

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Posgrado en ciencia e ingeniería de materiales

INFLUENCIA DE LA QUÍMICA DE SUPERFICIE EN LA FOTOFÍSICA DE NANOCRISTALES DE PEROVSKITAS DE HALURO

TESIS

Para optar por el grado de

Maestra en ciencia e ingeniería de materiales

PRESENTA

Q. Diana Tonantzin Reyes Castillo

TUTOR PRINCIPAL

Dr. Diego Solís Ibarra

Instituto de Investigaciones en Materiales

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dr. Daniel Finkelstein Shapiro Instituto de Química Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz Instituto de Investigaciones en Materiales

Ciudad de México, mayo de 2024



Universidad Nacional Autónoma de México



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.

Agradecimientos

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, a la Universidad Nacional Autónoma de México, y al CONAHCYT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría, con número de CVU 1184039.

A mi tutor, el Dr. Diego Solís Ibarra, por aceptarme nuevamente en su grupo de investigación, por su guía, apoyo y consejos a lo largo de la realización de este proyecto.

Al Dr. Daniel Finkelstein Shapiro, miembro de mi comité tutor y asesor, por permitirme trabajar en su grupo, el apoyo brindado, los consejos y su tiempo al explicarme las cosas en repetidas ocasiones.

Al Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz, miembro mi comité tutor, por su apoyo en la revisión de mis avances semestrales.

A los miembros del jurado, por su tiempo y aportaciones al trabajo escrito.

Al instituto de investigaciones en materiales por brindar las instalaciones que permitieron la realización del proyecto y la caracterización de los productos obtenidos.

Al Instituto de Química por brindar las instalaciones que permitieron la realización del proyecto y la caracterización de los productos obtenidos. A los técnicos, académicos y personal especialmente a la M. en C. Elizabeth Huerta Salazar.

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales – UNAM Acuerdo del Comité Académico del 28 de junio de 2023

Declaración de Autoría

Yo, <u>Diana Tonantzin Reyes Castillo</u>, hago constar que esta tesis titulada, <u>"Influencia de la</u> <u>química de superficie en la fotofísica de nanocristales de perovskitas de haluro"</u> y el

trabajo presentado en ella son de mi autoría, asimismo,

Yo confirmo que:

Este trabajo fue hecho totalmente durante el periodo de mis estudios de <u>Maestría</u> en el Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Ninguna parte del presente trabajo ha sido usada para algún tipo de grado o certificación en la UNAM, ni en alguna otra Institución.

Cuando se ha citado el trabajo de otros autores, siempre se ha dado la fuente de origen. Con la excepción de dichas citas, la totalidad de la información contenida en el presente trabajo es de mi autoría.

He reconocido todas las fuentes de ayuda usadas en este trabajo.

Cuando el trabajo fue hecho en colaboración con otros, he especificado cuáles fueron sus contribuciones.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc., sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía.

Acepto que, en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Nombre Alumno: Diana Tonantzin Reyes Castillo

Firma: D

Nombre del Tutor: Dr. Diego Solís Ibarra

Firma: More

Fecha: Mayo 2024



PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL (Graduación con trabajo escrito)

De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la Institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado:

Influencia de la química de superficie en la fotofísica de nanocristales de perovskitas de haluro

que presenté para obtener el grado de -----Maestria--- es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por mi programa de posgrado, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de graduación.

Atentamente

Diana Tonantzin Reyes Castillo 415079730

(Nombre, firma y Número de cuenta de la persona alumna)

Abreviaturas

Nanocristales	NC
Bromuro de didodecildimetil amonio	DDDMB
Resonancia magnética nuclear de protón	RMN ¹ H
Fotoluminiscencia	PL
Quantum dots	QD
Ácido oleico	OA
Oleilamina	OAm
Microcopia electrónica de transmisión	TEM
Espectroscopia de absorción UV-visible	UV-vis
Conteo de fotones individuales correlacionados en el tiempo	TCSPC
Difenil éter	DPE

ÍNDICE

Resum	en	1
Abstra	ct	2
1 In	troducción	
2 A	ntecedentes	7
2.1	Estructura y propiedades de las perovskitas de haluro	7
2.2	Nanocristales de perovskita de haluro	
2.3	Superficie de los nanocristales de perovskita	11
2.4	Síntesis y crecimiento de nanocristales de perovskita	
2.5	Intercambio de ligantes en la superficie de la nanoparticula	15
2.6	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN ¹ H) en solución	19
3 O	bjetivo general	
4 O	bjetivos específicos	
5 H	ipótesis	
6 R	esultados y discusión	
6.1	Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	
6.2	Espectroscopia de absorción UV-visible (UV-Vis)	
6.3	Resonancia magnética nuclear de protón (RMN ¹ H)	
6.4	Fotoluminiscencia (PL)	
7 C	onteo de Fotones únicos correlacionado en el tiempo (TSCPC)	
8 M	lodelo teórico	
8.1	Resumen de los resultados	
9 C	onclusiones	
10	Metodología	
10.1	Síntesis de nanocristales de CsPbBr ₃	
10.2	Lavado de nanocristales	53
10.3	Intercambio de ligante	55
10.4	Resonancia magnética nuclear de hidrogeno (RMN ¹ H)	
10.5	Medición de espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL) y TCSPC	
10.6	Medición de espectros de absorción (UV-vis)	
10.7	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	57
11	Apéndices	
11.1 oleic	Apéndice 1. Espectro de RMN ¹ H de los NC con sus ligantes nativos y espec co y dodecilamina	tro de ácido 41

11.2 Apéndice 2. Espectros de RMN ¹ H de los NC después de agregar bromuro de didodecildimetilamonio y espectro de bromuro de didodecildimetilaomino	42
11.3 Apéndice 3. Señales características en RMN ¹ H en la titulación con bromuro de didodecildimetilaomino (0.5 M y 0.2 M)	43
11.4 Apéndice 4 Intensidad de fotoluminiscencia (PL) de CsPbBbr ₃ luego de intercambio de ligantes con DDDMB (0 a 75 μL) a concentraciones 0.2 M y 0.5 M	e 50
11.5 Apéndice 5. Espectro de UV-VIS de NC de CsPbBr ₃	51
11.6 Apéndice 6. Modelo de isoterma de adsorción de Langmuir para dos sitios de unión	52
11.7 Apéndice 7. Resultados de perfil de Voigt para deconvolución de los picos en fotoluminiscencia	54
11.8 Ajuste de Voigt, para PL (titulación con DDDMB 0.2 M)	54
11.9 Ajuste de Voigt para PL (titulación con DDDMB 0.5 M)	56
11.10 Ajuste de Voigt para PL (titulación con DDDMB 0.1 M)	57
11.11 Ajuste de Voigt para medición de PL a bajas concentraciones	59
11.11.1 Ejemplo de a deconvolución de picos utilizando la función de Voigt para la titulación con DDDMB a bajas concentraciones	60
11.12 Código de Python para obtener los parámetros del ajuste de Voigt	61
12 Apéndice 7	63
12.1 Código de Pyhton utilizado para el ajuste de los datos con el modelo de Langmuir	63
13 Apéndice 8	68
13.1 Ajuste de los decaimientos de fotoluminiscencia.	68
14 Referencias	70

Índice de Figuras

Figura 1.Estructura de perovskita ABX ₃ ¹³	7
Figura 2 . Estructura electrónica de NC CsPbBr ₃ , tolerancia a defectos y trampas ²⁰	. 10
Figura 3. Terminación en la superficie de NC de CsPbBr ₃ ²³	. 11
Figura 4. Motivos de unión en nanocristales coloidales ²⁵	. 12
Figura 5.Ilustración de ligandos (ácido oleico y oleilamina) unidos a la superficie de nanocristale	es
de CsPbBr ₃ ¹⁹	. 13
Figura 6. Esquema de síntesis de nanocristales de CsPbBr3 por el método de inyección caliente ³²	² .14
Figura 7.Espectros de RMN ¹ H de ácido oleico libre y oleato unidos a nanocristales de CdSe en	
Tolueno d8 ⁵⁷	. 20
Figura 8. Imágenes TEM de CsPbBbr ₃	. 23
Figura 9. Distribución de tamaños NC CsPbBr ₃ .	. 23
Figura 10. a) Imagen de HRTEM de los NC de CsPbBr ₃ b) Patrón de FFT	. 24
Figura 11.Espectro de UV-Vis de CsPbBr ₃	. 25
Figura 12. A) Espectro de RMN ¹ H de DDDMB b) Espectro de RMN ¹ H de NC luego de agrega	ır
DDDMB para desplazar el oleato unido. c) Espectro de RMN ¹ H de NC limpias con oleato unido).
d) Espectro de RMN ¹ H del ácido oleico.	. 27
Figura 13.a) Espectro de RMN luego de agregar DDDMB (0.1 M) y desplazar el oleato de la	
superficie de los NC de CsPbBr ₃ . b) Señal del oleato desplazado de la superficie de las NCs de	
CsPbBr ₃ . c) Señales características del DDDMB conforme se realizó la titulación	. 29
Figura 14. a) Espectro de RMN luego de agregar DDDMB 0.01 M y desplazar el oleato de la	
superficie de los NC de CsPbBr ₃	. 31
Figura 15. a,b,c) Cambios en la señal de oleato conforme la concentración del ligante agregado	
aumenta. d) cambio en la señal de DDDMB	. 32
Figura 16. Gráfica de δ CH ₃ vs [DDDMB] para para el intercambio de ligantes variando la	
concentración inicial del ligante (con diferentes concentraciones).	. 33
Figura 17. Intensidad de PL bajo excitación a 370 nm de CsPbBbr ₃ luego de intercambio de	
ligantes con a) DDDMB (0 a 40 µL) b) (45 a 75 µL)	. 35
Figura 18. a) Intensidad de PL (excitando a 370 nm) del DDDMB, los nanocristales antes de	
agregar el nuevo ligante y luego de agregar 5 µL de DDDMB b) Gráfica de intensidad de PL vs	
concentración de DDDMB agregado.	. 36
Figura 19. Intensidad de PL de CsPbBbr ₃ excitados a 370 nm luego de intercambio de ligantes c	con
DDDMB (0 a 0.50 mM)	. 38
Figura 20. Intensidad de PL de CsPbBbr ₃ excitados a 370 nm luego de intercambio de ligantes c	con
DDDMB a concentraciones de a) 0.67 a 1.47 mM y b) (1.62 a 3.18 mM).	. 38
Figura 21 . Curva de cambios en la intensidad de PL comparados con los cambios que se observa	n
el RMN 'H	. 40
Figura 22 . Decaimiento de la PL a 520 nm al agregar DDDMB 0.5 M a las NC de CsPbBr ₃ (la	
longitud de onda de excitación tue de $3/0$ nm)	. 41
Figura 23. Esquema de intercambio de ligando utilizando DDDMB	. 42
Figura 24. Curva ajustada dobservado vs CU	. 45
Figura 25. Ajuste de datos experimentales PL vs C0	. 46
Figura 26 . Esquema de sintesis de nanocristales de CsPbBr ₃	. 52
Figura 27. Proceso de purificación de nanocristales de CsPbBr ₃	. 54

Índice de tablas

RESUMEN

Los nanocristales de perovskita de haluro de plomo (NC), especialmente los nanocristales de CsPbBr₃, son considerados como alternativas a los semiconductores tradicionales dadas sus excelentes propiedades emisivas. Sin embargo, su aplicación se ve obstaculizada por la baja estabilidad a condiciones ambientales y la alta dependencia que la estabilidad y sus propiedades fotofísicas tienen con la química de la superficie de los nanocristales. En un intento de abordar este problema, se ha explorado la sustitución de ligantes nativos, como el ácido oleico, por alternativas que mejoren la estabilidad, siendo el bromuro de didodecilmetil amonio (DDDMB) uno de los ligantes estudiados. Mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN ¹H) y estudios de fotoluminiscencia (PL), buscamos, por primera vez, establecer una correlación entre los cambios en la superficie y sus efectos en las propiedades ópticas de los nanocristales de CsPbBr₃ tras el intercambio de ligantes. Para lo anterior, se empleó un modelo que combina una isoterma de unión de Langmuir con una función que describe la respuesta del PL al nuevo ligante una vez que están en la superficie, para de esta manera extraer constantes de unión y tazas de recombinación para los procesos de recombinación al coordinarse a los sitios de unión en la superficie de los NC.

ABSTRACT

Lead halide perovskite nanocrystals (NCs), especially CsPbBr₃, are considered as alternatives to traditional semiconductors given their excellent emissive propertires. However, its application is obstructed by low stability to environmental conditions and the dependence of their photophysical properties with the surface chemistry of the NCs. In an attempt to address this problem, of replacing native ligands, such as oleic acid, with alternatives that improve stability has been explored, with didodecylmethyl ammonium bromide (DDDMB) being one of the ligands studied. Using proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) and photoluminescence (PL) studies, we sought, for the first time, to establish a correlation between surface changes and their effects on the optical properties of CsPbBr₃ nanocrystals after ligand exchange. A model that combines a Langmuir binding isotherm with a function that describes the response of the PL to the new ligand once it is on the surface was used to extract surface binding constants and rate constants for the binding processes once they coordinate to the binding sites on the surface of the NCs.

1 INTRODUCCIÓN

Conforme surgen problemas en la sociedad es necesario que la tecnología se adapte para satisfacer y resolver estos problemas. Hoy en día la tecnología proporciona opciones que en el pasado eran impensables, estas posibilidades han evolucionado desde el mundo macroscópico hasta el mundo nanoscópico abriendo un camino de oportunidades para el desarrollo de la ciencia y tecnología.

Del cambio de lo macroscópico a lo nanoscópico han surgido la nanociencia y la nanotecnología. La nanociencia es la unión entre la física, la ciencia de los materiales y la biología, entre otras, que se encarga de manipular materiales a escalas atómicas y moleculares. Por otro lado, la nanotecnología es la capacidad de observar medir, manipular, ensamblar, controlar y fabricar materia a escala nanométrica ¹.

A lo largo de los años la nanociencia progresó en diversos campos como la informática, donde se redujo el tamaño de los computadores normales hasta llegar a las computadoras portátiles altamente eficientes. Ingenieros eléctricos lograron diseñar circuitos eléctricos complejos a nano escala ¹. También se ha visto que el enorme potencial de estas nanotecnologías en biomedicina para la detección y tratamiento de muchas enfermedades ².

Los nanocristales (NC) semiconductores se han destacado como una tecnología revolucionaria en el campo de la nanotecnología y la optoelectrónica. Estos pequeños cristales generalmente son del tamaño de unas decenas de nanómetros o menos, y exhiben una amplia gama de propiedades únicas debido a su tamaño. Las potenciales aplicaciones de estos materiales abarcan desde celdas solares, dispositivos de emisión de luz y detectores de radiación ^{3,4}.

El nacimiento de la nanociencia con nanocristales (NC) comenzó a principios de 1980 y se extiende hasta ahora. A finales de la década de 1970 se realizaron los primeros estudios de fotoquímica con CdS y TiO₂ coloidales, y los NC semiconductores con química superficial se empezaron a considerar para la recolección de energía solar mediante fotoelectroquímica ³.

Desde mediados de la década de 1990 los quatum dots coloidales (QD) se han convertido en uno de los pilares de la investigación en la nanociencia. Estos quantum dots o puntos cuánticos son igualmente nanocristales cuyo tamaño es del orden del radio excitónico de Bohr. Con la diferencia de tamaño los electrones y huecos dentro de un QD están confinados a una región muy pequeña, lo que lleva a un confinamiento cuántico. Esto les confiere una gamma de propiedades ópticas lo que los hace ideales para su uso en pantallas LED, marcadores biológicos, celdas solares de nueva generación, entre otros ⁵.

Una parte importante de la investigación de nanomateriales fueron los calcogenuros (CdSe/CdS, CdSe/ZnS, PbS) de grupos II-IV y III-V para sus aplicaciones en fotoluminiscencia. Los QD de estos materiales se han sido utilizados como sensibilizadores por sus propiedades ópticas únicas, su capacidad de absorción de luz solar y fotoluminiscencia sintonizable. Sin embargo, los QD de calcogenuro presentan baja estabilidad, fotodegradación, baja resistencia a la temperatura y a la pasivación de la superficie lo que es esencial para ayudar promover la fotoluminiscencia ⁵.

Comúnmente los QD convencionales requieren temperaturas elevadas de síntesis para promover la cristalización. El método de inyección en caliente se realiza idealmente a temperaturas de 100 °C a 350 °C para compuestos medianamente iónicos como los calcogenuros de Cd y Pb y en gran medida a los InP. E incluso es más difícil en el caso de la síntesis de QD de Si y GaAs donde se requieren temperaturas de hasta 400 °C ⁶.

En la actualidad, los materiales tipo perovskita de haluro, han sido objeto de muchas investigaciones, lo que ha propiciado su integración con el mundo de los QD. Esta fusión representa una nueva perspectiva para la síntesis y desarrollo de materiales avanzados, aprovechando las ventajas inherentes de ambas tecnologías.

La síntesis de los primeros nanocristales coloidales de perovskita de haluro se llevó a cabo mediante el método inyección caliente a asistida por ligando a temperatura de 200°C⁷.

