



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

*Implementación de $(EDBE)PbBr_4$
(EDBE = 2,2[etilendioxo]-bis[etilamonio]) como material
electroluminiscente en diodos emisores de luz blanca*

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Paulina Carmona Monroy

Dr. Diego Solís Ibarra
Instituto de Investigaciones en Materiales

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., ENERO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

*Implementación de (EDBE)PbBr₄
(EDBE = 2'2[etilendioxi]-bis[etilamonio]) como material
electroluminiscente en diodos emisores de luz blanca*

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Paulina Carmona Monroy



Ciudad de México, 2018

Jurado asignado

Dr. Guillermo Santana Rodríguez	Presidente
Dr. José Luis Maldonado Rivera	Vocal
Dr. Alfonso Ramón García Márquez	Vocal
Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina	Vocal
Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén	Secretario

Este trabajo se realizó en el laboratorio E-008 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la supervisión del Dr. Diego Solis Ibarra.

Los resultados de este trabajo fueron presentados bajo el título “***Towards broadband-emitting 2D-perovskite LEDs***” en la *253rd American Chemical Society National Meeting* en San Francisco, California, EUA, que se llevó a cabo del 2 al 6 de abril del 2017.

Tutor:

Dr. Diego Solis Ibarra

Sustentante:

Q. Paulina Carmona Monroy

A Zoey, por acompañarme con amor y paciencia durante todas esas noches de libros, cálculos, átomos y estudio.

Y aunque al cuestionarme haga resbalar a la prudencia,
sé que la duda es uno de los nombres de la inteligencia.
Mi semblante de estudiante es en esencia ser feliz,
siendo el eterno postulante, el eterno aprendiz.

Roberto Musso

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Diego Solís Ibarra, quien ha sido un gran asesor y ejemplo a seguir. Gracias por su apoyo, paciencia, y por todas las enseñanzas. Por contagiarme su entusiasmo, dedicación y pasión por la ciencia. También quiero agradecer de manera especial al Dr. Enrique Pérez Gutiérrez, por su guía y valiosos aportes. Sin el apoyo de ambos, la realización de este trabajo no hubiera sido posible.

Asimismo, agradezco a mis sinodales por sus oportunos consejos y observaciones que hicieron de éste, un mejor trabajo.

A todo el personal del IIM, en especial a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz, encargada del laboratorio de difracción de rayos X, al Fís. Josué Esau Romero Ibarra, por su ayuda para la obtención de las imágenes de microscopía electrónica, y al M. en C. Carlos Ramos Vilchis, por su ayuda con los espectros de fluorescencia. También agradezco al personal de vigilancia del Instituto, por su paciencia y comprensión con mis ocasionalmente inusuales horarios de trabajo.

Al Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) del Centro de Investigaciones en Óptica, al Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies del IIM y al Laboratorio de Polímeros del Centro de Química de la BUAP, por su colaboración para la realización de esta tesis. Especialmente a los M. en C. Diana Montoya y Wilson Bernal.

A todos mis compañeros de laboratorio y del cubículo de estudiantes, a quienes, además, considero mis amigos. Especialmente a Anita Yáñez, Brenda Vargas, Elí Sánchez y Rafa Pérez. Por las enriquecedoras discusiones de mi tesis y por su apoyo, y por crear siempre un ambiente de trabajo alegre y ameno.

Agradezco a la Universidad y al posgrado en Ciencias Químicas. Gracias al CONACyT por la beca número 583803, asignada para realizar mis estudios de Maestría. También el apoyo económico de la DGAPA-UNAM (PAPIIT IA203116/27) y del CONACyT FC-2015-2/829, para la realización de este proyecto.

Gracias, gracias, a todos mis amigos: de la vida, de la carrera, y de la maestría. Por su cariño y compañía a lo largo de este proceso, y por lo que cada uno aporta a mi vida para enriquecerla y alegrarla. No puedo dejar de mencionar a Wadia Purón, Ivonne Robledo, Ale Aizpuru, Beto Guerrero, Bernardo Mendoza, Janet Pérez y Sarahí Vázquez, con mención honorífica para Amnon Ortoll, quien, a pesar de la distancia, siempre está presente.

