductores dopados con elementos que no tengan los suficientes electrones para completar el enlace covalente; en este caso, se generan huecos que son capaces de “aceptar” electrones libres [101], produciendo también una alteración en el *band gap* del material. Una ilustración de estos procesos se presenta en la Figura 36.





**Figura 36.** Estructura de bandas para semiconductores tipo  $n$  y tipo  $p$  [100].

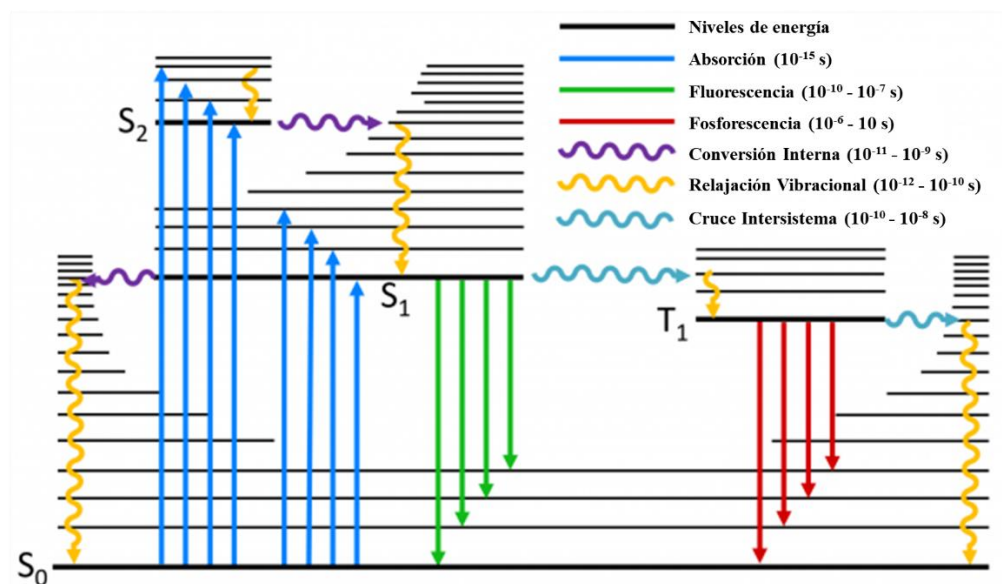
Otra forma de clasificar a los semiconductores es según su comportamiento en el espacio vectorial de momentos o “espacio  $k$ ”. Si el máximo de la BV y el mínimo de la BC de cierto material se encuentran alineados en el espacio  $k$ , como ocurre en el arseniuro de galio (GaAs), en el fosfuro de indio (InP) y en la perovskita  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ , hablamos, entonces, de semiconductores de *band gap* directo. Por otro lado, cuando el proceso de excitación de un electrón desde la BV a la BC implica cambios de energía, así como de momento, como es el caso del silicio, se dice que el semiconductor es de *band gap* indirecto [102]. Saber si un semiconductor es directo o indirecto resulta de gran importancia para las aplicaciones optoelectrónicas. Por ejemplo, los semiconductores de *band gap* directo son los preferidos para usar en láseres y LEDs, ya que la probabilidad de lograr una transición electrónica que produzca fotones es mucho más alta que en los semiconductores de *band gap* indirecto [103].

### 6.3. Recombinación radiante y no radiante

La recombinación es el mecanismo utilizado por los semiconductores extrínsecos (es decir, aquellos dopados con impurezas tipo  $n$  y tipo  $p$ ) para intentar balancear el exceso de portadores de carga. El mecanismo consiste en acercar los portadores de cargas opuestas y “aniquilar” los huecos cargados positivamente o los electrones libres de carga negativa. Dado que la “aniquilación” implica que los electrones libres salten de la BC para recombinarse con

los huecos generados en la BV, este proceso resulta en la liberación de energía. La energía liberada depende del tipo de material excitado, de su energía de *band gap* y de la presencia de defectos que actúen como trampas para los portadores de carga. Esta energía se puede dar en forma de fotones, fenómeno conocido como recombinación radiante; o bien, se puede liberar energía en forma de vibraciones térmicas en la red del material, lo que se conoce como recombinación no radiante [104]. Entender los mecanismos de recombinación resulta de gran importancia para caracterizar y mejorar los semiconductores utilizados en dispositivos como celdas solares y LEDs.