Sin embargo, también se han explorado métodos alternativos de síntesis como el asistido por ligando en la cual una solución iónica de los reactivos (A^+ , Pb^{2+} y X^-) en un disolvente polar se desestabiliza rápidamente mezclándose con un no disolvente. Este enfoque ha demostrado ser eficaz, especialmente en la síntesis de nanocristales de MAPbBr₃⁸.

Los QD de perovskita de haluro CsPbX₃ (X = Cl, Br y I) destacan por su notable tolerancia a los defectos. Factores como las estructuras cristalinas y electrónicas influyen en su capacidad para resistir defectos. Esta tolerancia a defectos se debe a una combinación afortunada de distintos factores. De la gran variedad de defectos puntuales concebibles, las vacancias (sitios A y X) se caracterizan por energías de formación, bastante bajas, y por lo tanto se observan exclusivamente. Los defectos intersticiales y de anti sitio, que formarían estados de trampa profundos en la estructura electrónica, están casi ausentes, ya que los iones en la red de perovskita son energéticamente difíciles de extraviar⁹.

Ejemplo de la relación entre estructura y defectos, se observa cuando cambia el haluro en la perovskita de I⁻ a Br⁻ a Cl⁻ los parámetros de red disminuyen y, en consecuencia, se observa la formación de interacciones más fuertes con los enlaces del Pb²⁺ cuando se forman vacantes de haluro.

En particular, CsPbI₃ y CsPbBr₃ exhiben formación de trampas poco profundas, lo que contribuye a su alta tolerancia a los defectos. En contraste, CsPbCl₃ forma trampas profundas, lo que lo hace menos tolerante a defectos ⁹.

Además, se ha demostrado que variando las proporciones de ácido oleico (OA) y oleilamina (OAm), que reaccionan con oleato de cesio, es posible manipular la forma y el tamaño de los NC de CsPbBr₃. También se ha investigado el efecto de la variación del tamaño de las aminas y el hidrocarburo del ácido, junto con la variación de la temperatura, en el tamaño de los NC de CsPbBr₃¹⁰.

En general la morfología de los nanocristales y de los QDs es importante para sus propiedades fisicoquímicas y aplicaciones. Debido a su alta relación superficie-volumen, la superficie desempeña un papel fundamental en la determinación de sus propiedades. La modificación en la superficie y la morfología está principalmente gobernada por ligandos orgánicos.

Los ligandos de protección unidos a la superficie tienen un impacto directo en las propiedades ópticas y en el transporte electrónico de los nanocristales sólidos, además de desempeñar un papel crucial en su síntesis. Esto ha impulsado las investigaciones hacia la caracterización de los ligandos orgánicos de protección y el desarrollo de nuevas funcionalizaciones de superficies inorgánicas adecuadas para la implementación de los nanocristales en dispositivos de estado sólido.

A pesar de los avances en el campo de los QD de perovskita, todavía existen numerosas vías de investigación emergentes en este campo, ya sea la síntesis de materiales nuevos o en sus aplicaciones. Sin embargo, una parte fundamental de los estudios de QD de perovskita radica en comprender como funcionan los fenómenos en la superficie de la nanopartícula y como eso afectará sus propiedades ópticas. Aunque este tema ha sido se ha estudiado todavía quedan interrogantes por responder.

Con el objetivo de profundiza en el estudio de estos materiales, este trabajo presenta un análisis de la relación entre la superficie de nanopartículas de CsPbBr₃ y sus propiedades ópticas al intercambiar los ligantes nativos de la superficie por Bromuro de didodecildimetilamonio (DDDMB). Se utilizaron resonancia magnética de protón (RMN¹H) y estudios de fotoluminiscencia (PL) en estado estacionario y resuelta en el tiempo para monitorear dichos cambios. Además, se empleó un modelo de isoterma Langmuir obtener la constante de unión del nuevo ligante a la superficie y se analizaron las implicaciones de dicha unión con las propiedades de PL de los nanocristales.

2 ANTECEDENTES

2.1 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS PEROVSKITAS DE HALURO

El término perovskita se utilizó en primer lugar para referirse al mineral con fórmula química CaTiO₃, descubierto en 1839 por el minerólogo Gustave Rose y nombrado en honor al ruso Aleksevich von Perovski. Inicialmente se estudiaron los materiales con las fórmula ABO₃ y esto dio paso al estudio de materiales con fórmula ABX₃, donde "A" es un catión monovalente, "B" es un catión divalente y "X" es un anión monovalente ¹¹. El catión B se coordina con seis aniones X, formando un octaedro [BX₆] que comparte los vértices con seis octaedros [BX₆] vecinos, formando una red tridimensional (Figura 1). El espacio entre octaedros lo ocupa el catión A que a su vez sirve para conservar la electroneutralidad de la estructura ¹².



Figura 1. Estructura de perovskita ABX3¹³

La fórmula general ABX₃ ha sido adoptada para las perovskitas conocidas como perovskitas de haluros metálicos. La estructura tipo perovskita puede adoptar diferentes combinaciones A, B, y X, dando lugar a una gran diversidad de propiedades. El catión A puede ser un catión pequeño como Cs⁺, Rb⁺, K⁺, NH₄⁺, metilamonio (MA, CH₃NH₃⁺) y formamidinio (FA, CH(NH₂)₂⁺). El catión B es comúnmente Pb²⁺ o Sn²⁺ y en anión X es una haluro I⁻, Br⁻ o Cl⁻¹⁴. Las perovskitas de haluro metálicas cuentan con diferentes propiedades que las hacen atractivas para diversas aplicaciones especialmente en celdas solares. Algunas de sus propiedades más destacables son: una banda prohibida directa, lo que permite la absorción de luz y efectiva emisión de fotones. Tiene un coeficiente de absorción alto y excelentes propiedades de fotoluminiscencia y electroluminiscencia. También, cuentan con altas movilidad de portadores de carga lo que es crucial para los dispositivos optoelectrónicos y la capacidad de ajustar su banda prohibida al modificar su composición química^{12,15}.

2.2 NANOCRISTALES DE PEROVSKITA DE HALURO

Los nanocristales coloidales (NCs) son moléculas cubiertas de ligando con al menos una de sus dimensiones en el rango de 1 a 100 nm y están constituidas por cientos a miles de átomos. De manera general los nanocristales coloidales con un tamaño de 1 a 12 nm son conocidos como puntos cuánticos (QD) de nanocristales. Estos materiales exhiben propiedades ópticas que dependen del tamaño y forma.

Durante décadas los QD más investigados fueron los de calcogenuro de cadmio, no obstante, existen algunos problemas que obstaculizan su producción a gran escala. Por ejemplo, la pasivación de la superficie y temperatura de reacción que son indispensables para lograr una buena estabilidad y alto rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY)¹⁶.

En años recientes muchas investigaciones se han enfocado en los nanocristales coloidales de perovskita de haluro de plomo, debido a sus notables propiedades ópticas y optoelectrónicas ⁷. Los nanocristales de haluro de plomo y cesio (CsPbX₃, X = Br, Cl, I) exhiben, debido al diámetro del excitón de Borh de hasta 12 nm, tamaño de ajuste de la energía de la banda prohibida a través de toda la región espectral visible de 410 a 700 nm. L La fotoluminiscencia (PL) de Los NC de CsPbX₃ se caracteriza por anchos de línea estrechos de 12 a 42 nm, altos rendimientos cuánticos de 50 a 90 % y vidas radiativas cortas de 1 a 29 ns ⁷.

Así como las perovskitas de haluro, los puntos cuánticos de perovskita exhiben una amplia gama de propiedades entre las cuales están ^{7,12,17}:

• Banda prohibida ajustable: los puntos cuánticos de perovskita tienen una banda prohibida que depende del tamaño y la composición. El tamaño puede controlarse durante la síntesis para ajustar la longitud de onda de absorción y emisión en todo el espectro visible de 410–700 nm.

• Alto rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY por sus siglas en inglés): Los QD de perovskita tienen un alto PLQY lo que indica una buena capacidad para emitir luz de manera eficiente tras la excitación. Los PLQY de los puntos cuánticos de perovskita son cercanos a la unidad ("PL perfecta").

• Amplios espectros de absorción: Los QD de perovskita cuentan con amplios espectros de absorción, lo que permite absorber una gran cantidad de fotones. Esto los hace adecuados para la captación de luz y su aplicación en celdas fotovoltaicas.

• Transporte de carga: Sus propiedades de transporte de carga permiten una extracción y transporte de carga eficientes que facilitan su implementación en dispositivos optoelectrónicos como LED y celdas solares.

Debido a sus propiedades los quantum dots de perovskita han llamado la atención para su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos. Sus principales aplicaciones son: diodos emisores de luz (LED), celdas solares, láseres y sensores ^{9,18}.

Las propiedades ópticas de los NC de perovskita de haluro metálico se pueden ajustar en todo el espectro visible hasta el infrarrojo cercano variando la composición de los tres constituyentes (A, B y X)¹⁹.

Se ha dicho que los NC de perovskita poseen una gran tolerancia a defectos, sin embargo, no están exentos de estos y a menudo sus propiedades ópticas se ven obstaculizadas por su aparición. La tolerancia a los defectos de nanocristales de perovskitas se atribuye a una combinación de factores. En primer lugar, en las perovskitas el haluro de plomo la parte superior de la banda de valencia se forma por la interacción anti enlazante de entre los orbitales 4p del haluro y 6s del plomo, mientras que la interacción anti enlazante entre los

orbitales 4p del haluro y 6p del plomo forman la banda de conducción (Figura 2). Como ambos bordes de banda están formadas por orbitales anti enlazantes, se espera que los orbitales no enlazantes se concentren dentro de la banda o formen trampas poco profundas ²⁰.



Figura 2. Estructura electrónica de NC CsPbBr₃, tolerancia a defectos y trampas²⁰.

Una segunda razón para tener banda prohibida (band gaps) libres de defectos se relaciona con la energía de formación de defectos en estos materiales. Las vacantes de haluro y del sitio A se forman como un par de vacantes Schottky (V_X y V_A), manteniendo la neutralidad de la red. Adicionalmente otros defectos puntuales, como los átomos intersticiales o antisitios tienen energías de formación a menudo más altas que el compuesto original 21 ²².

Debido a la naturaleza iónica de la red de perovskitas se producen desprendimiento de ligandos y eliminación de haluros superficiales durante el proceso de purificación, comportamiento que reduce el PLQY debido a la formación de trampas superficiales que a su vez generan procesos de recombinación no radiativa ¹⁹. Por tal motivo, resulta de vital importancia la comprensión de la química de superficie de estos materiales utilizando diferentes técnicas de caracterización.

2.3 SUPERFICIE DE LOS NANOCRISTALES DE PEROVSKITA

Varios estudios han propuesto la existencia de dos terminaciones superficiales distintas para los NC de CsPbBr₃ de fase ortorrómbica. Los dos tipos de terminaciones son CsBr (o átomos de Cs sustituidos con ligandos de amonio) y PbBr₂ (Figura 3)²³. Luego de diversos estudios se propuso que la superficie de las dos terminaciones se rige por la proporción de X/Pb y X/Cs en la superficie de los NC CsPbX₃ típicas de 9-12 nm suele ser diferente (normalmente varía entre 2,7 y 3,3) de la del volumen (\sim 3)²⁴. Para una fase cúbica ideal (o fase ortorrómbica), los NC adaptan una estructura tipo (APbX₃) (PbX₂) (AX) a una relación X/Pb alta (>3), que corresponde a un núcleo APbX₃ terminado por una capa interna de PbX₂ con una capa externa compuesta de cationes monovalentes (A: Cs⁺, FA⁺ (formamidinio) o MA⁺ (metil amonio)) y aniones X (X: haluros o ligandos de ácido carboxílico). Sin embargo, la sustitución de algunos de los cationes A por ligandos de amonio (A') da como resultado una estequiometría tipo A'X en la superficie con una estructura tipo $(APbX_3)$ (PbX₂) A'X. Para una relación X/Pb baja (<3), los NC adaptan una estructura tipo (APbX₃) (AX) (PbX₂) con terminación superficial PbX₂. En este caso, lo más probable es que los ligandos se unan al terminal PbX_2 y la estructura se vuelva del tipo (APbX₃) (AX) (PbX'₂), donde X' es un ligando oleato 24 .



Figura 3. Terminación en la superficie de NC de CsPbBr₃²³.

De manera general para describir la unión entre nanocristal – ligando se utiliza una clasificación de enlaces covalentes, donde se considera la unión entre ambos como un enlace covalente.

Los ligandos protectores se clasifican de acuerdo con la cantidad de electrones donados al enlace nanocristal – ligando. Los tipo L (1) que son ligandos donantes de dos electrones a menudo bases de Lewis, tipo Z (2) ligandos aceptores de dos electrones que pueden ser ácidos de Lewis, y tipo X (3) son ligandos donantes de un electrón 25 .



Figura 4. Motivos de unión en nanocristales coloidales²⁵.

Los ligandos típicos de la superficie de NC de perovskitas de haluro son iónicos y se clasifican como tipo X tales como alquilamonio y carboxilatos de alquilo. Entre los ligandos protectores más utilizados se encuentran las alquilaminas de cadena larga y los ácidos alquílicos, siendo la oleilamina (OAm) y el ácido oleico (OA) son la pareja más comúnmente empleada.

Protesescu et al. fueron los primeros en emplear el par de ligandos OAm/OA en 2015. Demostraron la capacidad de ajustar el tamaño, la forma y la composición de nanocristales de haluros de perovskita coloidal con excelente monodispersidad y alto rendimiento cuántico de fotoluminiscencia.

2.4 SÍNTESIS Y CRECIMIENTO DE NANOCRISTALES DE PEROVSKITA

En la síntesis de nanocristales, comúnmente se utilizan tensoactivos que se unen a la superficie. Estos surfactantes desempeñan un papel crucial en el crecimiento de los nanocristales lo que permite ajustar su tamaño y forma ²⁶. El producto de la síntesis coloidal

suele ser un objeto híbrido conformado por un núcleo inorgánico y una cubierta de ligando orgánico a este producto se le llaman nanocristal coloidal ²³.

Muchos estudios han tratado de dilucidar el modo de unión de los ligandos a la superficie de los NC de perovskita, especialmente el par de ácido oleico y oleilamina a pesar de ser ligandos ampliamente utilizados. Resultado de diversas investigaciones se ha propuesto diversos modos de unión de los ligandos a la superficie (Figura 5). Dichos modos de unión son:

- El bromuro de oleilamonio actúa como ligando y se une a los átomos de bromo mediante interacciones electrostáticas cation-anion mediante enlaces de hidroheno (H --- Br) mientras que los iones Br⁻ se une a los cationes Cs⁺ o Pb^{2+ 25}.
- Los oleilamonio actúan como ligandos de protección sustituyendo algunos de los catione Cs⁺ en la superficie, así como formando enlaces de hidrogeno con los iones vecinos. En este caso los oleatos no se unen a la superficie, pero neutralizan la carga ²⁷.
- El oleilamonio sustituye el 50% de los cationes A y los oleatos ocupan vacantes de haluro en la superficie ²⁸.
- iv) Tanto iones oleato como oleilamonio interactúan con las superficies de los NC de CsPbBr3 a través de iones Cs+ y Br^{-29} .
- v) El oleilamonio sustituo las vacantes de Cs^+ y los iones oleato interactúan con el resto de los iones de Cs^{+30} .



*Figura 5.*Ilustración de ligandos (ácido oleico y oleilamina) unidos a la superficie de nanocristales de CsPbBr₃¹⁹.

La síntesis de nanocristales de perovskita del tipo CsPbX₃ tiene características similares en términos de síntesis y manipulación. En general la síntesis se lleva a cabo por el método de inyección caliente.

En este método, generalmente los precursores de las nanopartículas son inyectados dentro de una solvente caliente, lo que permite su descomposición y la combinación en el medio para formar las partículas (figura 6). La síntesis de las nanopartículas de haluro de plomo se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno (N₂) típicamente a temperaturas que oscilan entre 140 y 200 °C. Este proceso implica el uso de haluro de plomo (PbX₂), ácido oleico (OA), olieilamina (OA) y octadeceno (ODE) para preparar el oleato de plomo. Asimismo, se utiliza el carbonato de cesio (Cs₂CO₃) con ácido oleico y octadeceno para formar oleato de cesio. La solución se oleato de cesio se inyecta en la solución del haluro de plomo ³¹.



Figura 6. Esquema de síntesis de nanocristales de CsPbBr₃ por el método de inyección caliente ³².

La formación de nanocristales CsPbX₃ con oleilamina (OAm) y el ácido oleico (OA) se lleva a cabo en dos etapas, donde se forman los oleatos o aminoatos de Cs, que se inyectarán a la solución que contiene el PbX₂ para formar los nanocristales^{7,31}. Los NC de CsPbX₃ se forman de manera general de la siguiente manera:

1. Formación de oleato de Cs

$$Cs_2CO_3 + 2RCOOH \rightarrow 2Cs(RCOO) + CO_2 + H_2O$$

2. Formación de la perovskita y el subproducto

 $2Cs(RCOO) + 3PbX_2 \rightarrow 2CsPbX_3 + Pb(RCOO)_2$

$$X = Br, I, Cl$$

El crecimiento de los nanocristales de perovskita al momento de la reacción aún se sigue estudiando. Tomando como ejemplo el caso de CsPbBr₃, que hasta ahora son los más estudiados, se ha observado que conforme se cambien ciertas condiciones de reacción se puede obtener distintas tamaños y formas de nanocristales. Se ha reportado que el tamaño del cristal esta principalmente guiado por la temperatura y la concentración del haluro ³².