Finalmente, ningún logro sería posible ni se disfrutaría igual sin el apoyo incondicional de mi familia, principalmente de mi madre, mi hermano y mis abuelos, además del de mi padre, mis tíos y tías, especialmente Claudia y Ale, y mis primos. Todo su amor, su confianza en mí y su fortaleza me motivan siempre para seguir su ejemplo y cumplir mis sueños.

Resumen	1
Abstract.....	2
Capítulo 1 Introducción.....	3
<i>Iluminación.....</i>	<i>3</i>
<i>Crisis energética y calentamiento global.....</i>	<i>3</i>
<i>Lámparas fluorescentes</i>	<i>4</i>
<i>LEDs</i>	<i>5</i>
<i>Luz blanca</i>	<i>5</i>
<i>Espacio de color CIE 1931</i>	<i>6</i>
<i>LEDs blancos</i>	<i>7</i>
Capítulo 2 Antecedentes.....	10
<i>Perovskitas.....</i>	<i>10</i>
<i>Perovskitas de halogenuros.....</i>	<i>11</i>
<i>Perovskitas híbridas.....</i>	<i>12</i>
<i>Perovskitas híbridas bidimensionales (2D)</i>	<i>13</i>
<i>Estructura electrónica de las perovskitas 2D</i>	<i>15</i>
<i>Perovskitas en LEDs</i>	<i>16</i>
<i>LEDs blancos de perovskitas</i>	<i>18</i>
<i>Perovskitas híbridas de emisión blanca</i>	<i>19</i>
Capítulo 3 Hipótesis.....	22
Capítulo 4 Objetivos.....	22
<i>Objetivo general.....</i>	<i>22</i>
<i>Objetivos particulares</i>	<i>22</i>
Capítulo 5 Metodología.....	23
<i>Consideraciones generales</i>	<i>23</i>
<i>Síntesis de (EDBE)[PbBr₄].....</i>	<i>24</i>
<i>Preparación de películas delgadas de (EDBE)[PbBr₄]</i>	<i>25</i>
<i>Fabricación de dispositivos.....</i>	<i>26</i>
Capítulo 6 Resultados y discusión	27
<i>Síntesis del material y caracterización.....</i>	<i>27</i>
<i>Preparación de películas delgadas.....</i>	<i>31</i>
<i>Fabricación de dispositivos LED</i>	<i>35</i>
<i>Desempeño de los dispositivos.....</i>	<i>38</i>
Capítulo 7 Conclusiones	40
Capítulo 8 Bibliografía	41
Capítulo 9 Información suplementaria (SI).....	44
<i>Síntesis de (EDBE)[PbBr₄] por estado sólido</i>	<i>44</i>

Resumen

En la actualidad la electricidad utilizada para iluminación representa ~15 % del total de energía consumida a nivel mundial y es responsable del 5 % de las emisiones globales de gases de efecto invernadero. En un contexto ambiental como el que vivimos, se vuelve crucial encontrar alternativas de iluminación más eficientes que las tecnologías actuales para combatir el cambio climático.

Es por ello que en este trabajo se reporta la fabricación de un dispositivo emisor de luz blanca utilizando (EDBE)[PbBr₄] (EDBE = 2'2-(etilenedioxi)bis(etilamonio)), que es una perovskita híbrida bidimensional, como única capa activa.

Como primer paso, se desarrolló un método alternativo para la síntesis de dicho material, el cual tiene la virtud de eliminar el uso de ácido bromhídrico durante la síntesis para así mejorar sus propiedades ópticas.

Posteriormente se optimizaron las condiciones para fabricar películas delgadas del material activo y de las capas inyectoras de huecos y electrones mediante el método de *spin coating*. Durante este proceso se probaron diferentes condiciones de depósito, hasta que se encontró el método óptimo que permitió obtener películas homogéneas de (EDBE)[PbBr₄] con un espesor de aproximadamente 30 nm.