Una forma más visual de entender las transiciones radiantes y no radiantes entre los estados electrónicos de un material es utilizando diagramas de Perrin-Jablonski. Cuando excitamos un material con radiación electromagnética, pueden ocurrir diferentes fenómenos, como los que se ilustran en la Figura 37. La absorción de un fotón es un ejemplo de transición radiante donde el material pasa a un estado de mayor energía, la cual se puede liberar, igualmente, de forma radiante como fotoluminiscencia (fluorescencia o fosforescencia, dependiendo de la duración de la transición), o de forma no radiante como cruces intersistema (ISC, por sus siglas en inglés) o la relajación térmica del material.

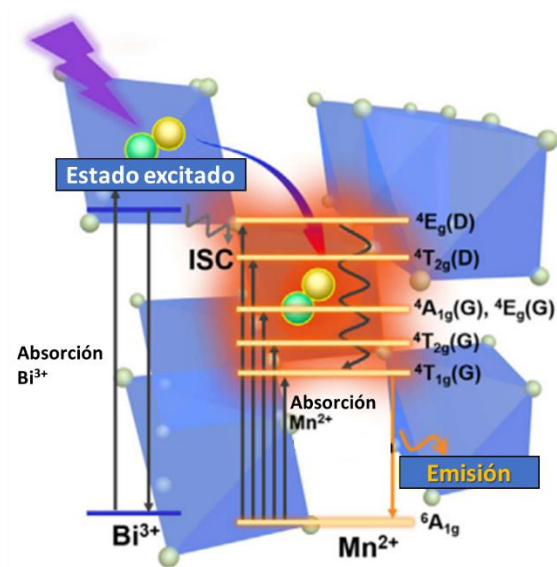


**Figura 37.** Diagrama de Perrin-Jablonski mostrando posibles transiciones radiantes y no radiantes [105].

## 6.4. Mecanismo de emisión de la perovskita Cs<sub>4</sub>MnBi<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub>

Para el caso de la perovskita Cs<sub>4</sub>MnBi<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub>, se ha propuesto que la mayor contribución al mínimo de la BC se da por los orbitales 6p del Bi y 3p del Cl, mientras que el máximo de la BV está compuesto principalmente por los orbitales 3d del Mn y 3p del Cl; por otro lado, se cree que los cationes de Cs no tienen una influencia importante en los bordes de las bandas [106].

A partir de esta suposición y de estudios de teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), el mecanismo de emisión propuesto para esta estructura consiste en la absorción de fotones UV por los octaedros [BiCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, los cuales transfieren parte de su energía mediante ISC a los octaedros [MnCl<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, donde ocurre la transición <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>→<sup>6</sup>A<sub>1g</sub>, que emite fotones de menor energía, y son los responsables de la emisión de luz naranja característica del material [71]. El proceso se ilustra en el diagrama de niveles de energía de la Figura 38.



**Figura 38.** Diagrama de Perrin-Jablonski de la perovskita Cs<sub>4</sub>MnBi<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (adaptado de [71], bajo licencia CC número 5403481218400).