La longitud de la cadena alquílica y la proporción de ácido respecto a amina afecta la forma y tamaño de los nanocristales. Los nanocristales de CsPbBr₃, sintetizados a partir del método de inyección caliente a 170°C en 1-octadeceno con oleilamina variaron de tamaño de 7 nm a 9 nm a 12 nm cuando se usaron los ácidos: oleico, dodecanoico o hexanoico, respectivamente. Igualmente, al utilizar ácido oleico y utilizar aminas con cadenas menores a doce carbonos se formaron nanoplaquetas, con espesores distintos conforme disminuye el tamaño de la cadena ³². También el cambio de proporción entre ácido oleico y oleialmina de 1 a 2 a 4 aumentó el tamaño de 8 a 10 a 13 nm, respectivamente. Adicionalmente el aumento de la concentración de AO y OAm genera nanocristales de Cs₄PbBr₆ en fase trigonal en lugar de los nanocristales de CsPbBr₃^{33,34}.

2.5 INTERCAMBIO DE LIGANTES EN LA SUPERFICIE DE LA NANOPARTICULA

Teniendo en cuenta la facilidad del desprendimiento de ligando, que se acompaña con una disminución de PLQY y estabilidad de NC de perovskita de haluro cubiertas con OAm/AO, es crucial explorar diferentes ligandos de protección, ya sea mediante síntesis directa o tratamientos de pasivación de superficie post sintéticos ¹⁹. El intercambio de ligantes post-síntesis es un proceso necesario para que muchos sistemas de nanocristales coloidales mejoren su estabilidad, dispersabilidad y alcancen las propiedades deseadas. Este intercambio de ligandos permite la utilización de ligandos que no son posibles de usar como ligandos durante la síntesis, a menudo, se utiliza para adaptar las propiedades de los NC con las aplicaciones deseadas ¹⁹.

El intercambio de ligandos en nanocristales coloidales de perovskitas de haluros han sido menos estudiados que los sistemas de nanocristales clásicos. Por lo cual, el mecanismo mediante el cual se realiza el intercambio y la química de superficie de las nanopartículas aún no ha sido completamente explorado. En estudios anteriores se ha discutido como la naturaleza iónica débil de las perovskitas hace que los ligandos sean más dinámicos en la superficie NC y, a menudo, conduce a su degradación o transformación de fase ^{19,35}.

Actualmente, muchos investigadores están buscando ligandos capaces de remplazar los típicos ligandos amina y acido utilizados en la síntesis de los nanocristales coloidales de perovskita de haluro con ligandos más fuertes. Uno de los ligandos estudiados para este propósito es el bromuro de didodecil dimetilamonio (DDAB). Un estudio realizado por Pan et al. un intercambio de ligantes, mediante la adición secuencial de ligando AO y DDAB a las nanocristales de perovskita de haluro purificadas en tolueno. En este caso, el AO juega un papel crucial en la desorción de la OAm nativa de la superficie NC mediante protonación; de lo contrario, se produce la degradación de las NC. Los ligandos DDAB permiten la creación de LED eficientes, ya que, facilitan el transporte de carga en películas delgadas ³⁶.

Otros estudios han encontrado que haluros de alquilamonio cuaternarios (R₄NX) mejoran drásticamente la estabilidad y el PLQY de las NC después el intercambio posterior a la síntesis. Las moléculas de R₄NX pueden intercambiarse simultáneamente con ligandos aniónicos (típicamente carboxilatos que ocupan los sitios de haluro o X) y catiónicos (sitio A) en la superficie de los nanocristales de perovskita de haluro. Además, se descubrió que las moléculas e R₄NBr puede remplazar los ligandos en la superficie de los nanocristales de CsPbBr₃ sin necesidad de un agregar AO ^{24,37}.

Las aminas primarias también pueden ser utilizadas para remplazar los ligandos nativos y pasivar defectos en la superficie de los NC de CsPbBr₃, logrando alcanzar PLQY

cercanos a la unidad. No obstante, la adición excesiva puede generar el ataque a la capa de PbX_2 de la superficie de los nanocristales e incluso su degradación ³⁸.

Además de los ligandos mencionados anteriormente, hay otros que cumplen la función de intercambiarse con los ligandos nativos, entre estos se incluyen los tioles; haluros de tionilo, ácidos fosfónicos, fenetilamonio (PEA⁺), ácido cinámico, moléculas quirales, y moléculas zwitteriónicas, como el ácido iminodibenzoico, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), glutatión (GSH), tritiocarbonato (TTC), carboxilatos aromáticos heterocíclicos y polímeros zwitteriónicos ¹⁹.

Tipo de ligando	Ligando	Estabilidad y luminiscencia			
Sales de amonio	(3-aminopropil) trietoxisilano	PLQY cercano a la unidad, almacenamiento			
	(APTES)	a largo plazo, resistencia a solventes polares,			
		exposición a rayos UV de alta energía ³⁹ .			
	N'-(2-aminoetil)	Emisión de PL estable, y estable después			
	N'hexadeciletano-1,2	de varios ciclos de purificación 40.			
	diamina (AHDA)				
	Bromuro de fenetilamonio	PLQY cercano al 80% y eficiencia de			
		electroluminiscencia del 2% ⁴¹ .			
	Bromuro de (di-n-dodecil)	Alta eficiencia cuántica externa (1.9%			
	dimetilamonio.	para el azul y 3% sobre el verde) ⁴² .			
	Tioacetamida y oleilamina.	PLQY de 90% y aumento de la			
		estabilidad ⁴³ .			
	Bromuro de	PLQY de 95.79% y 76% de la intensidad			
	fluorofenetilamonio	de PL inicial se mantuvo luego de 21 días			
		expuesto al ambiente 44.			
Fosfinas y ácidos	Hexilfosfonato	Las películas delgadas presentan un			
fosfónicos		PLQY de 40% con picos de emisión de			
		450 nm en estado sólido, el cual se			
		preserva durante un mes ⁴⁵ .			

Tabla 1. Resumen de varios ligandos utilizados para mejorar la estabilidad y PLQY de los NC de CsPbBr₃ mediante interacciones entre el ligando y la superficie.

	Ácido tetradecilfosfónico	PLQY de 95% y alta estabilidad ⁴⁶ .			
Sulfuros	1-dodecanotiol	PLQY que alcanzan entre el 90-99% y			
		pueden permanecer estables durante 25			
		días ⁴⁷ .			
	Ácido	PLQY arriba del 90%, picos de emisió			
	dodecilbencenosulfónico estables, buena estabilidad al es				
		almacenado un largo tiempo, y			
		estabilidad a la irradiación de alta			
		energía incluso luego de semanas ⁴⁸ .			
	Sulfuro de didodecil	Foto estabilidad bajo pulsos de			
	dimetilamonio, S_2^- -DDA ⁺	A ⁺ excitación laser continuos en			
	condiciones ambientales por 34 horas 49				
	Sulfuro de dodecilmetilo Alta estabilidad y PLQY de alrede				
		del 90% después de dos meses 50.			
Ácidos	Ácido 2-hexildecanoico	Mejora la estabilidad, tiempos de vida			
carboxílicos y	arboxílicos y media más largos, intensidad de PL n				
haluro de benzoilo		fuerte, morfología más delgada ⁵¹ .			
	Ácido benzoico	Incremento de la fotoluminiscencia 1.5			
		veces, con tratamiento post síntesis con			
		el ácido benzoico se logra la retención en			
		un 65% de la intensidad de PL por al			
		menos un año ⁵² .			
	Polietilenimina (PEI)	Eficiencia cuántica externa de 12.3% ⁵³			
Bidentados y	Lecitina	Estable después de una intensa			
multidentados		purificación después de 1 mes 54.			
	Ácido boc-D-glutámico	PLQY cercano a la unidad, estabilidad			
		coloidal superior, estabilidad mejorada			
		contra el tratamiento térmico e			
		irradiación UV ¹⁹ .			
	Poli (Estireno)-B-Poli(2-	Estabilidad mejorada en la forma			
	Vinilpiridina) (PS-b-P2VP)	coloidal y en películas delgadas 55.			

Poli (anhídrido maleico- alt -	Increme	ento	en el	PLQ	Y y estab	ilidad
1-octadeceno) (PMA)	óptica	de	NC	de	CsPbX ₃	bajo
	iluminación y condiciones ambientales					
	⁵⁶ .					

2.6 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN ¹H) EN SOLUCIÓN

El progreso en el estudio de la química de superficie recae en técnicas experimentales que brindan información sobre la química de superficies de nanocristales ⁵⁷. La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) en solución se ha vuelto indispensable para el análisis de ligandos orgánicos en superficies de NC ²⁹.

La introducción de la espectroscopia de RMN en solución unidimensional y bidimensional inició con los estudios de la superficie de NC semiconductores binarios II-VI, IV-VI, III-V, denominados ME (E=S, Se, T) como CdE, PbE e InP ³.

Los estudios de RMN en solución son útiles para el análisis in situ y no destructivo de los ligantes en los NC dispersos en un solvente, el análisis de ligantes libres y los que interactúan o se encuentran unidos a la superficie, la identificación y cuantificación de ligandos y la observación directa de los intercambios de ligandos ⁵⁷. De esta forma para analizar la interacción de los ligandos orgánicos con los nanocristales coloidales se buscan las diferencias entre los ligandos libres y los ligandos unidos a la superficie del nanocristal.

Un ejemplo importante es el estudio de la resonancia de ácido oleico libre y comparado con el oleato unido a nanocristales de CdSe (Figura 7)²³. En este caso se ha observado que las resonancias de los ligandos unidos se amplían y desplazan, el mayor efecto de diagnóstico para distinguir los ligandos unidos de los libres es el ensanchamiento de la línea ^{58,59}. El cambio en las señales tiene dos componentes: (1) un cambio en la densidad de electrones alrededor del núcleo de hidrógeno debido a la coordinación del ligandos con los iones metálicos de la superfície y (2) un cambio en la solvatación entre los ligandos libres y enlazados ⁵⁸.



Figura 7. *Espectros de RMN*¹*H de ácido oleico libre y oleato unidos a nanocristales de CdSe en Tolueno d8*

Se ha observado el fenómeno de ensanchamiento de línea en nanocristales de perovskita, específicamente en un estudio realizado sobre los QD de CsPbBr3 con oleato unido a la superficie. En este caso, se identificó el alguenilo diagnostico para el ácido oleico $(\delta = 5.4 - 5.9 \text{ ppm})$ en el espectro de RMN ¹H. Al estar unido a la superficie de la perovskita, se observa un ensanchamiento de la línea y un desplazamiento hacia abajo de la región del alquenilo (δ =5.73 frente a 5.54 ppm para el ligando libre), lo que indica una interacción del ligando con la superficie del QD. Además, se reportó la existencia de una tercera resonancia en 5.65 ppm que corresponde a un estado intermedio entre el ligando quimisorbido y libre. Mediante la utilización de presaturación selectiva, se investigó el intercambio entre las resonancias ligada, fisisorbida y libre²⁹. Adicionalmente, se empleó RMN-H para cuantificar la termodinámica de intercambio de ligando mediante el uso de ligandos como ácido 10undecenoico y undec-10-en-1-amina, los cuales poseen un grupo vinilo terminal que es espectroscópicamente distinto de los protones alquenílicos internos de los ligandos nativos de oleilamina y ácido oleico. A través de este intercambio, se pudo rastrear las fracciones libres y unidas de ambos ligandos, obteniendo datos termodinámicos para la unión de ligandos en la superficie²⁹.

Asimismo, con la espectroscopia de RMN se pueden identificar la existencia de ligandos dinámicos que constantemente se absorben y desorben de la superficie de los

nanocristales, un fenómeno conocido como intercambio químico. Donde una especie puede cambiar entre dos o más estados durante las mediciones de RMN.

En el intercambio químico tenemos un intercambio químico lento, intermedio y rápido dependiendo de la relación entre absorción y desorción de la constante de intercambio (k_{ex}) y la inversa de la constante del tiempo característica T_{RMN} de la medición de RMN ^{60,61}.

Para RMN ¹H en 1D, la tasa relevante $1/T_{RMN}$ es la diferencia de la frecuencia entre la resonancia libre y ligada.

En un intercambio lento ($k_{ex} \ll 1 / T_{RMN}$), el espectro observable de RMN es la suma de los espectros en sus dos estados distintos. Mientras que para el intercambio rápido ($k_{ex} \gg 1 / T_{RMN}$), cada spin de hidrogeno que contribuye a las especies intercambiadas produce una señal única que es un promedio poblacional de la señal para la especie unida y libre ^{57,61}.

La resonancia magnética nuclear en disolución no solo ayuda a identificar y cuantificar la densidad de ligandos unidos y libres, sino que también proporciona información sobre el enlace entre el ligando y el nanocristal. Al exponer los QD a nuevos ligandos, se abren nuevas ventanas de estudio. Un ejemplo es el estudio realizado por medio de espectroscopia RMN ¹H, se obtuvieron constantes de equilibrio para la unión de anilinas para sustituidas (R-An), p -metoxianilina (MeO-An) y p-bromoanilina (Br-An) a puntos cuánticos de CdSe coloidal. Los cambios en los desplazamientos químicos de los protones aromáticos ubicados en posición orto respecto a la grupo amina R-AM se utilizaron para construir una isoterma de unión para cada sistema R-An/QD ⁶².

3 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la correlación que existe entre las propiedades fotofísicas y la unión de ligandos en la superficie de los nanocristales coloidales (NC) de CsPbBr₃.

4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

• Sintetizar nanocristales de perovskita (CsPbBr₃) utilizando ligantes "tradicionales" como ácido oleico y dodecilamina para realizar reacciones de intercambio de ligante con bromuro de didodecildimetilamonio (DDDMB).

• Caracterizar los nanocristales de CsPbBr₃ mediante UV-VIS, RMN ¹H, y obtención de micrografías con microscopia electrónica de transmisión (TEM).

 Verificar la unión de ligandos a la superficie de los NC mediante la técnica de RMN ¹H como función de la concentración de DDDMB.

• Realizar mediciones de fotoluminiscencia (PL), y conteo de fotones individuales correlacionados con el tiempo (TCSPC), los cuales nos ayudaran a describir el comportamiento de los portadores de carga en los nanocristales de perovskitas variando la concentración de DDDMB.

• Encontrar un modelo matemático adecuado para extraer las constantes de unión de ligantes a partir de los datos experimentales.

• Identificar procesos de recombinación radiativos y no radiativos que suceden en los de (NC) de CsPbBr₃ y desarrollar un modelo fisicomatemático que nos permita encontrar las tazas de recombinación radiativa y no-radiativa como función de la unión de ligantes en la superficie.

5 HIPÓTESIS

Existe una relación entre la química de superficie de los nanocristales de CsPbBr₃ con los fenómenos de recombinación de portadores de carga que ocurren en dichos materiales.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La morfología de los nanocristales de CsPbBr₃ se estudió mediante imágenes del microscopio electrónico de transmisión (TEM). Las nanopartículas de CsPbBr₃ presentan generalmente una forma cúbica, sin embargo, en las imágenes (Figura 8) se aprecia que el largo de las nanopartículas es ligeramente más grande que el ancho. El ancho promedio fue 8.2 nm y el largo de 8.6 nm (Figura 9).



Figura 8. Imágenes TEM de CsPbBbr3.



Figura 9. Distribución de tamaños NC CsPbBr3.

Además, a partir de las ampliaciones obtenidas por la técnica de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), podemos recabar información sobre el arreglo cristalino de la muestra.



Figura 10. *a) Imagen de HRTEM de los NC de CsPbBr₃ b) Patrón de FFT*

6.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE (UV-VIS)

Es espectro de absorbancia UV-vis de los nanocristales de CsPbBr₃ se obtuvo utilizando una longitud de onda de excitación 370 nm y muestra una banda de absorción en 478 nm (Figura 11), para este tipo de materiales se ha observado que se encuentra aproximadamente en un rango de 400-550 nm. Esta absorbancia está asociada a la banda de absorción principal de la perovskita de bromuro de plomo y es responsable de su color característico ⁷.



Figura 11. Espectro de UV-Vis de CsPbBr₃
6.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN (RMN¹H)

La caracterización mediante RMN ¹H es de gran importancia, pues nos ayudará a entender la interfaz orgánico-inorgánica de los NC. Al conocer la eficacia de unión entre el NC y el ligando, podemos tratar de relacionarlo con el cambio en la dinámica de recombinación de portadores de carga en función de la superficie de los nanocristales, lo que afecta la eficiencia de fotoluminiscencia.

Con el objetivo de observar el efecto de la interacción de un nuevo ligante con la superficie, llevamos a cabo una titulación utilizando una disolución de bromuro de didodecildimetilamonio (DDDMB) de concentración conocida. Se realizaron adiciones sucesivas de 5 µL del nuevo ligante a concentraciones de 0.1 M, 0.2 M, 0.5 M y una con una combinación de disoluciones de 0.001 M, 0.01 M, 0.02 M y 0.1 M, y se obtuvieron los espectros de RMN ¹H para estudiar el cambio en los desplazamientos químicos (ver capítulo 10).