Finalmente se fabricaron los dispositivos y se probaron diferentes combinaciones de componentes, siguiendo una arquitectura tipo sándwich. Se encontró que la mejor arquitectura era la ITO/PEDOT:PSS/(EDBE)[PbBr₄]/FM (donde ITO es óxido de indio y estaño, PEDOT:PSS es poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) y FM se refiere a la aleación de Field) y se realizó la caracterización de los dispositivos.

Los dispositivos que presentaron un mejor desempeño, tienen un voltaje de encendido de 8 V y su espectro de electroluminiscencia abarca toda la región visible del espectro electromagnético, además de que tienen una contribución importante en la región del infrarrojo cercano, fenómeno que aún se debe estudiar. Las coordenadas CIE de la luz emitida, son (0.41, 0.40), que se asocian con una luz blanca cálida.

El presente trabajo representa el primer reporte de electroluminiscencia blanca en materiales tipo perovskita y uno de los contados ejemplos de electroluminiscencia blanca a partir de un único material emisor.

Abstract

Nowadays the electricity used for illumination purposes represents ~15 % of the global energy consumption and it's held responsible for 5 % of the total global emissions of greenhouse gases. In this environmental context, it is crucial to find lighting alternatives that are more efficient than the current technologies in order to fight climate change.

With that said, in this work we report the fabrication of a white light emitting device that uses as the solely active layer a hybrid two-dimensional perovskite known as (EDBE)[PbBr₄] (EDBE = 2'2(ethylenedioxy)bis(ethylammonium)).

The first step was to develop an alternative method for the synthesis of the material which has the advantage of eliminating the use of hydrobromic acid during the process in order to enhance the optical properties of the material.

Next, the conditions for the fabrication of thin films *via* spin coating were optimized, both for the active material and the electron and hole injection layers. During this process, several conditions were put to the test until the optimum were found to render homogeneous (EDBE)[PbBr₄] films with an approximate thickness of 30 nm.

Finally, the devices were fabricated trying different component combinations, following a sandwich-like architecture. It was found that the best devices had an architecture ITO/PEDOT:PSS/(EDBE)[PbBr₄]/FM (where ITO stands for indium tin oxide, PEDOT:PSS is poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) and FM refers to Field's Metal), then the characterization of the devices was made.

The best performing devices had a turn on voltage of 8 V and their electroluminescence spectrum showed a broadband emission that covered all the visible region and also has an important contribution in the near infrared, this phenomenon is yet to be studied. The values for CIE coordinates of the emitted light are (0.41, 0.40) which are associated with a warm white light.

This work represents the first report of white electroluminescence from a perovskite material and one of the few examples of white electroluminescence out of a single active emitter.

Capítulo 1

Introducción

Iluminación

En la actualidad, el desarrollo de vida humana es inconcebible sin luz, tanto natural, como artificial. Gracias ella podemos ver las cosas que nos rodean y realizar la mayoría de nuestras actividades diarias. Además, la exposición a la luz nos brinda un sentimiento de seguridad y bienestar.¹

A partir del descubrimiento del fuego, el ser humano encontró la forma de sustituir la luz solar e iluminar la oscuridad para extender la duración del día y sus actividades. Por siglos, la humanidad siguió utilizando el fuego como medio artificial de iluminación, hasta que a finales del siglo XIX la invención de la bombilla eléctrica cambió la forma en que los humanos interactuamos con la luz.²

Las bombillas eléctricas incandescentes, inventadas hace más de 120 años, todavía son la principal fuente de iluminación artificial. Su funcionamiento se basa en el fenómeno de termoluminiscencia, y consiste en hacer pasar energía eléctrica por un filamento de tungsteno empacado al vacío hasta que se calienta lo suficiente (ca. 2500 °C) para irradiar luz.² A pesar de que sólo 10 % de la energía eléctrica suministrada a estos dispositivos se convierte en luz³ (el resto se pierde en forma de calor), se siguen utilizando ampliamente debido a que presentan ventajas como su bajo costo, el color de la luz que producen, su compatibilidad con la mayoría de las instalaciones eléctricas, el poco voltaje que requieren para su operación y su gran variedad de formas y tamaños.⁴