## Referencias

- [1] bp, “Statistical Review of World Energy,” 2022. En línea: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> (se accedió Jul. 09, 2022).
- [2] K. L. Ebi *et al.*, “Extreme Weather and Climate Change: Population Health and Health System Implications,” *Annu. Rev. Public Health*, vol. 42, no. 1, pp. 293–315, Abr. 2021, doi: 10.1146/annurev-publhealth-012420-105026.
- [3] B. J. L., O. Michael, K. R. E., A. W. P., C. R. M., “Ice sheet contributions to future sea-level rise from structured expert judgment,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 116, no. 23, pp. 11195–11200, Jun. 2019, doi: 10.1073/pnas.1817205116.
- [4] J. Kanter, “Europe’s Ban on Old-Style Bulbs Begins,” *The New York Times*, Ago. 31, 2009.
- [5] U.S. Energy Information Administration, “Nearly half of U.S. households use LED bulbs for all or most of their indoor lighting,” *Today in Energy*, 2022. En línea: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=51858> (se accedió Jul. 09, 2022).
- [6] G. Zissis, “Energy Consumption and Environmental and Economic Impact of Lighting: The Current Situation BT - Handbook of Advanced Lighting Technology,” R. Karlicek, C.-C. Sun, G. Zissis, and R. Ma, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 1–13.
- [7] U.S. Energy Information Administration, “How much electricity is used for lighting in the United States?,” 2022. En línea: <https://www.eia.gov/tools/faqs/faq.php?id=99&t=3> (se accedió Jul. 09, 2022).
- [8] M. F. Gendre, “Incandescent Lamps BT - Handbook of Advanced Lighting Technology,” R. Karlicek, C.-C. Sun, G. Zissis, and R. Ma, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 1013–1064.
- [9] C. Weisbuch, “Historical perspective on the physics of artificial lighting,” *Comptes Rendus Phys.*, vol. 19, no. 3, pp. 89–112, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2018.03.001>.
- [10] R. Matulka, D. Wood, “The History of the Light Bulb,” *U.S. Department of Energy*, 2013. En línea: <https://www.energy.gov/articles/history-light-bulb> (se accedió Jul. 09, 2022).
- [11] H. J. Round, “A note on carborundum,” in *Electrical World*, 1907, p. 309.
- [12] R. Braunstein, “Radiative Transitions in Semiconductors,” *Phys. Rev.*, vol. 99, no. 6, pp. 1892–1893, Sep. 1955, doi: 10.1103/PhysRev.99.1892.
- [13] N. Holonyak, S. F. Bevacqua, “Coherent (Visible) Light Emission From Ga(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>) Junctions,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 1, no. 4, pp. 82–83, Dic. 1962, doi: 10.1063/1.1753706.
- [14] G. Held, *Introduction to Light Emitting Diode Technology and Applications*. CRC Press, 2016.
- [15] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, “High-Brightness {InGaN} Blue, Green and Yellow Light-Emitting Diodes with Quantum Well Structures,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. Part 2, No. 7A, pp. L797–L799, Jul. 1995, doi: 10.1143/jjap.34.L797.
- [16] G. Schirripa Spagnolo, D. Papalillo, A. Martocchia, y G. Makary, “Application of LEDs to traffic signal,” in *2012 11th International Conference on Environment and Electrical Engineering*, 2012, pp. 864–868, doi: 10.1109/EEEIC.2012.6221497.
- [17] Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, T. Mukai, “White light emitting diodes with super-high luminous efficacy,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 35, p. 354002, 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/35/354002.
- [18] “LED Lighting,” *U.S. Department of Energy*. En línea: <https://www.energy.gov/energysaver/led-lighting> (se accedió Jul. 09, 2022).
- [19] E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes (3rd Edition)*. E. Fred Schubert, 2018.