En general, los espectros de RMN ¹H de los NC cubiertos con ligantes exhiben señales ligeramente más amplias en comparación con las de las moléculas libres. En el caso de los nanocristales cubiertos con oleato, se ha reportado un ensanchamiento de línea y un desplazamiento del alquenilo del ácido oleico en la región del alquenilo diagnóstico (5-8 ppm). En los espectros obtenidos, para los NC sintetizados, observamos un desplazamiento de $\delta_{AOb} = 5.65$ ppm para el oleato unido frente a $\delta_{AOf} = 5.47$ ppm para el libre, lo que nos indica la interacción del ligando con la superfície. Adicionalmente se observa una tercera resonancia de alquenilo en $\delta_{AOfis} = 5.52$ ppm correspondiente al estado fisisorbida que se encuentra entre la señal del ligante quimisorbido y el ligante libre (Figura 12c)²⁹.

Se obtuvo el espectro de RMN ¹H para el bromuro de didodecildimetilamonio (DDDMB) y se comparó con la literatura. Se identificó que el espectro de RMN ¹H contiene dos señales características: una correspondiente a los metilos (CH₃) unidos al nitrógeno común desplazamiento químico de 3.82 ppm, y otra señal triplete con un desplazamiento químico de 3.61 ppm correspondiente al otro metilo de la cadena unida al nitrógeno (Figura 12 a) ³⁷.

Al agregar cierta cantidad del ligante nuevo (DDDMB) a las nanopartículas originales, las señales del oleato unido desaparecen para solo mostrar las señales del ácido

oleico libre (δ =5.46 ppm). Adicionalmente aparecen las nuevas señales del ligante que se une a la superficie, las señales en las que nos enfocamos son el CH₃ (1) (metilo unido al nitrógeno) y CH₂ (2) (unido al nitrógeno y a la cadena alquílica) (Figura 12b). Al agregar este ligante observamos que el desplazamiento químico cambia significativamente al aumentar la concentración de este.

a) DDDMB



Figura 12. A) Espectro de RMN ¹H de DDDMB b) Espectro de RMN ¹H de NC luego de agregar DDDMB para desplazar el oleato unido. c) Espectro de RMN ¹H de NC limpias con oleato unido. d) Espectro de RMN ¹H del ácido oleico.

Durante la titulación con una disolución de DDDMB preparada a una concentración de 0.1 M, al agregar los primeros 5 μ L de ligando se visualizó la desaparición de la señal de ligando unido para el oleato ($\delta_{AOb} = 5.65$ ppm) y permanece una señal para ligante libre en $\delta_{AOf} = 5.49$ ppm, también se observó la aparición de un único pico para las señales CH₃ (1) y CH₂ (2) a un desplazamiento de $\delta_{1y2}=2.91$ ppm (Figura 13 b). Al agregar los siguientes 5 μ L, las señales CH₃ y CH₂ se separaron, con desplazamientos de $\delta_{CH3} = 3.52$ ppm y $\delta_{CH2} = 3.29$ ppm. Conforme aumentaba la cantidad del DDDMB en el tubo de resonancia los picos del CH₃ (1) y CH₂ (2) se fueron desplazando (Figura 13 c) mientras que la señal del oleato libre no se modificó (Figura 13 b).



Figura 13.a) Espectro de RMN luego de agregar DDDMB (0.1 M) y desplazar el oleato de la superficie de los NC de CsPbBr₃. b) Señal del oleato desplazado de la superficie de las NCs de CsPbBr₃. c) Señales características del DDDMB conforme se realizó la titulación.

También se observó el mismo comportamiento al realizar otras dos titulaciones utilizando soluciones de DDDMB 0.2 M y 0.5 M (ver apéndice 3)

Para la titulación con el ligante a una concentración inicial 0.2 M, al agregar 2 μ L se observó, al igual que en el ejemplo anterior, una única señal para el CH₃ (1) y CH₂ (2) con un desplazamiento de 3.02 ppm. Posteriormente, al agregar los siguientes 2 μ L se observó la señal correspondiente al CH₃ (1) con un desplazamiento de 5.53 ppm y la señal CH₂ (2) en

3.31 ppm. En el caso del oleato la señal de ligante unido con un desplazamiento de desaparecer para verse solo la señal correspondiente al libre.

De igual manera, en la titulación con una disolución preparada a una concentración de 0.5 M, desde los primeros 5 μ L de ligando agregado se visualizó la desaparición de la señal de ligando unido para el oleato quedando solo una señal para ligante libre en 5.49 ppm, y se observó la aparición de las señales para el CH₃ (1) Y CH₂ (2) en 3.55 ppm y 3.36 ppm, respectivamente. Conforme la concentración del ligante en el tubo de resonancia se volvió mayor, los picos del CH₃ (1) y CH₂ (2) se desplazaron, mientras que la señal del oleato libre no se modificó (ver apéndice 3).

La aparición de un único pico al inicio de la titulación, como lo observamos para el experimento con una disolución de DDDMB 0.1 M y 0.2 M, se había visto anteriormente en el trabajo de Imran et. al (2019) donde el desplazamiento químico para el CH₃ y CH₂ a una menor concentración se ve como una señal y conforme la concentración de ligante aumenta, la señal separa en dos picos, los cuales, se fueron desplazando. Igualmente, otros han descrito que el desplazamiento químico del CH₃ y CH₂ se modifica conforme se aumenta la concentración de ligante en el proceso de intercambio ^{37,63}.

Las titulaciones con el ligante a concentraciones 0.1 M, 0.2 M, 0.5 M indicaron que el DDDMB desplaza a los ligantes nativos para unirse en su lugar en la superficie de la nanopartícula. Sin embargo, para poder dilucidar mejor este cambio, fue necesario realizar una titulación a una concentración menor, por lo que se intentó una titulación con disoluciones mucho menos concentradas que las utilizadas anteriormente (figura 14).



*Figura 14. a) Espectro de RMN luego de agregar DDDMB 0.01 M y desplazar el oleato de la superficie de los NC de CsPbBr*₃

Para realizar la titulación, primero se hicieron adiciones de una solución 0.001 M. En este caso, no se observó la aparición de ninguna señal correspondiente el DDDMB. En cuanto a la señal correspondiente al alquenilo del oleato, se observó un muy ligero decremento de la cantidad de ligando unido (figura 15 a) en las adiciones 1 a 4.

Posteriormente, se realizaron adiciones con una solución 0.01 M, y nuevamente no se observó ninguna señal correspondiente al DDDMB. Sin embargo, con las adiciones 5 a 8, a esta concentración, la señal que se identificó como de ligante libre disminuyo casi en su totalidad (figura 15 a).

Luego, se utilizó una solución con concentración 0.02 M, con la segunda de las adiciones, parece indicar que todo el ligante unido queda desplazado (figura 15 b). Mientras que se identificaron las señales características 1 y 2 primero como una señal en 2.69 ppm, 2.76 y 2.90, para luego ver las dos señales características separadas (figura 15 d). Al igual que anteriormente, vimos que se desplazan conforme la concentración aumenta.

También se hicieron adiciones de una solución 0.1 M para seguir viendo el desplazamiento del DDDMB mientras que no ya no se observa cambio en la señales de oleato (figura 15 c).



Figura 15. a,b,c) Cambios en la señal de oleato conforme la concentración del ligante agregado aumenta. d) cambio en la señal de DDDMB

Es importante notar que estos experimentos muestran, el desplazamiento químico del CH₃ (1) y CH₂ (2) cambia al aumentar la concentración de DDDMB,

mientras que otros grupos de la cadena lateral no se ven afectados de la misma manera, ya que no interactúan con la superficie de la nanopartícula.

Inram et al. señalaron que la posición de los picos (1) y (2) de DDDMB dependen de la concentración incluso en ausencia de NC y observaron una migración continua hacia valores más bajos, acompañada de un ensanchamiento de los picos a medida que aumenta la concentración de DDDMB, lo cual es similar a lo que nosotros observamos ³⁷. Por lo tanto, la forma de los picos (1 y 2) podría considerarse un indicador poco fiable del intercambia de ligandos, ya que dependen de la concentración final de la solución. Sin embargo, en este caso un indicador de la interacción es la observación de que la señal del nativo unido cambia para solo verse como la señal de ligando libre. Adicionalmente los estudios de PL que se explican posteriormente nos pueden dar un indicio de que estamos teniendo la interacción con la superficie.

La gráfica de δ_{CH3} frente a [DDDMB] para las diferentes titulaciones (Figura 16) representa la unión del ligante a la superficie de los NC de CsPbBr₃ a diferentes concentraciones. Esta curva proporciona un indicio de la unión del nuevo ligante a la superficie y sugiere que pese a que se utilizaron diferentes lotes de NC hay un comportamiento similar al momento del intercambio.



Figura 16. Gráfica de δ *CH*³ *vs* [*DDDMB*] *para para el intercambio de ligantes variando la concentración inicial del ligante (con diferentes concentraciones).*

6.4 FOTOLUMINISCENCIA (PL)

Para examinar la relación entre la superficie de los nanocristales y sus propiedades ópticas, llevamos a cabo titulaciones con las mismas concentraciones utilizadas en los estudios de RMN ¹H. Se registró el cambio de la intensidad de PL conforme se realizaba la adición del nuevo ligante (ver capítulo 10).

Durante la titulación con una solución DDDMB (0.1 M) se observó un aumento en la intensidad de la PL desde la primera adición del ligante, alcanzando un máximo en el segundo punto después de la adición de 10 μ L (Figura 17 a). Posteriormente, la intensidad de PL comenzó a disminuir. Inicialmente el cambio solo se ve reflejado en la intensidad, pero a medida que se agregaba el nuevo ligante, se observó un ligero ensanchamiento de los picos y, eventualmente, su separación en dos (Figura 17 b).

Los resultados parecen indicar que el máximo de la fotoluminiscencia se alcanza a concentraciones bajas de ligante (Figura 17 b). Por lo tanto, es necesario realizar más mediciones a bajas concentraciones de ligante con el fin de obtener más puntos de la curva y un mejor entendimiento de como el nuevo ligando afecta a la intensidad de fotoluminiscencia.



Figura 17. Intensidad de PL bajo excitación a 370 nm de CsPbBbr₃ luego de intercambio de ligantes con a) DDDMB (0 a 40 μ L) b) (45 a 75 μ L)

Para comprobar que el aumento en la intensidad no estuviera influenciado por el propio ligante, se llevó a cabo la medición de fotoluminiscencia exclusivamente para el DDDMB, la cual revelo que esta molécula no muestra ninguna emisión en la región medida (figura 18 a). Esto sugiere que el aumento en la intensidad de PL está directamente relacionado con la interacción entre las nanopartículas y el nuevo ligante DDDMB.



Figura 18. a) Intensidad de PL (excitando a 370 nm) del DDDMB, los nanocristales antes de agregar el nuevo ligante y luego de agregar 5 μ L de DDDMB b) Gráfica de intensidad de PL vs concentración de DDDMB agregado.

Al igual que con los experimentos de RMN ¹H (figura 17 b) se realizaron titulaciones con las concentraciones de 0.2 M y 0.5 M se vio un comportamiento similar (ver apéndice 4). En ambos casos, la intensidad aumenta al agregar el nuevo ligante hasta alcanzar un máximo, para luego comenzar a disminuir.

En el caso de las titulaciones con la solución de 0.1 M, se observa la separación en dos picos, que no es evidente en los experimentos con las otras concentraciones utilizadas. Sin embargo, la forma de los picos también cambia. Al interactuar con el ligante la superficie de la nanopartícula puede sufrir modificaciones. El exceso de ligantes afecta la pasivación en las nanopartículas lo que hace que la fotoluminiscencia disminuya. Sin embargo, el exceso podría también estar fragmentando el material a nanopartículas de menor tamaño lo que lleva a observar esa separación de picos. Asimismo, podría tratarse de agregados que alteren los estados excitados y de lugar a la generación de múltiples picos en el espectro de fotoluminiscencia ⁶⁴.

Sin embargo, sería necesario realizar análisis adicionales como microscopia electrónica para confirmar si estos cambios están asociados con fragmentación, agregación u otros procesos que afectan la estructura de los nanocristales.

Durante las mediciones iniciales de PL, la forma del espectro sugirió la posible presencia de diferentes procesos de recombinación radiativa en las nanopartículas. Para obtener más información al respecto, realizamos un ajuste de Voigt para corroborar la presencia de dos picos en el espectro de PL. Este ajuste también nos permitió observar cómo cambiaban los picos conforme aumentaba la concentración del nuevo ligante (ver apéndice 6). Los resultados del ajuste sugieren la posibilidad de que el nuevo ligante interactúe con dos tipos de sitios en la superfície de los nanocristales. Pese a que nos nanocristales son poli dispersos descartamos que la aparición tenga que ver con diferencias de tamaño en las nanopartículas inicialmente, dado que previo a la adición de DDDMB solo se observa un proceso de decaimiento radiativo.

Al igual que en los estudios de RMN ¹H, se realizaron mediciones de fotoluminiscencia a bajas concentraciones para confirmar la manera en que se intercambia el ligando. Se utilizaron disoluciones a concentraciones 0.005 M, 0.05 M y 0.1 M de DDDMB.

En la figura 19, se ve como al hacer adiciones de la solución de 0.005, no se ve un cambio en la intensidad del PL (adiciones 1 y 2), luego al iniciar con las adiciones de la solución 0.05 M se ve un aumento en la intensidad de PL hasta llegar al punto máximo con una concentración de ligante de 0.34 mM, (adición 6). Posteriormente comenzó una disminución sistemática de la intensidad del PL (figura 20).



Figura 19. Intensidad de PL de CsPbBbr₃ excitados a 370 nm luego de intercambio de ligantes con DDDMB (0 a 0.50 mM).



Figura 20. Intensidad de PL de CsPbBbr₃ excitados a 370 nm luego de intercambio de ligantes con DDDMB a concentraciones de a) 0.67 a 1.47 mM y b) (1.62 a 3.18 mM).

Estudios previos utilizando el bromuro de didodecildimetilamonio (DDDMB) para estabilizar los nanocristales de perovskita de haluro, coinciden con los resultados obtenidos. En la literatura al sustituir los ligantes nativos por el DDDMB, se ha observado un aumento en el PLQY de los nanocristales, junto con una reducción de los tiempos de vida media del PL y una mejora en la estabilidad, lo que indica que este ligante ayuda a eliminar defectos superficiales en los nanocristales. Además se dice que que la adición de este nuevo ligando no afecta la monodispersidad y tamaño de los NC³⁷.

Al comparar los resultados con los obtenidos por RMN ¹H y PL a bajas concentraciones, podemos notar una correlación directa entre ambos (figura 21). Existe una región donde inicialmente no observamos señales correspondientes al DDDMB, pero se pueden apreciar algunos cambios en la señal del oleato. Esta misma región es donde observamos el aumento en la fotoluminiscencia. La concentración de ligante agregado, donde ubicamos el punto máximo en la intensidad de PL se ubica antes de la concentración en la cual en RMN ¹H comienzan a aparecer las señales del nuevo ligante.

Estas observaciones parecen indicar que el DDDMB se une a la superficie pasivando defectos antes de que comience el desprendimiento los ligandos de la superficie, posiblemente mediante un intercambio de ligandos. Mientras que la disminución en la intensidad de PL comienza luego de que la mayoría de los ligantes nativos han sido desplazados. Esto podría deberse a la degradación de la superficie de las nanopartículas o la creación de vías de recombinación no radiativas.



Figura 21. Curva de cambios en la intensidad de PL comparados con los cambios que se observan el RMN ¹*H*

7 CONTEO DE FOTONES ÚNICOS CORRELACIONADO EN EL TIEMPO (TSCPC)

El decaimiento se ajusta a una función biexponencial lo que puede sugerir la existencia de múltiples procesos de recombinación (ver apéndice 13). En los nanocristales previo a agregar el ligante se veía que uno de los procesos abarca inicialmente 65%, pero luego de agregar el DDDMB cambia a abarcar un 95% (figura 22). Esto aunado a lo observado en el PL puede indicar una reducción en procesos no radiativos. Posteriormente comienza a disminuir de nuevo lo que es consistente con la disminución en la intensidad del PL.



Figura 22. Decaimiento de la PL a 520 nm al agregar DDDMB 0.5 M a las NC de CsPbBr₃ (la longitud de onda de excitación fue de 370 nm)

Tabla 2. Contribuciones al decaimiento de vida de los NC luego de agregar DDDMB

Muestra	0 DDDMB	5 µL	10 µL	15 µL	20 µL
T1 (ns)	7.6271	3.7434	5.6142	5.5594	4.6284
% Rel	35	5.44	24.70	39.07	45.98
T2 (ns)	18.3885	23.6844	20.0193	19.6956	20.0920
% Rel	65	94.56	75.30	60.93	54.02
X^2	1.1397	1.3041	1.1482	1.0400	1.020

8 MODELO TEÓRICO

Se ha reportado previamente que el DDDMB tiene una fuerte afinidad por el sitio del Cs^{+24} . Al agregar el nuevo ligante, se espera que el bromuro y el didodecildimetilamonio desplace a los ligandos nativos, en este caso el oleato y dodecilamonio (figura 23). Se ha dicho que el DDDMB ocupa el lugar del cesio cubierto por oleato, este esquema de reacción concuerda con los informes que indican que el NC está compuesto de $[CsPbBr_3](PbBr_2){AX'}$, donde $[CsPbBr_3]$ representa un núcleo interno estequiométrico rodeado por una monocapa de PbBr₂ y una capa externa combinada de cationes y aniones ocupados por Cs y Br⁶³.