Crisis energética y calentamiento global

La electricidad utilizada para iluminación representa aproximadamente 15 % del total de energía consumida a nivel mundial, además de ser responsable del 5 % de las emisiones globales de gases de efecto invernadero.⁵ Se estima que el 40 % de las emisiones de CO₂ derivadas de la producción de energía se deben a la generación de electricidad.⁶ Por ello, encontrar alternativas de iluminación más eficientes que las tecnologías actuales es crucial para combatir el cambio climático.

Como ejemplo de los esfuerzos que se están realizando, los gobiernos de la mayoría de los países miembros de la Organización para la Cooperación Económica y

Desarrollo (OECD, por sus siglas en inglés), iniciaron desde 2007 programas enfocados en la sustitución total de lámparas incandescentes por opciones más eficientes. Una muestra es Estados Unidos, donde a partir del 2012 se prohibió la fabricación de lámparas de 100 W, mientras que en el año 2014 se dejaron de fabricar las de 40 y 60 W.⁷

Lámparas fluorescentes

Una de las primeras alternativas a las lámparas incandescentes, las lámparas fluorescentes, fueron desarrollada entre 1934 y 1938 en los laboratorio de *General Electric* en Nueva York.⁸ Estas lámparas consisten en un tubo de vidrio que contiene mercurio y argón, cuyo interior está recubierto con un material fotoluminiscente, generalmente denominado fósforo. Al hacer pasar corriente eléctrica, ésta vaporiza el mercurio y el gas transporta la corriente por el tubo al mismo tiempo que produce luz ultravioleta. Al ser excitado con la luz ultravioleta, el fósforo del recubrimiento fluoresce, produciendo luz visible.³

Estos dispositivos han evolucionado constantemente. En la actualidad incorporan, por ejemplo, balastos electrónicos para regular la corriente y evitar el parpadeo de la luz, además de que existen modelos compactos en los que el tubo está enroscado, que pueden utilizarse en las mismas instalaciones eléctricas que los focos incandescentes. También es posible colocar diferentes mezclas de gases en su interior, o modificar el fósforo con que están recubiertos, para emitir luz de diferentes colores y tonalidades, lo que los hace muy versátiles.⁹

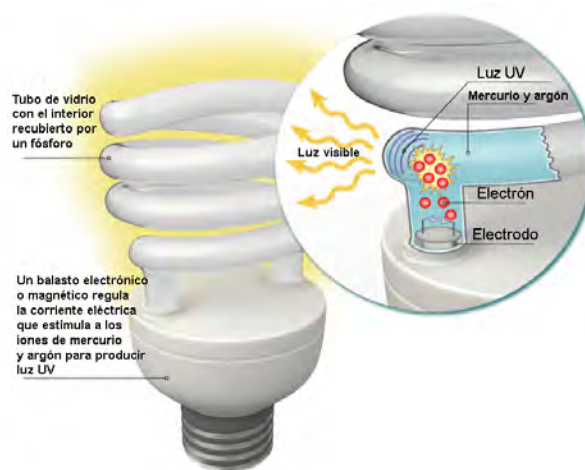


Figura 1.1 Funcionamiento de una lámpara compacta fluorescente.⁹

Estos bulbos tienen importantes ventajas sobre los incandescentes: requieren sólo un cuarto de la energía para generar la misma cantidad de luz, y pueden funcionar hasta por 10 000 horas, lo que significa que duran aproximadamente 10 veces más que los

focos incandescentes.³ En términos de eficacia luminosa, los focos incandescentes y las lámparas fluorescentes comerciales alcanzan 15 lm/W y 70 lm/W, respectivamente.¹⁰

LEDs

Así como en su época las lámparas fluorescentes fueron la alternativa más eficiente y duradera para la iluminación artificial, en la actualidad las luminarias de diodos emisores de luz (LEDs, por sus siglas en inglés) están acaparando la atención y el mercado mundial.