- [20] I. Mathews, G. Kelly, P. J. King, R. Frizzell, “GaAs solar cells for Indoor Light Harvesting,” in *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2014, pp. 510–513, doi: 10.1109/PVSC.2014.6924971.
- [21] Y. Huang, E.-L. Hsiang, M.-Y. Deng, S.-T. Wu, “Mini-LED, Micro-LED and OLED displays: present status and future perspectives,” *Light Sci. Appl.*, vol. 9, no. 1, p. 105, 2020, doi: 10.1038/s41377-020-0341-9.
- [22] G. B. Nair, H. C. Swart, S. J. Dhoble, “A review on the advancements in phosphor-converted light emitting diodes (pc-LEDs): Phosphor synthesis, device fabrication and characterization,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 109, p. 100622, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100622>.
- [23] G. Rose, “Beschreibung einiger neuen Mineralien des Urals,” *Ann. Phys.*, vol. 124, no. 12, pp. 551–573, 1839.
- [24] V. M. Goldschmidt, “Die Gesetze der Krystallochemie,” *Naturwissenschaften*, vol. 14, no. 21, pp. 477–485, 1926, doi: 10.1007/BF01507527.
- [25] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, Z. Guo, “Formability of ABX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 64, no. 6, pp. 702–707, 2008, doi: 10.1107/S0108768108032734.
- [26] A. Kumar, A. S. Verma, S. R. Bhardwaj, “Prediction of Formability in Perovskite-Type Oxides,” *Open Appl. Phys. J.*, vol. 1, no. 1, pp. 11–19, 2008, doi: 10.2174/1874183500801010011.
- [27] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, “Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites,” *Science*, vol. 338, no. 6107, pp. 643–647, Nov. 2012, doi: 10.1126/science.1228604.
- [28] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, “Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, May 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [29] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, “Solar cell efficiency tables (version 59),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 30, no. 1, pp. 3–12, Ene. 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/pip.3506>.
- [30] NREL, “Best Research-Cell Efficiency Chart.” En línea: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (se accedió Jun. 21, 2022).
- [31] Y. Liu, P.-A. Chen, Y. Hu, “Recent developments in fabrication and performance of metal halide perovskite field-effect transistors,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 47, pp. 16691–16715, 2020, doi: 10.1039/D0TC03693E.
- [32] H. Dong, C. Zhang, X. Liu, J. Yao, Y. S. Zhao, “Materials chemistry and engineering in metal halide perovskite lasers,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, no. 3, pp. 951–982, 2020.
- [33] M. Ahmadi, T. Wu, B. Hu, “A review on organic--inorganic halide perovskite photodetectors: device engineering and fundamental physics,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 41, p. 1605242, 2017.
- [34] Q. Van Le, H. W. Jang, S. Y. Kim, “Recent advances toward high-efficiency halide perovskite light-emitting diodes: review and perspective,” *Small Methods*, vol. 2, no. 10, p. 1700419, 2018.
- [35] T. A. Berhe *et al.*, “Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 2, pp. 323–356, 2016, doi: 10.1039/C5EE02733K.
- [36] H. Zhang, M. K. Nazeeruddin, W. C. H. Choy, “Perovskite Photovoltaics: The Significant Role of Ligands in Film Formation, Passivation, and Stability,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 8, p. 1805702, Feb. 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201805702>.
- [37] F. Matteocci *et al.*, “Encapsulation for long-term stability enhancement of perovskite solar cells,” *Nano Energy*, vol. 30, pp. 162–172, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.09.041>.
- [38] F. Giustino, H. J. Snaith, “Toward Lead-Free Perovskite Solar Cells,” *ACS Energy Lett.*, vol. 1, no. 6, pp. 1233–1240, 2016, doi: 10.1021/acsenerylett.6b00499.