Figura 23. Esquema de intercambio de ligando utilizando DDDMB

Tomando en cuenta los resultados obtenidos mediante resonancia magnética nuclear y fotoluminiscencia, definimos que existen dos sitios de unión en la superficie de la nanopartícula con los cuales interactúa el nuevo ligante. Estos se definen como sitios 1 y sitios 2 y son arbitrarios, aunque podríamos pensar que se trata de sitios ocupados por ligantes nativos y defectos en la superficie de la nanoparticula.

Las isotermas construidas a partir de δ_{obs} vs [DDDMB] (ver Figura 16) se ajustan a una función de Langmuir (ver apéndice 5) considerando la existencia dos sitios de unión a la

superficie de la nanopartícula. En el modelo de Langmuir tenemos que la fracción de sitios ocupados están definidos con la ecuación:

$$\theta_n = \frac{K_n \cdot M_n \cdot L}{1 + K_n \cdot L}$$
 donde $n = 1,2$ (1)

- Donde Θ_n (n =1, 2) son las fracciones de sitios ocupados en la superficie de la nanopartícula.
- Donde K_n (n = 1, 2) se refieren a las constantes de unión del ligante libre a la superficie de las nanopartículas.
- M_n (n =1, 2) son la concentración de sitios de unión en la superficie de las nanopartículas.
- L es la concentración de ligante libre.

La ecuación de Langmuir muestra como la fracción de sitios de unión depende de la concentración de ligante en la solución y de la constante de afinidad del ligante por la superficie⁶⁵.

Dado que experimentalmente solo conocemos el valor de la concentración de ligante agregado C_0 . Derivado del modelo de Langmuir obtenemos una ecuación cubica de donde obtenemos el valor de ligante libre (L) que necesitamos para el ajuste (ecuación 2).

•
$$K_1K_2L^3 + L^2(K_1 + K_2 - K_1K_2C0) + L(K_1n_1 + K_2n_2 + 1 - K_1C0 - K_2C0) - L$$
 (2)

En el espectro de RMN ¹H aparece el conjunto picos de los ligantes en la superficie QD y cuando agregamos el DDDMB contiene un conjunto de picos que se desplazan al unirse, siendo los más notorios los protones del CH₃ (1) y CH₂ (2), estas señales corresponden al ligando en estado unido y libre, sin embargo, no es posible distinguir a ambos, puesto que la tasa de intercambio entre ligando unido y libre es más rápida que la diferencia en Hertz, entre los desplazamientos de ligante libre y unido (intercambio rápido). Considerando que se produce un equilibrio un intercambio rápido en la superficie de los

nanocristales, el desplazamiento observado (δ_{obs}) sería el promedio de las poblaciones relativas de ligando unido y libre (ecuación 3).

$$\delta obs = \frac{\theta_1 \cdot M_1}{CO} \delta_1 + \frac{\theta_2 M_2}{CO} \delta_2 + \frac{[DDDMB]_F}{CO} \delta_F$$
(3)

- Donde δ₁, δ₂, δ_F, son el desplazamiento químico del ligante unido al sitio 1, sitio
 2 y ligante libre respectivamente.
- C₀ es la concentración inicial del ligante o la concentración de ligante agregado y DDDMB_F para el ligante libre.

La ecuación 3 es la que se ajusta a la curva de δ_{obs} vs [DDDMB] y que solo podemos obtener mediante un modelo teórico. El ajuste de Langmuir fue adecuado para poder ajustar los resultados de RMN ¹H; sin embargo, la dependencia observada del PL al DDDMB requiere un modelo que incluya una isoterma de unión y una función que describa la respuesta de PL a los ligandos cuando están unidos a la superficie.

Por lo tanto, se necesita un nuevo modelo que pueda representar la influencia de la adsorción en dos sitios de superficie diferentes y cómo afecta a los procesos de recombinación en la nanopartícula.

En nuestro modelo propuesto, consideramos que inicialmente, la intensidad de la fotoluminiscencia está determinada por los procesos de recombinación radiativos y no radiativos inherentes a la nanopartícula. Al agregar el nuevo ligante, la intensidad de la fotoluminiscencia se verá influenciada por los procesos radiativos y no radiativos generados por la interacción del ligante en los sitios 1 y 2, que a su vez estarán relacionados con la fracción de sitios ocupados. De esta manera, tomamos en cuenta todos los procesos relevantes que podrían contribuir a los cambios en la intensidad de PL.

Tomando en cuenta lo anterior se propone que el cambio en la fotolumiscencia (PL) está dado por Φ_{PL} que representa el cambio en la intensidad de fotoluminiscencia conforme al llenado de sitios en la superficie de la nanopartícula (ecuación 4).

$$\Phi_{PL} = \frac{A \cdot k_r}{k_r + k_{res} + (1 - \theta_1) \cdot k_1 + \theta_2 \cdot k_2}$$
(4)

- Donde A es una constante que refleja el aumento de PL
- k_r y k_{res} términos relacionados con las tazas de recombinación nativas en los QD de CsPbBr_{3.}
- k₁ y k₂ representa, términos relacionados las tazas recombinación de los procesos que se van a ver afectados por las fracciones de sitios ocupadas por el nuevo ligante.
- Θ₁ y Θ₂ son las fracciones de sitios ocupados en la superficie obtenidos del modelo de Langmuir.

Con el uso de ambos modelos obtenemos el ajuste para la isoterma de Langmuir para RMN ¹H, tomando de base los datos de la titulación con concentraciones 0.001 M a 0.1 M (Figura 24). Este modelo, nos proporciona un valor para las constante de unión a los dos sitios en la superficie, una concentración de sitios disponibles y un valor de desplazamiento para el ligante unido (Tabla 3).



Figura 24. Curva ajustada δobservado vs C0

Tabla 3. Resultados del ajuste con el modelo de Langmuir. Constantes de unión para los sitios 1 y 2, concentración de sitios disponibles y desplazamiento químico del CH₃ unido a los dos sitios.

	$K(M^{-1})$	M (mol/L)	δb (ppm)	δf (ppm)
Sitio 1	17913.4140	0.000898	2.275	3.66
Sitio 2	879.160	0.004487	3.999	

Se obtuvo un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9962 para este ajuste que nos indica un buen ajuste y una fuerte correlación entre nuestros datos experimentales y los optimizados por el modelo propuesto.

Del ajuste para los resultados de PL a bajas concentraciones, combinado con la ecuación de Langmuir, obtenemos valores para constantes de unión, concentración de sitios disponibles y valores para términos relacionados con los procesos de recombinación antes y después de las titulaciones (Figura 25).



Figura 25. Ajuste de datos experimentales PL vs C0

 Tabla 4. Resultados del ajuste con el modelo de Langmuir con resultados de PL. Constantes de unión para los sitios 1 y 2, concentración de sitios disponibles.

	$K(M^{-1})$	M (mol/L)
Sitio 1	261482.360	0.000280
Sitio 2	10.000	0.0425

 Tabla 5. Resultados del ajuste de Langmuir y PL. Contribución de los diferentes procesos de recombinación al interactuar con el DDDMB.

kr	kres	ka	kb	А
476.926	10.000	50194.598	379723.5011	346440575.748

Para este modelo se obtuvo coeficiente de determinación (R^2) de 0.9573 lo que nos indica que existe una correlación fuerte entre los datos experimentales y los optimizados por el modelo propuesto.

Con el modelo se pretende detallar los distintos procesos de recombinación dependiendo de la concentración de ligante agregada. Inicialmente solo tenemos los procesos nativos de la nanopartícula. Al adicionar el ligante, a bajas concentraciones, tenemos el aumento en los procesos radiativos y eliminamos los no radiativos lo que se traduce en el aumento en la intensidad del PL, pero al movernos a un exceso de ligante se observa la disminución de la PL, lo que podría ser un indicativo de la generación de nuevos defectos debido al exceso de ligantes y por lo tanto de nuevas vías de recombinación no radiativa.

Para la aplicación de los modelos es esencial comenzar con la concentración agregada de ligante para obtener la cantidad necesaria de ligante libre, lo que permite ajustar las isotermas de manera precisa. Esta medida garantiza que las concentraciones sean comparables entre las mediciones de RMN ¹H y PL, facilitando una correlación efectiva entre ambas técnicas. Para lograr esta comparabilidad, calculamos las concentraciones molares de los ligantes en función del volumen total del sistema, permitiendo su expresión en mol/L (molaridad) y su comparación directa.

Seleccionamos un modelo de Langmuir, comúnmente utilizado para modelar el intercambio de ligandos en la superficie de la nanopartícula debido a su capacidad para describir la adsorción de moléculas en sitios específicos. Anteriormente, se ha empleado la ecuación de Langmuir para modelar cambios en la intensidad de PL en nanocristales de CdSe con diferentes ligantes orgánicos.⁶⁶.

Otros métodos para obtener constantes de unión de ligantes incluyen el estudio realizado por Stelmakh et al. En su investigación, utilizando cálculos teóricos y estudios de RMN 1H cuantitativos, estimaron la cobertura de la superficie de nanopartículas con un ligando específico. Otro estudio realizó un intercambio cuantitativo de ligantes en nanocristales de CsPbBr3 cubiertos por AO/OAm con DDDMB, observando la transformación hacia CsPb2Br5 2D en condiciones de exceso de nuevo ligante. Utilizaron técnicas como espectroscopia de absorción, RMN en solución y calorimetría de titulación

isotérmica (TIC) para analizar la superficie y resolver equilibrios simultáneos para el intercambio de ligandos ⁶³.

Aunque estudios anteriores de intercambio de ligandos no habían investigado paso a paso la unión del nuevo ligante conforme a una concentración agregada, este trabajo aborda esta cuestión. Además, no se había establecido una correlación entre la superficie y las propiedades ópticas, como se intenta en este trabajo.

8.1 RESUMEN DE LOS RESULTADOS

La comprensión de los procesos de intercambio de ligantes en los NC de CsPbBr₃ es esencial para modular sus propiedades. Anteriormente se han realizado algunos estudios que han ayudado a dilucidar estos procesos. En este estudio, empleamos el Bromuro de didodecildimetilamonio (DDDMB). Para poder entender mejor la correlación entre cómo afecta la adición de un nuevo ligante a la superficie, se propuso un modelo de Langmuir con dos sitios para ajustar las isotermas de absorción en la superficie, lo cual reveló importantes conclusiones.

En RMN ¹H, a bajas concentraciones se demostró que los sitios 1 a los que podríamos llamar defectos superficiales quedan prácticamente cubiertos (con un recubrimiento >99%), para posteriormente comenzar a desplazar los ligantes nativos unidos a la superficie.

Esto se constató en la señal del oleato, puesto que luego de que se introdujera el ligante nuevo solo se muestra la señal de ligante unido va disminuyendo sin que aparezcan señales del nuevo ligante. Posteriormente cuando la señal de ligante unido desaparece comienzan a verse señales del DDDMB.

Si relacionamos esta observaciones con lo obtenido de nuestro modelo la constante K_1 obtenida para el sitio 1 resulto significativamente más grande que la K_2 , indicando una afinidad mayor por el sitio 1.

Simultáneamente, en la fotoluminiscencia se observó un aumento inicial de la intensidad en la región de concentración de ligante agregado donde aún se observaba ligante unido a la superficie, seguido de la disminución después de alcanzar un punto máximo. Esta tendencia se relaciona con la saturación de los sitios 1, respaldando la existencia de una correlación entre el intercambio de ligantes y las propiedades ópticas.

Con la obtención de las constantes K_1 y K_2 podemos obtener la cantidad de sitios disponibles dependiendo de la concentración de ligante, en este caso DDDMB. Por su parte, el modelo de PL nos permite observar el impacto del intercambio de ligantes de las vías radiativas y no radiativas nativas de los NC de CsPbBr₃, así como las nuevas contribuciones introducidas por el ligante DDDMB. De esta manera, al introducir el nuevo ligante, el modelo reconoce la aparición de nuevas contribuciones a procesos radiativos y no radiativos. Estas contribuciones pueden surgir tanto de la interacción del DDDMB con la superficie como con posibles modificaciones a la estructura electrónica del sistema. La saturación de los sitios afectará directamente estos nuevos procesos radiativos y no radiativos. En este caso inicialmente al llenarse los sitios 1 se espera un aumento en las vías radiativas, pero al agregar un exceso podría indicar un aumento en las vías no radiativas. Esto se corrobora con los resultados de TCSPC. Por lo tanto, la cantidad de DDDMB se convierte en un factor clave, ya que esto determina el grado de llenado de sitios y esto a su vez a la fotoluminiscencia de los NC.

9 CONCLUSIONES

En este estudio, hemos establecido la existencia de una correlación directa entre las modificaciones en la superficie de las nanopartículas de CsPbBr₃ y sus propiedades ópticas.

La gráfica de PL en función de la cantidad de ligante DDDMB agregado, junto con los resultados de RMN 1H, revela que el aumento en la intensidad de PL no depende del desplazamiento completo del ligante nativo. A bajas concentraciones del nuevo ligante, se produce un aumento en la intensidad de PL mientras el ligante nativo es desplazado lentamente. Una vez que todo el ligante nativo ha sido desplazado, la intensidad de PL comienza a disminuir. Con esto, podemos establecer un rango de concentraciones que puede ayudar a detallar mejor los cambios en la superfície y guiarnos en futuros estudios.

La implementación exitosa de un modelo que incorpora tanto una isoterma de intercambio como las contribuciones de procesos radiativos y no radiativos ha demostrado ser esencial para comprender la variación en la intensidad de la fotoluminiscencia al introducir un nuevo ligante, en este caso, bromuro de didodecildimetilamonio (DDDMB) y nos ha permitido estimar las constantes de asociación de DDDMB con NC de CsPbBr₃. Además, hemos obtenido un primer modelo que nos permite observar la correlación entre la química de superfície y la intensidad de la fotoluminiscencia.

Estos hallazgos no solo son fundamentales para la compresión detallada de las interacciones en superficie de las nanopartículas, si no que abren la puerta a aplicaciones prácticas de modulación precisa de las propiedades ópticas de estos materiales. La capacidad de prever y controlar la intensidad del PL ofrece una herramienta valiosa para el diseño y la optimización de materiales con propiedades específicas.

Este estudio contribuye al entendimiento de los procesos de intercambio de ligantes en nanomateriales. Además, proporciona una base y modelos matemáticos que ayuden a la comprensión y a desarrollar futuras investigaciones y aplicaciones en sistemas similares, tales como nanopartículas de otro tamaño, forma o composición (e.g APBX₃ donde A = MA, FA o Cs; y X = Cl, Br, I), o bien para muchos otros tipos de surfactantes orgánicos.

51

10 METODOLOGÍA

10.1 SÍNTESIS DE NANOCRISTALES DE CSPBBr3

Los nanocristales de perovskita CsPbBr₃ se sintetizaron con el método de inyección caliente (hot-injection), en este caso se utilizó la metodología reportada por Smock (2018). Brevemente, la metodología utilizada se resume a continuación:

• Primero se generó un precursor de Cs(oleato) mediante la adición de 101,8 mg (0,3124 mmol) de Cs₂CO₃, 5 ml de éter difenílico y 0,5 ml de ácido oleico a un matraz de 50 ml con tres bocas y secado al vacío a 60 °C durante 1,5 h. Luego, la solución se calentó a 120 °C en atmósfera de nitrógeno y se mantuvo a esa temperatura durante 30 min.

• Segundo, se generó el oleato de plomo agregando PbBr₂ (138 mg, 0,376 mmol) y 1 ml de ácido oleico a un matraz de 50 mL, Luego, se secó esta mezcla a 120 °C durante 1,5 h. Se añadió éter dietílico (7,5 ml) y 1 ml de dodecilamina en atmósfera de nitrógeno y se dejó equilibrar a 120 °C por 5 minutos. Luego, se elevó la temperatura de la solución a 140 °C y se dejó equilibrar durante 10 minutos adicionales.

• Finalmente, se calentó la solución de Cs(oleato) (primer paso) a 100 °C y se inyectó (0,8mL) rápidamente en la solución de plomo (paso dos); la reacción se dejó en agitación durante 10 s y luego el matraz se sumergió en un baño de hielo para detener la reacción.



Figura 26. Esquema de síntesis de nanocristales de CsPbBr3

10.2 LAVADO DE NANOCRISTALES

El lavado de los nanocristales de perovskita es de vital importancia para su procesamiento y aplicación. Es imprescindible aislar el producto del crudo de reacción para eliminar restos de materia prima, ligante que no se adhiere a las nanopartículas, así como el disolvente residual.

La purificación de los nanocristales (NC) de perovskita se basa en centrifugación a alta velocidad de mezclas crudas para recolectar el producto y evitar su degradación, además de precipitación y redispersión. Para realizar estudios de espectroscopia de RMN, donde la unión del ligando puede ser muy sensible al ligando libre, se ha observado que se requieren nanocristales que se hayan precipitado al menos dos veces durante el proceso de purificación ³¹. Entonces, para evitar la desorción del ligante y degradación del material, se debe buscar un conjunto de condiciones como el tiempo y velocidad de centrifugación, así como la relación del solvente y el un solvente para precipitar los NC.