La tecnología en que se basan estos dispositivos empezó a desarrollarse desde principios del siglo XX y el fundamento para su funcionamiento es la electroluminiscencia. Los LEDs utilizan un material semiconductor (generalmente inorgánico), para producir luz. Ésta se genera gracias a la recombinación de electrones y huecos en el semiconductor –cuando un electrón pasa de un nivel energético superior a uno inferior–. La energía extra debida a esta transición, se libera en forma de fotones.¹¹ El color de la luz emitida depende del ancho de banda prohibida (conocida como *bandgap*) del material, por lo que la emisión de estos dispositivos se puede controlar al fabricarlos con diferentes semiconductores. Existen LEDs que emiten en la región del infrarrojo, en el ultravioleta y otros que lo hacen en diferentes regiones del espectro visible.¹²

El primer LED que presentó emisión en el espectro visible, fue desarrollado en 1962 por Nick Holonyak y su equipo en los laboratorios de *General Electric*; el grupo fabricó un dispositivo que emitía luz roja en 710 nm, utilizando como material activo, un semiconductor de $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$.¹² Aunque este dispositivo no era lo suficientemente luminoso para tener aplicaciones comerciales, sentó las bases para el desarrollo de esta tecnología.

En los últimos 15-20 años, el desarrollo de estos diodos ha tenido como resultado que tengan un amplio campo de aplicación, son usados desde en semáforos, hasta en pantallas de dispositivos móviles, o luces para vehículos automotores.

Luz blanca

La luz natural que recibimos del Sol, es blanca. Es una combinación de todos los colores del espectro visible y es por ello que bajo luz blanca los humanos podemos percibir los colores y contrastes que definimos como auténticos.¹³ Por esto, es deseable que la luz generada de manera artificial sea lo más parecida a la solar, con una emisión ancha que abarque toda la región visible del espectro electromagnético.¹⁴

Esta es la principal razón por la que a nivel mundial, 90 % de la iluminación artificial es blanca.¹⁵

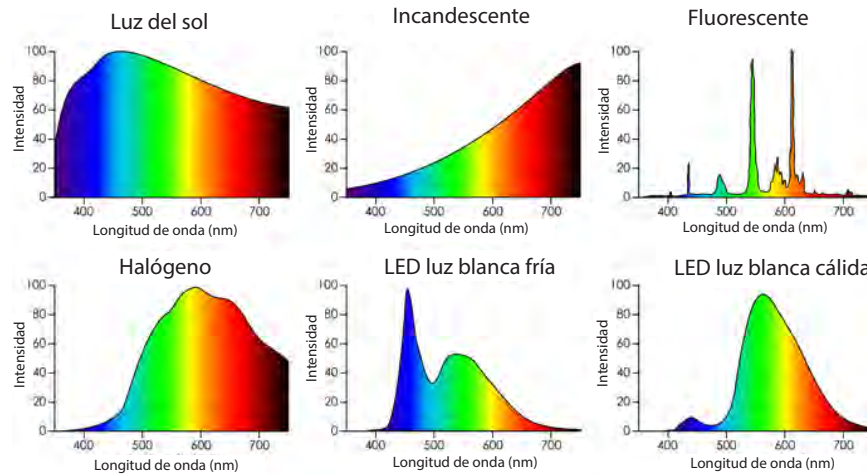


Figura 1.2 Espectros de emisión de diferentes fuentes de luz blanca.