- [39] B.-B. Yu *et al.*, “Heterogeneous 2D/3D Tin-Halides Perovskite Solar Cells with Certified Conversion Efficiency Breaking 14%,” *Adv. Mater.*, vol. 33, no. 36, p. 2102055, Sep. 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202102055>.
- [40] W. S. Subhani, K. Wang, M. Du, S. F. Liu, “Goldschmidt-rule-deviated perovskite CsPbIBr<sub>2</sub> by barium substitution for efficient solar cells,” *Nano Energy*, vol. 61, pp. 165–172, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.066>.
- [41] T. J. Jacobsson, M. Pazoki, A. Hagfeldt, T. Edvinsson, “Goldschmidt’s Rules and Strontium Replacement in Lead Halogen Perovskite Solar Cells: Theory and Preliminary Experiments on CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SrI<sub>3</sub>,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 46, pp. 25673–25683, Nov. 2015, doi: [10.1021/acs.jpcc.5b06436](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06436).
- [42] J. I. Uribe, D. Ramirez, J. M. Osorio-Guillén, J. Osorio, F. Jaramillo, “CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>CaI<sub>3</sub> Perovskite: Synthesis, Characterization, and First-Principles Studies,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 30, pp. 16393–16398, Ago. 2016, doi: [10.1021/acs.jpcc.6b04207](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04207).
- [43] C. Sun *et al.*, “A Zero-Dimensional Hybrid Cadmium Perovskite with Highly Efficient Orange–Red Light Emission,” *Inorg. Chem.*, vol. 60, no. 24, pp. 18879–18888, Dic. 2021, doi: [10.1021/acs.inorgchem.1c02661](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02661).
- [44] S. Körbel, M. A. L. Marques, S. Botti, “Stability and electronic properties of new inorganic perovskites from high-throughput ab initio calculations,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 15, pp. 3157–3167, 2016, doi: [10.1039/C5TC04172D](https://doi.org/10.1039/C5TC04172D).
- [45] M. R. Filip, F. Giustino, “Computational Screening of Homovalent Lead Substitution in Organic–Inorganic Halide Perovskites,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 1, pp. 166–173, Ene. 2016, doi: [10.1021/acs.jpcc.5b11845](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11845).
- [46] Y. Sano *et al.*, “Oral toxicity of bismuth in rat: Single and 28-day repeated administration studies,” *J. Occup. Health*, vol. 47, no. 4, pp. 293–298, 2005.
- [47] Z. Shi *et al.*, “Lead-Free Organic–Inorganic Hybrid Perovskites for Photovoltaic Applications: Recent Advances and Perspectives,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 16, 2017, doi: [10.1002/adma.201605005](https://doi.org/10.1002/adma.201605005).
- [48] R. L. Z. Hoyer *et al.*, “Methylammonium Bismuth Iodide as a Lead-Free, Stable Hybrid Organic-Inorganic Solar Absorber,” *Chemistry*, vol. 22, no. 8, pp. 2605–2610, Feb. 2016, doi: [10.1002/chem.201505055](https://doi.org/10.1002/chem.201505055).
- [49] S. M. Jain *et al.*, “An effective approach of vapour assisted morphological tailoring for reducing metal defect sites in lead-free, (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> bismuth-based perovskite solar cells for improved performance and long-term stability,” *Nano Energy*, vol. 49, pp. 614–624, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.003>.
- [50] F. Bai, Y. Hu, Y. Hu, T. Qiu, X. Miao, S. Zhang, “Lead-free, air-stable ultrathin Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> perovskite nanosheets for solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 184, pp. 15–21, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.04.032>.
- [51] S. Weber *et al.*, “Influence of the Iodide to Bromide Ratio on Crystallographic and Optoelectronic Properties of Rubidium Antimony Halide Perovskites,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 539–547, Ene. 2019, doi: [10.1021/acsami.8b01572](https://doi.org/10.1021/acsami.8b01572).
- [52] A. Singh, K. M. Boopathi, A. Mohapatra, Y. F. Chen, G. Li, C. W. Chu, “Photovoltaic Performance of Vapor-Assisted Solution-Processed Layer Polymorph of Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 3, pp. 2566–2573, Ene. 2018, doi: [10.1021/acsami.7b16349](https://doi.org/10.1021/acsami.7b16349).
- [53] X.-G. Zhao *et al.*, “Design of Lead-Free Inorganic Halide Perovskites for Solar Cells via Cation-Transmutation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 7, pp. 2630–2638, 2017.
- [54] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei, “Crystal and electronic band structure of Cu<sub>2</sub>ZnSnX<sub>4</sub> (X= S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 4, p. 41903, 2009.
- [55] C. W. Cross, W. F. Hillebrand, “On minerals of the cryolite group recently found in Colorado,” *Am. J. Sci.*, vol. s3-26, no. 154, pp. 271–294, 1883, doi: [10.2475/ajs.s3-26.154.271](https://doi.org/10.2475/ajs.s3-26.154.271).