Posterior a la purificación el almacenamiento de los nanocristales también es importante, pues la mayoría de los NC de perovskita son sensibles a la luz, el oxígeno y la humedad. Generalmente, se recomienda guardarlos como dispersiones concentradas, pues cuando se encuentran almacenados como polvo seco son más susceptibles a la degradación. En su mayoría, se utilizan solventes no polares como hexano y tolueno para redispersar los NC y, de ser necesario se sellan en atmósfera inerte³¹.

Derivado de lo anterior, se tomó como referencia Smock (2018) para el lavado de los nanocristales, no obstante, se realizaron algunas modificaciones para obtener mejores resultados. De manera general se siguieron los siguientes pasos:

1) La solución de reacción se transfiere a un tubo de centrífuga y se centrifuga a 6000 rpm durante 5 min.

 Se descarta la parte liquida posterior a la centrifugación y se añaden 5 mL de hexano puro al sólido que queda en el fondo del tubo de centrifuga. Posteriormente se deja sonicar durante 5 min y se centrifuga a 6000 rpm durante 5 min.

53

3) Se añade el líquido verde que queda del paso anterior a un tubo de centrífuga nuevo y se descarta el precipitado sólido que queda en el fondo del tubo. Se añaden 5 mL de acetato de metilo al líquido verde que se encuentra en el nuevo tubo y luego se centrifuga durante 5 min a 6000 rpm.

 Se descarta la parte liquida que queda del paso anterior y se añaden 5 mL de hexano al sólido y se deja sonicar durante 5 min.

5) La solución resultante se seca de ser necesario, para eliminar el disolvente para posteriormente realizar mediciones de RMN ¹H o se usa directamente para mediciones ópticas (UV-Vis y PL).

Durante el lavado, se observó que un tiempo de sonicación más largo promovía la desorción de ligante de la superficie, al igual que la realización de más ciclos de lavado.

Adicionalmente, se intentó realizar el lavado utilizando tolueno seco en lugar de hexano, lo que también demostró ser efectivo para el lavado. Es importante mencionar que ambos deben ser lo más puros posible, y en el caso del tolueno estar libre de agua, ya que de lo contrario también se promueve la desorción de ligante. En los casos donde no se utilizó hexano totalmente puro aparecieron señales adicionales en los espectros de RMN ¹H que hicieron más difícil su análisis.

Para precipitar los nanocristales, se intentó el uso de isopropanol en lugar de acetato de metilo, no obstante, el RMN ¹H mostró en su mayoría ligante libre.



Figura 27. Proceso de purificación de nanocristales de CsPbBr3

10.3 INTERCAMBIO DE LIGANTE

Para conocer como el intercambio de ligante modifica las propiedades de los NC de CsPbBr₃ se seleccionó el Bromuro de didodecildimetilamonio (DDDMB) un compuesto conocido por unirse a la superficie de las nanopartículas y mejorar su estabilidad y propiedades ópticas.

El intercambio se realizó con una disolución de DDDMB, en tolueno anhidro o tolueno d8, dependiendo de lo requerido, a concentraciones 0.1 M, 0.2 M y 0.5 M.

Para preparar las nanopartículas para RMN ¹H y medición de PL se tomó 1 mL de la dispersión de NC limpias y se evaporó para posteriormente redispersar con 0.6 mL de tolueno d8 para resonancia y en 3 mL de tolueno para las mediciones de PL.

Para los estudios de resonancia se agregó DDDMB al tubo de resonancia con los nanocristales muestras en adiciones consecutivas de 2 μ L la solución 0.2 M y 5 μ L para 0.1 M y 0.5 M hasta agregar un total de 10 μ L, 30 μ L y 50 μ L respectivamente. Luego de cada adición se agito para promover la mezcla.

Para las mediciones de RMN ¹H a bajas concentraciones se realizó el mismo procedimiento que con las otras disoluciones, sin embargo, las adiciones no fueron constantes de 5 μ L, en algunos casos se agregaron 10 μ L de las soluciones preparadas a concentración 0.001 M, 0.01 M, 0.02 M y 0.1 M.

De manera semejante, para la fotoluminscencia se midió el cambio en la intensidad al hacer adiciones consecutivas de 5 μ L de las disoluciones de DDDMB con concentraciones 0.1 M, 0.2 M, 0.5 M hasta llegar a 75 μ L totales para los tres casos. Luego de cada adición se agito para promover la mezcla. Al igual que los anteriores para la titulación con soluciones de 0.005 M, 0.05 M y 0.1 M se agregaron 5 μ L para luego agitar y medir la intensidad de PL.

Las señales obtenidas de RMN ¹H y PL se ajustaron a un modelo de isoterma de Langmuir (ver apéndice 5) utilizando sitios de unión implementando un código de Python personalizado (ver apéndice 6).

10.4 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGENO (RMN ¹H)

Para las mediciones de RMN ¹H, las muestras se prepararon como se mencionó anteriormente en todos los casos.

Las mediciones se realizaron en un equipo Eclipse 300 MHz marca Jeol, utilizando 32 scans y un tiempo de relajación de 5 s.

10.5 MEDICIÓN DE ESPECTROS DE EMISIÓN DE FOTOLUMINISCENCIA (PL) Y TCSPC

Los espectros de 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. Para las mediciones en estado estacionario se utilizó una λ de excitación de 370 nm, con una ventana espectral de 400 a 700 nm. En todos los análisis se fijó un ancho de banda para las ventanas de excitación y emisión de 1 nm, un paso de 1 nm y un tiempo de 0.1 s por paso. Por su parte, la mediciones de fotoluminiscencia resuelta en el tiempo (TCSPC) se realizaron en el mismo equipo (Edinburgh FS5) utilizando como fuente de excitación un láser pulsado de 350 nm.

Las muestras para todas las mediciones se prepararon como se mencionó anteriormente en el apartado de intercambio de ligantes.

10.6 MEDICIÓN DE ESPECTROS DE ABSORCIÓN (UV-VIS)

Inicialmente 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. Se utilizo un intervalo de medición de 300 a 600 nm, 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. Los espectros de absorción se calcularon con una herramienta del software Fluoracle de Edinburgh Instruments. La muestra se preparó tomando 10 μ L de la suspensión de NC, disolviéndolas en 3 mL de tolueno y colocando esta solución en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

10.7 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Las muestras se prepararon agregando 5 μ L de una solución de NC y depositando sobre rejillas de cobre de 300 mesh para TEM, recubiertas previamente con Fonmvar y carbono, de la marca Agar Scientific. Las micrografías de TEM se obtuvieron en un microscopio de transmisión JEOL ARM-200Foperando a 200 kV.

11 APÉNDICES

11.1 APÉNDICE 1. ESPECTRO DE RMN ¹H DE LOS NC CON SUS LIGANTES NATIVOS Y ESPECTRO DE ÁCIDO OLEICO Y DODECILAMINA





11.2 APÉNDICE 2. ESPECTROS DE RMN¹H DE LOS NC DESPUÉS DE AGREGAR

42

11.3 APÉNDICE 3. SEÑALES CARACTERÍSTICAS EN RMN¹H EN LA TITULACIÓN CON BROMURO DE DIDODECILDIMETILAOMINO (0.5 M y 0.2 M)



En la titulación con una disolución preparada a una concentración de 0.5 M, desde los primeros 5 μ L de ligando agregado se visualizó la desaparición de la señal de ligando unido para el oleato quedando solo una señal para ligante libre en 5.49 ppm y se observó la aparición de las señales para el CH₃ (1) Y CH₂ (2) en 3.55 ppm y 3.36 ppm (a). Conforme la concentración del ligante en el tubo de resonancia se volvió mayor los picos del CH₃ (1) y CH₂ (2) se fueron desplazando (b) mientras que la señal del oleato libre no se modificó (c).



Para la titulación utilizando una solución de ligante menos concentrada (0.2 M) de DDDMB. Al inicio apareció una señal única con un desplazamiento de 3.03 ppm y al agregar los siguientes 2 μ L se observó la señal correspondiente al CH₃ (1) con un desplazamiento de 3.53 ppm y la señal CH₂ (2) en 3.31 ppm. En el caso del oleato se desde que se añadió el nuevo ligante no este se vio desplazado en su totalidad quedando solo la señal del ligante libre con un desplazamiento de 5.43 ppm.












11.4 APÉNDICE 4 INTENSIDAD DE FOTOLUMINISCENCIA (PL) DE CSPBBBR₃ LUEGO DE INTERCAMBIO DE LIGANTES CON DDDMB (0 A 75 mL) A CONCENTRACIONES 0.2 M Y 0.5 M



Para la titulación con una solución de DDDMB 0.2 M, hubo un aumento en la intensidad del PL en este caso hasta el punto cuatro, es decir, al haber agregado 20 μ L del nuevo ligante y luego comenzó a decaer. Inicialmente los picos se desplazaron hacia el azul y conforme la concentración del nuevo ligante aumentaba se ve un ensanchamiento de los picos.



Para la titulación con una solución DDDMB (0.5 M) desde la primera adición del nuevo ligante se ve un aumento de la intensidad del PL llegando a un punto máximo en el quinto punto o al haber

agregado 25 μ L y posteriormente comienza a decaer la intensidad del PL. Adicional al aumento en la intensidad se ve un ligero corrimiento hacia el azul al inicio y conforme la concentración del nuevo ligante es mayor se observa un ensanchamiento de los picos.

11.5 APÉNDICE 5. ESPECTRO DE UV-VIS DE NC DE CSPBBR3

Es espectro de absorbancia UV-vis de los nanocristales de CsPbBr₃ se obtuvo utilizando una longitud de onda de excitación 370 nm y muestra una banda de absorción en 509 nm.



11.6 Apéndice 6. Modelo de isoterma de adsorción de Langmuir para dos sitios de unión

El modelo de adsorción de Langmuir es un modelo simple que captura la física clave de las interacciones moleculares en las interfases. Langmuir describió originalmente un gas en una interfaz sólida como si tuviera similitud de la fase gaseosa en una superficie líquida, donde las colisiones inelásticas conducen a un "retraso" o tiempo de residencia en el lugar de incidencia⁶⁷.

La ecuación de Langmuir es una relación matemática que se puede utilizar para describir la adsorción de una sustancia en una superficie sólida, como la adsorción de moléculas en una superficie porosa o la adsorción de gases en la superficie de un sólido ^{65,68}.

$$\theta = \frac{k \cdot P}{1 + k \cdot P}$$

- Θ Es la fracción de los sitios adsorción ocupados por las moléculas o átomos adsorbidos.
- k constante de Langmuir o constante de equilibrio de adsorción. Representa la afinidad de las moléculas por la superficie sólida y está relacionada con la energía de adsorción.
- P representa la presión del gas si estamos hablando de adsorción de gases o la concentración del líquido si es en solución.

Tomando como referencia el modelo de adsorción de Langmuir también se realizó un ajuste a los datos experimentales.

Se intentó el ajuste tomando en cuenta la existencia de dos sitios de unión entre el ligante y la nanopartícula, para lo cual se tomó como punto de partida de la ecuación de Langmuir original.

Tenemos una fracción de sitios de adsorción ocupados para el sitio 1 y el sitio 2.

$$\theta_1 = \frac{K_1 \cdot M_1 \cdot L}{1 + K_1 \cdot L}$$
$$\theta_2 = \frac{K_2 \cdot M_2 \cdot L}{1 + K_2 \cdot L}$$

• Donde Θ_1 y Θ_2 son las fracciones de sitios ocupados en la superficie de la nanopartícula.

- Donde K₁ y K₂ se refieren a las constantes de unión del ligante libre a la superficie de las nanopartículas.
- M₁ y M₂ son la concentración de sitios de unión en la superficie de las nanopartículas.
- L es la concentración de ligante libre.

Como se ha mencionado anteriormente los espectros de RMN ¹H de las suspensiones de QD-L contienen un conjunto de picos que se desplazan y se amplían al unirse, en lugar tener de un conjunto de picos correspondientes a los hidrógenos de ligandos unidos y ligandos libres, lo que nos lleva a que el desplazamiento químico se presente como un conjunto de picos que corresponde al promedio de los desplazamientos químicos para el ligante unido y libre.

Por lo tanto, modelamos el desplazamiento químico observado como un promedio de las poblaciones de ligantes libres y unidos a la superficie de la nanopartícula.

$$\delta obs = \frac{\theta_1 \cdot M_1}{CO} \delta_1 + \frac{\theta_2 M_2}{CO} \delta_2 + \frac{[L]_F}{CO} \delta_F$$

- Donde δ₁, δ₂, δ_F, son el desplazamiento químico del ligante unido al sitio 1, sitio 2 y ligante libre respectivamente.
- C0 es la concentración inicial del ligante o la concentración de ligante agregado.

Para el valor de las fracciones unidas, las constantes y el ligante libre utilizando la concentración inicial y el desplazamiento observado.

$$C0 = L + \theta_1 n_1 + \theta_2 n_2$$

$$C0 = L + \frac{K_1 n_1 L}{1 + K_1 L} + \frac{K_2 n_2 L}{1 + K_2 L}$$

Para resolver multiplicamos ambos lados por $(1 + K_1L)(1 + K_2L)$

$$CO(1 + K_1L)(1 + K_2L) = L(1 + K_1L)(1 + K_2L) + K_1n_1L + K_2n_2L$$

Se desarrolla para obtener un polinomio de grado 3

$$K_1 K_2 L^3 + L^2 (K_1 + K_2 - K_1 K_2 C0) + L (K_1 n_1 + K_2 n_2 + 1 - K_1 C0 - K_2 C0) - C$$

Se tomaron las raíces cúbicas positivas para obtener las fracciones de ligante unidas a partir del ligante libre y las constantes de asociación.

11.7 APÉNDICE 7. RESULTADOS DE PERFIL DE VOIGT PARA DECONVOLUCIÓN DE LOS PICOS EN FOTOLUMINISCENCIA

Para la determinación de área de picos superpuestos es necesario realizar un análisis de la línea espectral. El perfil de Voigt, una convolución de perfiles Gaussianos y Lorentzianos, encuentra aplicaciones en diversos campos espectroscópicos.

Luego de un análisis se determinó que el perfil de Voigt es más efectivo para la deconvolución de los picos de PL que un perfil un Gaussiano y Lorentziano.

Nota: se utilizaron unidades de energía inversa para la facilidad de obtención de los resultados.

El ajuste de Voigt se realizó mediante un código de Python propio y este nos dio los resultados de la función. Obtuvimos la amplitud del pico, la posición de los picos, y los anchos de las distribuciones gaussiana y de Lorentz.

11.8 AJUSTE DE VOIGT, PARA PL (TITULACIÓN CON DDDMB 0.2 M)





La amplitud del primer punto llega hasta un punto de inflexión en el sexto punto para después disminuir. Este comportamiento podría indicar que hay una mayor recombinación en los sitios correspondientes al pico 1, al saturarse el primer sitio con el nuevo ligante la amplitud comienza a disminuir.

En general al agregar el DDDMB observamos un corrimiento hacia el azul en los picos. Observamos un corrimiento en ambos picos siendo más marcado en el pico 1.

Cuando se ven cambios en la posición de los picos en el perfil de Voigt podría indicar cambios en los niveles de energía de los sitios de recombinación.



Sigma representa el ancho gaussiano en el perfil de Voigt, este parámetro puede reflejar variación en los niveles de recombinación. Los portadores de carga se recombinan en varios niveles debido a la presencia de trampas y defectos. La amplia distribución de energías se

traduce en un ancho gaussiano en el espectro de PL. También sucede por diferentes tamaños en la red cristalina.

La Gamma o ancho Lorentziano está asociado con la vida útil de los portadores de carga, un ancho más grande puede indicar tiempo de vida útil más corto.



11.9 AJUSTE DE VOIGT PARA PL (TITULACIÓN CON DDDMB 0.5 M)



Se observa la misma tendencia que con los datos 0.2 M, se hay un punto de inflexión en este caso en el punto 6 para el pico 1 y luego baja. También se ve un corrimiento en los centros de los picos, especialmente el primero.



Se observa una tendencia parecía a los resultados con 0.2 M





En el caso de estos datos se observó un comportamiento un poco diferente puesto que inicialmente fue difícil corroborar la existencia de los dos picos, sin embargo, al aumentar las concentración del nuevo ligante, se volvió evidente ya que, estos mismos se separaron. En este caso el pico 1 se satura muy rápidamente lo que genera aun aumento en la amplitud del segundo pico.

Se observa un poco de corrimiento especialmente en el pico 2 al final lo que corresponde a cuando se comienza a ver los dos picos separados.



El ancho gaussiano o sigma, refleja los cambios en los niveles de recombinación, aunque no se observa una tendencia clara.

La Gamma o ancho Lorentziano, asociado con la vida útil de los portadores de carga, un ancho más grande puede indicar tiempo de vida útil más corto, en nuestro caso se observa u aumento en el segundo pico.



La amplitud de ambos picos cambio conforme la concentración de DDDMB se hizo mayor, siendo el segundo pico el que más cambio. En ambos picos hay un corrimiento al inicio de los picos sin embargo no es clara la tendencia.



En el caso de la sigma y gamma no se observa información clara.