Espacio de color CIE 1931

Debido a que el color es una percepción visual y la sensación que resulta de observar un objeto con color depende del entorno del observador, en 1931 la *Commission Internationale de l'Éclairage* (Comisión Internacional de la Iluminación, CIE, por sus siglas en francés) realizó un experimento para poder crear un estándar internacional de color, partiendo del principio de que es posible duplicar el estímulo que un color genera en un observador a partir de la combinación de tres fuentes primarias (denominadas valores triestímulo X, Y, Z).¹⁶

En el experimento, diversos observadores igualaron la sensación óptica que diferentes colores les provocaban, combinando los valores triestímulo en diferentes proporciones; de esta forma se logró una definición fundamental de color donde se le considera como una propiedad inherente a los objetos, basada en parámetros mediante los que se puede cuantificar objetivamente, y expresarse en términos de operaciones físicas.

A partir de estos resultados, se creó el espacio de color conocido como CIE 1931 y las coordenadas de cromaticidad CIE 1931 que describen, a partir de dos números (x, y), cómo el ojo humano percibe la emisión de un color y lo colocan dentro de un diagrama en el que se encuentran todos los colores visibles para el ojo humano promedio.¹⁶

Una de las aplicaciones de estas coordenadas es que utilizan para evaluar el color de la luz emitida por diferentes tipos de luminarias, el color blanco ideal lo definen en el punto: (0.33, 0.33).

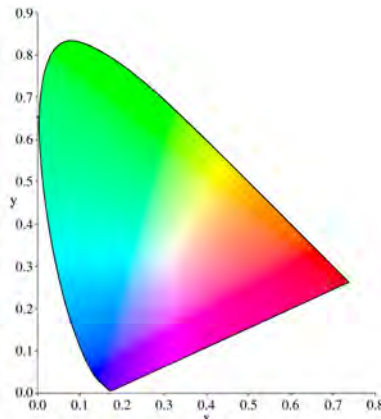


Figura 1.3 Diagrama de cromaticidad CIE 1931.

LEDs blancos

En la actualidad, la eficacia luminosa de los LEDs blancos comerciales puede alcanzar 200 lm/W,¹⁷ mientras que para dispositivos de laboratorio se ha reportado hasta de 303 lm/W.¹⁸ En términos de duración, el tiempo de vida de estas luminarias es de entre 50 000 y 100 000 horas. Es por estos dos motivos: eficiencia energética y durabilidad, que estos dispositivos han ido desplazando poco a poco a las bombillas tradicionales, porque hasta la fecha ninguna otra tecnología ofrece el mismo potencial para reducir el uso de energía en el futuro.

El Departamento de Energía de Estados Unidos de América estima que en 2025 en ese país, 56 % las luminarias tipo A (bombillas “clásicas”) instaladas serán LEDs, y para 2035 la penetración de esta tecnología será de aproximadamente 90 %.¹⁹ Si se logran alcanzar estas cifras, sólo en 2030 el ahorro energético sería de 190 TWh, que es equivalente a la producción anual de 24 plantas de energía. Esto supondría una reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero de 31.4 millones de toneladas de CO₂ y un ahorro de 15 000 millones de dólares.³

Compañías como *General Electric*, *Philips* y *OSRAM* tienen diferentes gamas de lámparas LEDs comerciales: para iluminación doméstica y pública –interior y exterior–, para usos industriales y para automóviles.

Para obtener luz blanca a partir de un LED, existen actualmente dos métodos. El primero se basa en la combinación de semiconductores que emiten cada uno diferente color: rojo, azul y verde (LED RGB, del inglés red, green, blue). La suma de las contribuciones individuales genera luz blanca (Figura 1.4a). La estabilidad de color de estos LEDs RGB es pobre, debido a que la velocidad de degradación térmica de cada uno de los emisores es diferente, por lo que con el tiempo la emisión se desvía hacia alguna de las regiones del espectro visible. Para compensar este desvío, se requieren

controladores individuales de cada fuente, lo que complica la arquitectura de estos dispositivos, incrementa su costo y limita sus aplicaciones.²⁰