- [56] A. H. Slavney, T. Hu, A. M. Lindenberg, H. I. Karunadasa, “A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Applications.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 7, pp. 2138–2141, Feb. 2016, doi: 10.1021/jacs.5b13294.
- [57] E. T. McClure, M. R. Ball, W. Windl, P. M. Woodward, “Cs<sub>2</sub>AgBiX<sub>6</sub> (X = Br, Cl): New Visible Light Absorbing, Lead-Free Halide Perovskite Semiconductors,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 5, pp. 1348–1354, Mar. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04231.
- [58] G. Volonakis *et al.*, “Lead-Free Halide Double Perovskites via Heterovalent Substitution of Noble Metals,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 7, pp. 1254–1259, Apr. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcllett.6b00376.
- [59] F. Wei *et al.*, “The synthesis, structure and electronic properties of a lead-free hybrid inorganic–organic double perovskite (MA)<sub>2</sub>KBiCl<sub>6</sub> (MA = methylammonium),” *Mater. Horiz.*, vol. 3, no. 4, pp. 328–332, 2016, doi: 10.1039/C6MH00053C.
- [60] D. Huang *et al.*, “All-inorganic tin-doped Cs<sub>2</sub>BiAgCl<sub>6</sub> double perovskites with stable blue photoluminescence for WLEDs,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 9, no. 28, pp. 8862–8873, 2021, doi: 10.1039/D1TC02168K.
- [61] B. Vargas, “Diseño, síntesis y estudio de las propiedades estructurales y optoelectrónicas de una nueva familia de perovskitas dobles laminares de haluro,” UNAM, 2021.
- [62] B. Vargas, E. Ramos, E. Pérez-Gutiérrez, J. C. Alonso, D. Solis-Ibarra, “A Direct Bandgap Copper-Antimony Halide Perovskite,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 27, pp. 9116–9119, 2017, doi: 10.1021/jacs.7b04119.
- [63] G. Tang, Z. Xiao, H. Hosono, T. Kamiya, D. Fang, J. Hong, “Layered Halide Double Perovskites Cs<sub>3+n</sub>M<sup>(II)</sup><sub>n</sub>Sb<sub>2</sub>X<sub>9+3n</sub> (M = Sn, Ge) for Photovoltaic Applications,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 43–48, Ene. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcllett.7b02829.
- [64] J. Xu, J.-B. Liu, J. Wang, B.-X. Liu, B. Huang, “Prediction of Novel p-Type Transparent Conductors in Layered Double Perovskites: A First-Principles Study,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 26, p. 1800332, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201800332>.
- [65] Z. Liu, X. Zhao, A. Zunger, L. Zhang, “Design of Mixed-Cation Tri-Layered Pb-Free Halide Perovskites for Optoelectronic Applications,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 5, no. 6, p. 1900234, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/aelm.201900234>.
- [66] J. Xu *et al.*, “Prediction of room-temperature half-metallicity in layered halide double perovskites,” *npj Comput. Mater.*, vol. 5, no. 1, p. 114, 2019, doi: 10.1038/s41524-019-0252-6.
- [67] B. Vargas *et al.*, “Chemical Diversity in Lead-Free, Layered Double Perovskites: A Combined Experimental and Computational Approach,” *Chem. Mater.*, vol. 32, no. 1, pp. 424–429, 2020, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b04021.
- [68] E. Greul, M. L. Petrus, A. Binek, P. Docampo, T. Bein, “Highly stable, phase pure Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double perovskite thin films for optoelectronic applications,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 37, pp. 19972–19981, 2017, doi: 10.1039/c7ta06816f.
- [69] Arramel *et al.*, “Temperature-induced orbital polarizations and tunable charge dynamics in layered double perovskite thin films,” *Mater. Today Energy*, vol. 24, p. 100921, 2022, doi: 10.1016/j.mtener.2021.100921.
- [70] W. Gao *et al.*, “High-Quality Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> Double Perovskite Film for Lead-Free Inverted Planar Heterojunction Solar Cells with 2.2 % Efficiency,” *ChemPhysChem*, vol. 19, no. 14, pp. 1696–1700, Jul. 2018, doi: 10.1002/cphc.201800346.
- [71] J. Wei *et al.*, “All-Inorganic Lead-Free Heterometallic Cs<sub>4</sub>MnBi<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> Perovskite Single Crystal with Highly Efficient Orange Emission,” *Matter*, vol. 3, pp. 892–903, 2020, doi:10.1016/j.matt.2020.05.018.
- [72] Q. A. Akkerman, G. Rainò, M. V. Kovalenko, L. Manna, “Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals,” *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 394–405, 2018, doi: 10.1038/s41563-018-0018-4.