59

59



11.11.1 Ejemplo de a deconvolución de picos utilizando la función de Voigt para la titulación con DDDMB a bajas concentraciones



11.12 CÓDIGO DE PYTHON PARA OBTENER LOS PARÁMETROS DEL AJUSTE DE VOIGT

Importamos las librerías necesarias para realizar un ajuste

import numpy as np import matplotlib.pyplot as plt import scipy import pylab import pandas as pd from scipy.signal import savgol_filter from scipy.optimize import curve_fit import scipy.interpolate

Luego de cargar los datos se define la función de Voigt para dos picos

```
def fit_fluorescence(x,A1,A2,x1,x2,sigma1,sigma2,gamma1,gamma2,y0):
P1 = A1*scipy.special.voigt_profile(x-x1,sigma1,gamma1)
P2 = A2*scipy.special.voigt_profile(x-x2,sigma2,gamma2)
return (P1+P2+y0)
```

Luego agregamos los parámetros iniciales y los limites inferiores y superiores para ajustar nuestros espectros de PL

```
i A1=10**5
i A2=10**5
i x1=19.3
i x2=20.3
i sigma1=1
i sigma2=1
i gamma1=1
i gamma2=1
i y0=0.01
1 A1 = 0
1 A2 = 0
1 x1=i x1*0.7
1 x^2 = 19.3
1 \text{ sigma1} = 0
1 \text{ sigma} 2=0
1 \text{ gamma} 1 = 0
1 \text{ gamma2}=0
1_y0=0
```

```
u A1=10**7
u_A2=10**7
u x 1 = 20.1
u x2=i x2*1.3
u sigma1=5.
u_sigma2=5.
u_gamma1=5.
u gamma2=5.
u y0=10**3
init = [i_A1,i_A2,i_x1,i_x2,i_sigma1,i_sigma2,i_gamma1,i_gamma2,i_y0]
lower bounds = [1 A1, 1 A2, 1 x1, 1 x2, 1 sigma1, 1 sigma2, 1 gamma1, 1 gamma2, 1 y0]
upper_bounds = [u A1,u A2,u x1,u x2,u sigma1,u sigma2,u gamma1,u gamma2,u y0]
bnds=[lower bounds,upper bounds]
N sample = 16
popt_ = np.zeros((len(init),N_sample))
for aa in range(N sample):
  popt_[:,aa], pcov = curve_fit(fit_fluorescence, x, df[titles[aa+1]],p0=init,bounds=bnds)
  plt.plot(x,df[titles[aa+1]])
  plt.plot(x,fit_fluorescence(x,*popt_[:,aa]),'--')
plt.xlabel('10000/lambda')
plt.ylabel('Intensidad')
plt.legend(title= 'Peak deconvolution')
```

Luego obtenemos las gráficas que nos muestren la tendencia de los parámetros que nos da el perfil de Voigt

12 APÉNDICE 7

12.1 Código de Pyhton utilizado para el ajuste de los datos con el modelo de Langmuir

Para analizar los resultados utilizado el modelo de Langmuir propuesto se creó un código de Python.

Primero se declara la función que se utilizara para ajustar los datos y se resuelve la ecuación cubica y obtener el ligante libre (L)

def funcion_d(C0, K1, K2, M1, M2, delta_bound_1, delta_bound_2, delta_free=3.82):
 length = len(C0)
 delta = np.zeros(length)

for aa in range(length): cubic_roots = [] # Lista para almacenar las raíces cúbicas

Coeficientes de la ecuación cúbica en la forma estándar $(ax^3 + bx^2 + cx + d = 0)$ a = K1 * K2 b = K1 + K2 - (C0[aa] * K1 * K2) c = 1 + (K1 * M1) + (K2 * M2) - (K1 * C0[aa]) - (K2 * C0[aa]) d = -C0[aa]

Encuentra todas las soluciones reales o complejas roots = np.roots([a, b, c, d])

Filtra las raíces reales y positivas
real_positive_roots = [root for root in roots if root.imag == 0 and root.real >= 0]

Guarda las raíces reales y positivas en la variable real_positive_roots real_positive_roots = [root for root in roots if root.imag == 0 and root.real >= 0]

Convierte las raíces a un array de numpy real_positive_roots = np.array(real_positive_roots)

 $T1_{=} [K1 * root / (1 + (K1 * root)) \text{ for root in real_positive_roots}]$ $T2_{=} [K2 * root / (1 + (K2 * root)) \text{ for root in real_positive_roots}]$

 $T1_= np.array(T1_)$ $T2_= np.array(T2_)$

```
delta [aa] = delta free * (C0[aa] - np.sum(T1_)*M1 - np.sum(T2_)*M2) / C0[aa] + delta bound_1 * np.sum(T1_) * M1 / C0[aa] + delta bound_2 * np.sum(T2_) * M2 / C0[aa]
```

return delta_

Posteriormente se realizar el ajuste proponiendo parámetros a optimizar y utilizando los datos experimentales.

Datos experimentales: C0 (cantidad de ligante agregado) y δ observado C0_experimentales = np.array([0.00082,0.00163,0.00243,0.00322,0.004,0.00476,0.00551,0.00625,0.00697,0.00769]) delta experimentales = np.array([2.91, 3.52,3.61,3.65,3.68,3.69,3.7,3.71,3.71,3.71])

Valores iniciales para los parámetros

i_K1 = 600000 i_K2 = 1500 i_M1 = 0.0002 i_M2 = 0.005 i_delta_bound_1 = 2.91 i_delta_bound_2 = 3.52

1_bounds = [100, 100, 0.0001, 0.0001, 2.5, 2.5] u bounds = [10**6, 5000, 0.07, 0.07, 4.5, 4.5]

```
inits = [i_K1, i_K2, i_M1, i_M2, i_delta_bound_1, i_delta_bound_2]
bnds = [1_bounds, u_bounds]
```

```
# Ajuste de los datos experimentales a la ecuación del modelo
popt, pcov = curve_fit(funcion_d, C0_experimentales, delta_experimentales, p0=inits, bounds=bnds,
maxfev=5000)
```

```
# Parámetros óptimos
optimos_K1 = popt[0]
optimos_K2 = popt[1]
optimos_M1 = popt[2]
optimos_M2 = popt[3]
optimos_delta_bound_1 = popt[4]
optimos_delta_bound_2 = popt[5]
```

Calcula el desplazamiento químico ajustado utilizando los parámetros óptimos delta_ajustado = funcion_d(C0_experimentales, optimos_K1, optimos_K2, optimos_M1, optimos_M2, optimos_delta_bound_1, optimos_delta_bound_2) # Grafica los datos experimentales y la curva ajustada plt.scatter(C0_experimentales, delta_experimentales, label='Datos experimentales', color='blue') plt.plot(C0_experimentales, delta_ajustado, label='Curva ajustada', color='red') #plt.scatter(C0_experimentales, delta_ajustado, label='Curva ajustada', color='black') plt.xlabel('C0') plt.ylabel(' δ _observado') plt.legend() plt.title('Ajuste de δ observado vs C0') plt.grid(True) plt.show()

Imprime los valores óptimos de los parámetros print("K1 óptimo:", optimos_K1) print("K2 óptimo:", optimos_K2) print("M1 óptimo:", optimos_M1) print("M2 óptimo:", optimos_M2) print("Delta_bound óptimo 1:", optimos_delta_bound_1) print("Delta_bound óptimo 2:", optimos_delta_bound_2)

Se realiza lo mismo para justar los datos de PL, primero se declara la función del ajuste y se resuelve la ecuación cubica.

```
def PL(x, K1, K2, M1, M2, kr, kres, ka, kb, A):
length = len(x)
pl_ = np.zeros(length)
T1_ = np.zeros(length)
T2_ = np.zeros(length)
for aa in range(length):
    # Solving cubic equation to obtain real roots
    roots = np.roots([K1 * K2, K1 + K2 - (x[aa] * K1 * K2), 1 + (K1 * M1) + (K2 * M2) - (K1 * x[aa])
- (K2 * x[aa]), -x[aa]])
# Filtering real positive roots
real_positive_roots = [root for root in roots if np.isreal(root) and np.real(root) >= 0]
# Selecting the first root (you may need to adapt this based on your problem)
root = real_positive_roots[0]
```

Calculating T1 and T2 using the selected root T1_[aa] = K1 * root / (1 + (K1 * root)) T2 [aa] = K2 * root / (1 + (K2 * root))

 $pl_[aa] = A * kr / (kr + kres + (1 - T1_[aa]) * ka + T2_[aa] * kb)$

return pl_

Posteriormente se ingresan los valores experimentales y los parámetros del ajuste.

C0 = np.array([0, 1.66389E-4,3.32226E-4,4.97512E-4,6.62252E-4,8.26446E-4,9.90099E-4,0.00115,0.00132,0.00148,0.00164,0.0018,0.00196,0.00212,0.00228,0.00244]) pl_experimentales = np.array ([1.21E6,2.03E6,2.67E6,2.04E6,2.45E6,2.32E6,2.25E6,2.27E6,2.27E6,2.1E6,2.03E6,1.86E6,1.7E6,1.54 E6,1.45E6,1.33E6])

Definir los valores iniciales para el ajuste de PL

 $i_K1 = 600000$ $i_K2 = 1500$ $i_M1 = 0.0002$ $i_M2 = 0.005$ $i_kr = 15000$ $i_kres = 50$ $i_ka = 20000$ $i_kb = 100$ $i_A = 1e6$

```
#[K1, K2, M1, M2, kr, kres, ka, kb, A]

1_bounds_pl = [100, 1, 0.000, 0.000,10, 10, 0, 0, 1e5] # Límites inferiores

u_bounds_pl = [10**6, 50000, 0.07, 0.07, 10**5, 10**5, 10**5, 10**5, 5e7] # Límites superiores
```

inits $pl = [i_K1, i_K2, i_M1, i_M2, i_kr, i_kres, i_ka, i_kb, i_A]$ bnds $pl = [l_bounds_pl, u_bounds_pl]$

```
# Ajuste de los datos experimentales a la función PL
popt_pl, pcov_pl = curve_fit(PL, C0, pl_experimentales, p0=inits_pl, bounds=bnds_pl)
```

```
# Parámetros óptimos para la función PL
optimos_K1 = popt_pl[0]
optimos_K2 = popt_pl[1]
optimos_M1 = popt_pl[2]
optimos_M2 = popt_pl[3]
optimos_kr = popt_pl[4]
optimos_kres = popt_pl[5]
optimos_ka = popt_pl[6]
optimos_kb = popt_pl[7]
optimos_A = popt_pl[8]
```

Utiliza los valores de T1 y T2 del ajuste anterior en la función PL

pl_result = PL(C0, optimos_K1, optimos_K2, optimos_M1, optimos_M2, optimos_kr, optimos_kres, optimos_ka, optimos_kb, optimos_A)

```
# Grafica los resultados de PL junto con los datos experimentales y la curva ajustada
plt.scatter(C0, pl_experimentales, label='Datos experimentales', color='blue')
#plt.plot(C0, pl_experimentales, label='Curva ajustada PL', color='red')
plt.plot(C0, pl_result, label='Ajuste con PL', color='green')
#plt.scatter(C0, pl_result, label='Ajuste con PL', color='green')
plt.xlabel('C0')
plt.ylabel('PL')
plt.legend()
plt.title('Ajuste de datos experimentales PL')
plt.grid(True)
plt.show()
```

Imprime los valores óptimos de los parámetros para la función PL print("K1 óptimo:", optimos_K1) print("K2 óptimo:", optimos_K2) print("M1 óptimo:", optimos_M1) print("M2 óptimo:", optimos_M2) print("kr óptimo:", optimos_kr) print("kres óptimo:", optimos_kres) print("k1 óptimo:", optimos_ka) print("k2 óptimo:", optimos_kb) print("A óptimo:", optimos_A)

Para calcular la R²

Calcula el desplazamiento químico ajustado utilizando los parámetros óptimos delta_ajustado = funcion_d(C0_experimentales, optimos_K1, optimos_K2, optimos_M1, optimos_M2, optimos_delta_bound_1, optimos_delta_bound_2)

Calcula R^2
r2 = r2_score(delta_experimentales, delta_ajustado)

print("Coeficiente de determinación (R²):", r2)

13 APÉNDICE 8

13.1 Ajuste de los decaimientos de fotoluminiscencia.

Para el ajuste se utiliza un ajuste biexponencial que esta dado por la ecuación

$$I(t) = A + B_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + B_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)$$

Donde I(t) es la intensidad de fluorescencia como función del tiempo, $\tau_1 y \tau_1$ son los tiempos de vida media de fluorescencia de cada componente, y B₁ y B₂ son las fracciones de amplitud de cada componente.





14 REFERENCIAS

- Bayda, Samer, Adeel, Muhammad, Tuccinardi, Tiziano, Cordani, Marco, & Rizzolio, Flavio. (2020). The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules*, 25(1), 112. https://doi.org/10.3390/molecules25010112
- Kinnear, C., Moore, T. L., Rodriguez-Lorenzo, L., Rothen-Rutishauser, B., & Petri-Fink, A. (2017). Form Follows Function: Nanoparticle Shape and Its Implications for Nanomedicine. *Chemical Reviews*, *117*(17), 11476-11521. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00194
- Kovalenko, M. V., Manna, L., Cabot, A., Hens, Z., Talapin, D. V., Kagan, C. R., Klimov, V. I., Rogach, A. L., Reiss, P., Milliron, D. J., Guyot-Sionnnest, P., Konstantatos, G., Parak, W. J., Hyeon, T., Korgel, B. A., Murray, C. B., & Heiss, W. (2015). Prospects of Nanoscience with Nanocrystals. *ACS Nano*, 9(2), 1012-1057. https://doi.org/10.1021/nn506223h
- Talapin, D. V., Lee, J.-S., Kovalenko, M. V., & Shevchenko, E. V. (2010). Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chemical Reviews*, *110*(1), 389-458. https://doi.org/10.1021/cr900137k
- 5. Kambhampati, P. (2021). Nanoparticles, Nanocrystals, and Quantum Dots: What are the Implications of Size in Colloidal Nanoscale Materials? *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(20), 4769-4779. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c00754
- 6. Srivastava, V., Liu, W., Janke, E. M., Kamysbayev, V., Filatov, A. S., Sun, C.-J., Lee, B., Rajh, T., Schaller, R. D., & Talapin, D. V. (2017). Understanding and Curing Structural Defects in Colloidal GaAs Nanocrystals. *Nano Letters*, *17*(3), 2094-2101. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00481

- 7. Protesescu, L., Yakunin, S., Bodnarchuk, M. I., Krieg, F., Caputo, R., Hendon, C. H., Yang, R. X., Walsh, A., & Kovalenko, M. V. (2015). Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX3, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Letters*, *15*(6), 3692-3696. https://doi.org/10.1021/nl5048779
- Schmidt, L. C., Pertegás, A., González-Carrero, S., Malinkiewicz, O., Agouram, S., Mínguez Espallargas, G., Bolink, H. J., Galian, R. E., & Pérez-Prieto, J. (2014). Nontemplate Synthesis of CH3NH3PbBr3 Perovskite Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(3), 850-853. https://doi.org/10.1021/ja4109209
- Akkerman, Q. A., Rainò, G., Kovalenko, M. V., & Manna, L. (2018). Genesis, Challenges and Opportunities for Colloidal Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *Nat. Mater.*, 17, 394.
- Liang, Z., Zhao, S., Xu, Z., Qiao, B., Song, P., Gao, D., & Xu, X. (2016). Shape-Controlled Synthesis of All-Inorganic CsPbBr3 Perovskite Nanocrystals with Bright Blue Emission. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(42), 28824-28830. https://doi.org/10.1021/acsami.6b08528
- 11. James M. Ball, Michael M. Lee, Andrew Hey, & Henry J. Snaith. (2013). Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. 6(6), 1739-1743. https://doi.org/DOI https://doi.org/10.1039/C3EE40810H
- 12. Qi Chen, Nicholas De Marco, Yang (Michael) Yang, Tze-Bin Song, Chun-Chao Chen, Hongxiang Zhao, Ziruo Hong, Huanping Zhou, & Yang Yang. (2015). Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. 10(3), 355-396. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.009
- Brittman, S., Adhyaksa, G. W. P., & Garnett, E. C. (2015). The expanding world of hybrid perovskites: Materials properties and emerging applications. *MRS Communications*, 5(1), 7-26. https://doi.org/10.1557/mrc.2015.6

- 14. Sebastian F. Hoefler, Gregor Trimmel, & Thomas Rath. (2017). Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: A review. *Monatshefte für Chemie -Chemical Monthly*, 148, 795-826. https://doi.org/10.1007/s00706-017-1933-9
- Miloš Petrović, Vijila Chellappan, & Seeram Ramakrishna. (2015). Perovskites: Solar cells & engineering applications materials and device developments. 122, 678-699. https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.09.041.
- 16. Xiaoming Li, Ye Wu, Shengli Zhang, Bo Cai, Yu Gu, Jizhong Song, & Haibo Zeng. (2016). CsPbX3 Quantum Dots for Lighting and Displays: Room-Temperature Synthesis, Photoluminescence Superiorities, Underlying Origins and White Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials*, 26(15), 2435-2445. https://doi.org/10.1002/adfm.201600109
- Samuel D. Stranks & Henry J. Snaith. (2015). Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices. *Nature Nanotechnology*, *10*(5), 391-402. https://doi.org/10.1038/nnano.2015.90
- Kovalenko, M. V., Protesescu, L., & Bodnarchuk, M. I. (2017). Properties and Potential Optoelectronic Applications of Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *Science*, 358, 745.
- Fiuza-Maneiro, N., Sun, K., López-Fernández, I., Gómez-Graña, S., Müller-Buschbaum, P., & Polavarapu, L. (2023). Ligand Chemistry of Inorganic Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *ACS Energy Letters*, 8(2), 1152-1191. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.2c02363
- 20. du Fossé, I., Mulder, J. T., Almeida, G., Spruit, A. G. M., Infante, I., Grozema, F. C., & Houtepen, A. J. (2022). Limits of Defect Tolerance in Perovskite Nanocrystals: Effect of Local Electrostatic Potential on Trap States. *Journal of the American Chemical Society*, 144(25), 11059-11063. https://doi.org/10.1021/jacs.2c02027
- 21. Huang, H., Bodnarchuk, M. I., Kershaw, S. V., Kovalenko, M. V., & Rogach, A. L. (2017). Lead Halide Perovskite Nanocrystals in the Research Spotlight: Stability and Defect