- [73] R. Ahmad *et al.*, “Colloidal lead-free Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double perovskite nanocrystals: Synthesis, uniform thin-film fabrication, and application in solution-processed solar cells,” *Nano Res.*, vol. 14, no. 4, pp. 1126–1134, Apr. 2021, doi: 10.1007/s12274-020-3161-6.
- [74] T. Cai *et al.*, “Lead-Free Cs<sub>4</sub>CuSb<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> Layered Double Perovskite Nanocrystals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, no. 27, pp. 11927–11936, 2020, doi: 10.1021/jacs.0c04919.
- [75] Y. Zhang *et al.*, “ Scanning the optoelectronic properties of Cs<sub>4</sub>Cu<sub>x</sub>Ag<sub>2-2x</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> double perovskite nanocrystals: the role of Cu<sup>2+</sup> content ,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 10, no. 14, pp. 5526–5533, 2022, doi: 10.1039/d1tc05647f.
- [76] T. Bai *et al.*, “Efficient Luminescent Halide Quadruple-Perovskite Nanocrystals via Trap-Engineering for Highly Sensitive Photodetectors,” *Adv. Mater.*, vol. 33, no. 8, 2021, doi: 10.1002/adma.202007215.
- [77] P. P. Ashitha, M. Joshi, D. Verma, S. Jadhav, A. R. Choudhury, D. Jana, “Layered Cs<sub>4</sub>CuSb<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> Nanocrystals for Sunlight-Driven Photocatalytic Degradation of Pollutants,” 2021, doi: 10.1021/acsanm.0c02879.
- [78] X. D. Wang *et al.*, “The top-down synthesis of single-layered Cs<sub>4</sub>CuSb<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> halide perovskite nanocrystals for photoelectrochemical application,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 12, pp. 5180–5187, Mar. 2019, doi: 10.1039/c9nr00375d.
- [79] W. Zhou *et al.*, “Band-Gap and Dimensional Engineering in Lead-Free Inorganic Halide Double Perovskite Cs<sub>4</sub>Cu<sub>1-x</sub>Ag<sub>2x</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> Single Crystals and Nanocrystals,” *Frontiers in Materials*, vol. 9, 2022, En línea: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmats.2022.855950>.
- [80] H. Yang *et al.*, “Synthesis of lead-free Cs<sub>4</sub>(Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)Bi<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub>(0 ≤ x ≤ 1) layered double perovskite nanocrystals with controlled Mn-Mn coupling interaction,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 45, pp. 23191–23199, Dic. 2020, doi: 10.1039/d0nr06771g.
- [81] A. Sawahreh *et al.*, “Electrical and chemical properties of vacancy-ordered lead free layered double perovskite nanoparticles,” pp. 3487–3495, 2022, doi: 10.1039/d2nr00565d.
- [82] E. Sartori *et al.*, “Red-emissive nanocrystals of Cs<sub>4</sub>Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> layered perovskites,” *Nanoscale*, vol. 14, no. 2, pp. 305–311, 2022, doi: 10.1039/d1nr06200j.
- [83] M. Liu *et al.*, “Moisture-Assisted near-UV Emission Enhancement of Lead-Free Cs<sub>4</sub>CuIn<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> Double Perovskite Nanocrystals,” 2022, doi: 10.1021/acs.nanolett.1c03822.
- [84] H. Yang *et al.*, “Synthesis of Lead-Free Cs<sub>4</sub>(Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)Bi<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (0 ≤ x ≤ 1) Layered Double Perovskite Nanocrystals with Controlled Mn-Mn Coupling Interaction,” 2020.
- [85] N. P. Holzapfel, J. D. Majher, T. A. Strom, C. E. Moore, P. M. Woodward, “Cs<sub>4</sub>Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> - A Vacancy-Ordered Halide Perovskite Phosphor with High-Efficiency Orange-Red Emission,” *Chem. Mater.*, vol. 32, no. 8, pp. 3510–3516, 2020, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c00454.
- [86] N. Pradhan, “Red-Tuned Mn d–d Emission in Doped Semiconductor Nanocrystals,” *ChemPhysChem*, vol. 17, no. 8, pp. 1087–1094, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/cphc.201500953>.
- [87] H. Yang, T. Cai, E. Liu, K. Hills-kimball, J. Gao, O. Chen, “Synthesis and transformation of zero-dimensional Cs<sub>3</sub>BiX<sub>6</sub> ( X = Cl , Br ) perovskite-analogue nanocrystals,” vol. 13, no. 1, pp. 282–291, 2020.
- [88] C. W. M. Timmermans, S. O. Cholakh, G. Blasse, “The luminescence of Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> and Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>,” *J. Solid State Chem.*, vol. 46, no. 2, pp. 222–233, 1983, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(83\)90146-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(83)90146-9).
- [89] L. Protesescu *et al.*, “Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 6, pp. 3692–3696, Jun. 2015, doi: 10.1021/nl5048779.
- [90] U. Holzwarth, N. Gibson, “The Scherrer equation versus the ‘Debye-Scherrer equation,’” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 9, p. 534, 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.145.



- [91] Q. Zhao *et al.*, “Size-Dependent Lattice Structure and Confinement Properties in CsPbI<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals: Negative Surface Energy for Stabilization,” *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no. 1, pp. 238–247, Ene. 2020, doi: 10.1021/acseenergylett.9b02395.
- [92] Y. Zhang *et al.*, “A ‘tips and Tricks’ Practical Guide to the Synthesis of Metal Halide Perovskite Nanocrystals,” *Chem. Mater.*, vol. 32, no. 13, pp. 5410–5423, 2020, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c01735.
- [93] J. De Roo *et al.*, “Highly Dynamic Ligand Binding and Light Absorption Coefficient of Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals.,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 2, pp. 2071–2081, Feb. 2016, doi: 10.1021/acsnano.5b06295.
- [94] S. ten Brinck, F. Zaccaria, I. Infante, “Defects in Lead Halide Perovskite Nanocrystals: Analogies and (Many) Differences with the Bulk,” *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 11, pp. 2739–2747, Nov. 2019, doi: 10.1021/acseenergylett.9b01945.
- [95] A. Swarnkar *et al.*, “Quantum dot–induced phase stabilization of  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> perovskite for high-efficiency photovoltaics,” *Science (80-. )*, vol. 354, no. 6308, pp. 92–95, Oct. 2016, doi: 10.1126/science.aag2700.
- [96] L. Lutterotti, “Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B*, vol. 268, no. 3–4, pp. 334–340, 2010, doi: 10.1016/j.nimb.2009.09.053.
- [97] Gatan Inc., “DigitalMicrograph.” Pleasanton, CA, 2022, En línea: <https://www.gatan.com/products/tem-analysis/digitalmicrograph-software>.
- [98] E. I. Ltd., “What is Quantum Yield?,” En línea: <https://www.edinst.com/us/blog/what-is-quantum-yield/>.
- [99] D. R. Askeland, P. P. Fulay, W. J. Wright, *Ciencia e ingeniería de materiales*, Sexta edic. CENGAGE Learning, 2012.
- [100] J. Pinochet I., G. Tarrach, “Los Semiconductores y sus Aplicaciones,” *Pontificia Universidad Católica de Chile*, 2001, En línea: <http://www4.ujaen.es/~egimenez/FUNDAMENTOSFISICOS/semiconductores.pdf>.
- [101] K. V. Shalíмова, *Física de los Semiconductores*. Moscú, 1975.
- [102] L. Gu *et al.*, “Band-gap measurements of direct and indirect semiconductors using monochromated electrons,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 19, pp. 1–8, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.195214.
- [103] L. D. Yuan, H. X. Deng, S. S. Li, S. H. Wei, J. W. Luo, “Unified theory of direct or indirect band-gap nature of conventional semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 98, no. 24, pp. 1–10, 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.98.245203.
- [104] J. M. Polese, “Electron-Hole Recombination,” *LibreText*, En línea: [https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials\\_Science/Supplemental\\_Modules\\_\(Materials\\_Science\)/Electronic\\_Properties/Electron-Hole\\_Recombination](https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_(Materials_Science)/Electronic_Properties/Electron-Hole_Recombination).
- [105] E. I. Ltd., “What is a Jablonski Diagram (Perrin-Jablonski Diagram)?,” En línea: <https://www.edinst.com/blog/jablonski-diagram-2/>.
- [106] J. D. Majher, M. B. Gray, T. A. Strom, P. M. Woodward, “Cs<sub>2</sub>NaBiCl<sub>6</sub>:Mn<sup>2+</sup> - A New Orange-Red Halide Double Perovskite Phosphor,” *Chem. Mater.*, vol. 31, no. 5, pp. 1738–1744, 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b05280.