Tolerance. *ACS Energy Letters*, 2(9), 2071-2083. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00547

- 22. Buin, A., Pietsch, P., Xu, J., Voznyy, O., Ip, A. H., Comin, R., & Sargent, E. H. (2014).
 Materials Processing Routes to Trap-Free Halide Perovskites. *Nano Letters*, *14*(11), 6281-6286. https://doi.org/10.1021/nl502612m
- 23. De Roo, J. (2023). The Surface Chemistry of Colloidal Nanocrystals Capped by Organic Ligands. *Chemistry of Materials*, 35(10), 3781-3792. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c00638
- 24. Bodnarchuk, M. I., Boehme, S. C., ten Brinck, S., Bernasconi, C., Shynkarenko, Y., Krieg, F., Widmer, R., Aeschlimann, B., Günther, D., Kovalenko, M. V., & Infante, I. (2019).
 Rationalizing and Controlling the Surface Structure and Electronic Passivation of Cesium Lead Halide Nanocrystals. *ACS Energy Letters*, *4*(1), 63-74. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01669
- 25. De Roo, J., Ibáñez, M., Geiregat, P., Nedelcu, G., Walravens, W., Maes, J., Martins, J. C., Van Driessche, I., Kovalenko, M. V., & Hens, Z. (2016). Highly Dynamic Ligand Binding and Light Absorption Coefficient of Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals. ACS Nano, 10(2), 2071-2081. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06295
- 26. De Roo, J. (2022). Chemical Considerations for Colloidal Nanocrystal Synthesis. *Chemistry of Materials*, 34(13), 5766-5779. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01058
- Ravi, V. K., Santra, P. K., Joshi, N., Chugh, J., Singh, S. K., Rensmo, H., Ghosh, P., & Nag, A. (2017). Origin of the Substitution Mechanism for the Binding of Organic Ligands on the Surface of CsPbBr3 Perovskite Nanocubes. *J. Phys. Chem. Lett.*, *8*, 4988.
- 28. ten Brinck, S., & Infante, I. (2016). Surface Termination, Morphology, and Bright Photoluminescence of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals. ACS Energy Lett., 1, 1266.

- 29. Smock, Sara T., Williams, Travis J., & Brutchey, Richard L. (2018). Quantifying the Thermodynamics of Ligand Binding to CsPbBr3 Quantum Dots. *Angewandte Chemie*, 57(36), 11711-11715. https://doi.org/10.1002/anie.201806916
- 30. Smock, S. R., Chen, Y., Rossini, A. J., & Brutchey, R. L. (2021). The Surface Chemistry and Structure of Colloidal Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *Accounts of Chemical Research*, 54(3), Article 3. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00741
- 31. Zhang, Y., Siegler, T. D., Thomas, C. J., Abney, M. K., Shah, T., De Gorostiza, A., Greene, R.
 M., & Korgel, B. A. (2020). A "Tips and Tricks" Practical Guide to the Synthesis of Metal Halide Perovskite Nanocrystals. *Chemistry of Materials*, *32*(13), 5410-5423. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01735
- 32. Pan, A., He, B., Fan, X., Liu, Z., Urban, J. J., Alivisatos, A. P., He, L., & Liu, Y. (2016). Insight into the Ligand-Mediated Synthesis of Colloidal CsPbBr3 Perovskite Nanocrystals: The Role of Organic Acid, Base, and Cesium Precursors. ACS Nano, 10(8), 7943-7954. https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03863
- 33. Almeida, G., Goldoni, L., Akkerman, Q., Dang, Z., Khan, A. H., Marras, S., Moreels, I., & Manna, L. (2018). Role of Acid–Base Equilibria in the Size, Shape, and Phase Control of Cesium Lead Bromide Nanocrystals. *ACS Nano*, *12*(2), 1704-1711. https://doi.org/10.1021/acsnano.7b08357
- 34. Creutz, S. E., Crites, E. N., De Siena, M. C., & Gamelin, D. R. (2018). Colloidal Nanocrystals of Lead-Free Double-Perovskite (Elpasolite) Semiconductors: Synthesis and Anion Exchange To Access New Materials. *Nano Letters*, 18(2), 1118-1123. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04659
- 35. Otero-Martínez, C., Fiuza-Maneiro, N., & Polavarapu, L. (2022). Enhancing the Intrinsic and Extrinsic Stability of Halide Perovskite Nanocrystals for Efficient and Durable Optoelectronics. ACS Applied Materials & Interfaces, 14(30), 34291-34302. https://doi.org/10.1021/acsami.2c01822

- 36. Pan, J., Quan, L. N., Zhao, Y., Peng, W., Murali, B., Sarmah, S. P., Yuan, M., Sinatra, L., Alyami, N. M., Liu, J., Yassitepe, E., Yang, Z., Voznyy, O., Comin, R., Hedhili, M. N., Mohammed, O. F., Lu, Z. H., Kim, D. H., Sargent, E. H., & Bakr, O. M. (2016). Highly Efficient Perovskite-Quantum-Dot Light-Emitting Diodes by Surface Engineering. *Adv. Mater.*, 28, 8718.
- 37. Imran, M., Ijaz, P., Goldoni, L., Maggioni, D., Petralanda, U., Prato, M., Almeida, G., Infante, I., & Manna, L. (2019). Simultaneous Cationic and Anionic Ligand Exchange For Colloidally Stable CsPbBr3 Nanocrystals. *ACS Energy Letters*, 4(4), 819-824. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b00140
- Quarta, D., Imran, M., Capodilupo, A.-L., Petralanda, U., van Beek, B., De Angelis, F., Manna,
 L., Infante, I., De Trizio, L., & Giansante, C. (2019). Stable Ligand Coordination at the
 Surface of Colloidal CsPbBr3 Nanocrystals. J. Phys. Chem. Lett., 10, 3715.
- 39. Huang, H., Zhao, W., Yang, H., Zhang, X., Su, J., Hu, K., Nie, Z., Li, Y., & Zhong, J. (2021). In situ synthesis of blue-emitting bromide-based perovskite nanoplatelets towards unity quantum efficiency and ultrahigh stability. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(16), 5535-5543. https://doi.org/10.1039/D1TC00791B
- 40. Zeng, Q., Zhang, X., Bing, Q., Xiong, Y., Yang, F., Liu, H., Liu, J., Zhang, H., Zheng, W., Rogach, A. L., & Yang, B. (2022). Surface Stabilization of Colloidal Perovskite Nanocrystals via Multi-amine Chelating Ligands. ACS Energy Letters, 7(6), 1963-1970. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.2c00786
- 41. Wang, H., Ye, F., Sun, J., Wang, Z., Zhang, C., Qian, J., Zhang, X., Choy, W. C. H., Sun, X. W., Wang, K., & Zhao, W. (2022). Efficient CsPbBr3 Nanoplatelet-Based Blue Light-Emitting Diodes Enabled by Engineered Surface Ligands. *ACS Energy Letters*, 7(3), 1137-1145. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c02642
- 42. Zhang, C., Wan, Q., Wang, B., Zheng, W., Liu, M., Zhang, Q., Kong, L., & Li, L. (2019). Surface Ligand Engineering toward Brightly Luminescent and Stable Cesium Lead Halide

Perovskite Nanoplatelets for Efficient Blue-Light-Emitting Diodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, *123*(43), 26161-26169. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09034

- 43. He, H., Mei, S., Chen, Z., Liu, S., Wen, Z., Cui, Z., Yang, D., Zhang, W., Xie, F., Yang, B., Guo, R., & Xing, G. (2021). Thioacetamide-ligand-mediated synthesis of CsPbBr3–CsPbBr3 homostructured nanocrystals with enhanced stability. *J. Mater. Chem. C*, *9*(34), 11349-11357. https://doi.org/10.1039/D1TC02118D
- 44. Zhang, Q., Jiang, M., Yan, G., Feng, Y., & Zhang, B. (2022). Surface ligand engineering involving fluorophenethyl ammonium for stable and strong emission CsPbBr3 quantum dots and high-performance QLEDs. *J. Mater. Chem. C*, *10*(15), 5849-5855. https://doi.org/10.1039/D2TC00034B
- 45. Shamsi, J., Kubicki, D., Anaya, M., Liu, Y., Ji, K., Frohna, K., Grey, C. P., Friend, R. H., & Stranks, S. D. (2020). Stable Hexylphosphonate-Capped Blue-Emitting Quantum-Confined CsPbBr3 Nanoplatelets. *ACS Energy Letters*, 5(6), 1900-1907. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00935
- 46. Zhang, B., Goldoni, L., Zito, J., Dang, Z., Almeida, G., Zaccaria, F., de Wit, J., Infante, I., De Trizio, L., & Manna, L. (2019). Alkyl Phosphonic Acids Deliver CsPbBr3 Nanocrystals with High Photoluminescence Quantum Yield and Truncated Octahedron Shape. *Chem. Mater.*, *31*, 9140.
- 47. Uddin, M. A., Mobley, J. K., Masud, A. A., Liu, T., Calabro, R. L., Kim, D.-Y., Richards, C. I., & Graham, K. R. (2019). Mechanistic Exploration of Dodecanethiol-Treated Colloidal CsPbBr3 Nanocrystals with Photoluminescence Quantum Yields Reaching Near 100%. *The Journal of Physical Chemistry C*, *123*(29), 18103-18112. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05612
- 48. Yang, D., Li, X., Zhou, W., Zhang, S., Meng, C., Wu, Y., Wang, Y., & Zeng, H. (2019). CsPbBr3 Quantum Dots 2.0: Benzenesulfonic Acid Equivalent Ligand Awakens Complete

Purification. *Advanced Materials*, *31*(30), 1900767. https://doi.org/10.1002/adma.201900767

- 49. Pan, J., Sarmah, S. P., Murali, B., Dursun, I., Peng, W., Parida, M. R., Liu, J., Sinatra, L., Alyami, N., Zhao, C., Alarousu, E., Ng, T. K., Ooi, B. S., Bakr, O. M., & Mohammed, O. F. (2015). Air-Stable Surface-Passivated Perovskite Quantum Dots for Ultra-Robust, Single- and Two-Photon-Induced Amplified Spontaneous Emission. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(24), 5027-5033. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02460
- 50. Cai, Y., Li, W., Tian, D., Shi, S., Chen, X., Gao, P., & Xie, R.-J. (2022). Organic Sulfonium-Stabilized High-Efficiency Cesium or Methylammonium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 61(37), e202209880. https://doi.org/10.1002/anie.202209880
- 51. Yan, D., Shi, T., Zang, Z., Zhou, T., Liu, Z., Zhang, Z., Du, J., Leng, Y., & Tang, X. (2019). Ultrastable CsPbBr3 Perovskite Quantum Dot and Their Enhanced Amplified Spontaneous Emission by Surface Ligand Modification. *Small*, 15(23), 1901173. https://doi.org/10.1002/smll.201901173
- 52. Dutt, V. G. V., Akhil, S., Singh, R., Palabathuni, M., & Mishra, N. (2022). Year-Long Stability and Near-Unity Photoluminescence Quantum Yield of CsPbBr3 Perovskite Nanocrystals by Benzoic Acid Post-treatment. *The Journal of Physical Chemistry C*, *126*(22), 9502-9508. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c01467
- 53. Yin, W., Li, M., Dong, W., Luo, Z., Li, Y., Qian, J., Zhang, J., Zhang, W., Zhang, Y., Kershaw, S. V., Zhang, X., Zheng, W., & Rogach, A. L. (2021). Multidentate Ligand Polyethylenimine Enables Bright Color-Saturated Blue Light-Emitting Diodes Based on CsPbBr3 Nanoplatelets. *ACS Energy Letters*, 6(2), 477-484. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c02651
- 54. Krieg, F., Ong, Q. K., Burian, M., Rainò, G., Naumenko, D., Amenitsch, H., Süess, A., Grotevent, M. J., Krumeich, F., Bodnarchuk, M. I., Shorubalko, I., Stellacci, F., &

Kovalenko, M. V. (2019). Stable Ultraconcentrated and Ultradilute Colloids of CsPbX3 (X = Cl, Br) Nanocrystals Using Natural Lecithin as a Capping Ligand. *Journal of the American Chemical Society*, *141*(50), 19839-19849. https://doi.org/10.1021/jacs.9b09969

- 55. Hou, S., Guo, Y., Tang, Y., & Quan, Q. (2017). Synthesis and Stabilization of Colloidal Perovskite Nanocrystals by Multidentate Polymer Micelles. ACS Applied Materials & Interfaces, 9(22), 18417-18422. https://doi.org/10.1021/acsami.7b03445
- 56. Meyns, M., Perálvarez, M., Heuer-Jungemann, A., Hertog, W., Ibáñez, M., Nafria, R., Genç, A., Arbiol, J., Kovalenko, M. V., Carreras, J., Cabot, A., & Kanaras, A. G. (2016). Polymer-Enhanced Stability of Inorganic Perovskite Nanocrystals and Their Application in Color Conversion LEDs. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(30), 19579-19586. https://doi.org/10.1021/acsami.6b02529
- 57. Hens, Z., & Martins, J. C. (2013). A Solution NMR Toolbox for Characterizing the Surface Chemistry of Colloidal Nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 25(8), 1211-1221. https://doi.org/10.1021/cm303361s
- 58. De Roo, J., Yazdani, N., Drijvers, E., Lauria, A., Maes, J., Owen, J. S., Van Driessche, I., Niederberger, M., Wood, V., Martins, J. C., Infante, I., & Hens, Z. (2018). Probing Solvent–Ligand Interactions in Colloidal Nanocrystals by the NMR Line Broadening. *Chemistry of Materials*, 30(15), 5485-5492.

https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02523

- 59. Liu, M., Wang, Y.-Y., Liu, Y., & Jiang, F.-L. (2020). Thermodynamic Implications of the Ligand Exchange with Alkylamines on the Surface of CdSe Quantum Dots: The Importance of Ligand–Ligand Interactions. *The Journal of Physical Chemistry C*, *124*(8), 4613-4625. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11572
- 60. Bain, A. D. (2003). Chemical exchange in NMR. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, *43*(3), 63-103. https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2003.08.001

- 61. Fritzinger, B., Moreels, I., Lommens, P., Koole, R., Hens, Z., & Martins, J. C. (2009). In Situ Observation of Rapid Ligand Exchange in Colloidal Nanocrystal Suspensions Using Transfer NOE Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, *131*(8), 3024-3032. https://doi.org/10.1021/ja809436y
- 62. Donakowski, M. D., Godbe, J. M., Sknepnek, R., Knowles, K. E., Olvera de la Cruz, M., & Weiss, E. A. (2010). A Quantitative Description of the Binding Equilibria of para-Substituted Aniline Ligands and CdSe Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry C*, *114*(51), 22526-22534. https://doi.org/10.1021/jp109381r
- 63. Abiodun, S. L., Gee, M. Y., & Greytak, A. B. (2021). Combined NMR and Isothermal Titration Calorimetry Investigation Resolves Conditions for Ligand Exchange and Phase Transformation in CsPbBr3 Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, *125*(32), Article 32. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00144
- 64. Cheng, H., Feng, Y., Fu, Y., Zheng, Y., Shao, Y., & Bai, Y. (2022). Understanding and minimizing non-radiative recombination losses in perovskite light-emitting diodes. *Journal* of Materials Chemistry C, 10(37), 13590-13610. https://doi.org/10.1039/D2TC01869A
- 65. Islam, M. A., Chowdhury, M. A., Mozumder, Md. S. I., & Uddin, Md. T. (2021). Langmuir Adsorption Kinetics in Liquid Media: Interface Reaction Model. ACS Omega, 6(22), 14481-14492. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01449
- 66. Knowles, K. E., Tice, D. B., McArthur, E. A., Solomon, G. C., & Weiss, E. A. (2010). Chemical Control of the Photoluminescence of CdSe Quantum Dot–Organic Complexes with a Series of Para-Substituted Aniline Ligands. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(3), Article 3. https://doi.org/10.1021/ja907253s
- 67. Swenson, H., & Stadie, N. P. (2019). Langmuir's Theory of Adsorption: A Centennial Review. *Langmuir*, 35(16), 5409-5426. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00154
- Finkelstein-Shapiro, D., Fournier, M., Méndez-Hernández, D. D., Guo, C., Calatayud, M.,
 Moore, T. A., Moore, A. L., Gust, D., & Yarger, J. L. (2017). Understanding iridium oxide

nanoparticle surface sites by their interaction with catechol. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *19*(24), 16151-16158. https://doi.org/10.1039/C7CP01516J