La segunda forma de obtener luz blanca se basa en un LED azul o UV recubierto por uno o varios fósforos que en conjunto produzcan luz blanca. Esto es posible gracias al desarrollo del LED azul de alta eficiencia. En 1994 Shuji Nakamura y sus colaboradores fabricaron un LED azul con una eficiencia cuántica de 2.7 % (actualmente la eficiencia cuántica de estos dispositivos supera el 80 %).²¹ Este fue un paso muy importante para la evolución de la luz artificial blanca y les valió el Premio Nobel de Física en 2014.¹² La tecnología tras la mayoría de los LEDs blancos comerciales se debe a este descubrimiento. En la mayoría de los casos, un LED de nitruro de galio (GaN) que emite luz azul, es recubierto con un fósforo amarillo de granate de itrio y aluminio (YAG por sus siglas en inglés: yttrium aluminium garnet) dopado con cerio ($Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$; YAG:Ce), que absorbe parte de la luz azul y la re-emite en amarillo.²² La mezcla de amarillo y azul da lugar a la luz blanca (Figura 1.4b).

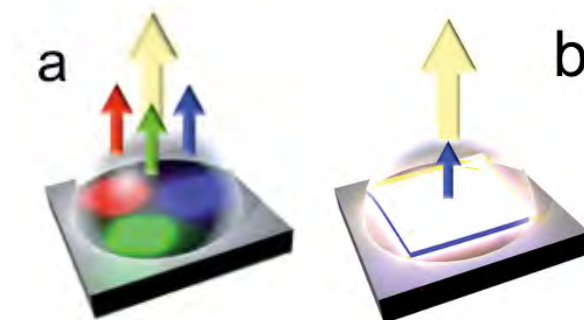


Figura 1.4 Generación de luz blanca por un (a) LED RGB (b) LED azul con recubrimiento de fósforo.²⁰

Así como estos dispositivos presentan numerosas ventajas respecto a su ahorro energético, tienen también desventajas que se centran principalmente en su costo de fabricación y la calidad de la luz que emiten. Como se mencionó anteriormente, con el paso del tiempo los LEDs RGB presentan un desplazamiento espectral de la luz blanca. En cuanto a los LEDs blancos basados en LEDs azules recubiertos por un fósforo, uno de los principales problemas a resolver es la falta de una contribución en la región roja del espectro electromagnético, lo que provoca una baja reproducción de color de algunos objetos.

Otra de las desventajas de los LEDs blancos actuales, es la síntesis de los materiales que utilizan como capa activa y recubrimiento. La obtención de éstos es generalmente mediante procesos que involucran temperaturas superiores a los 1000 °C, o requieren condiciones de cuarto limpio, lo cual tiene un impacto directo sobre su precio. Además, en el caso del YAG:Ce se presenta el inconveniente del costo del itrio, que es una tierra rara con múltiples aplicaciones no sólo en el campo de la iluminación, sino también en

turbinas de viento, celdas de combustible y baterías de automóviles. De hecho, se teme que, en un futuro cercano, los suministros existentes o el ritmo de explotación, no sean suficientes para cubrir la demanda mundial de este material.

En este contexto, la búsqueda de materiales que presenten por sí solos una electroluminiscencia que abarque la mayor parte del espectro visible (luz blanca), es uno de los mayores retos en el campo de la iluminación. Encontrar métodos de fabricación más sencillos y, por ende, menos costosos, es también importante, porque de esta forma se podría reducir la inversión inicial para adquirir estos dispositivos –que en la actualidad es elevada comparada con las demás tecnologías disponibles–, logrando que su adopción a nivel mundial sea lo más extensa, en el menor tiempo posible.

De acuerdo con lo anterior, en este trabajo llevamos a cabo la implementación de una perovskita híbrida de bromuro de plomo en dos dimensiones, con un separador orgánico 2,2[etilendioxi]-bis[etilamonio] (EDBE); como capa activa en dispositivos LED.

Antecedentes

Perovskitas

La palabra perovskita puede referirse tanto al mineral de fórmula química CaTiO_3 , descubierto por el mineralogo alemán Gustav Rose en 1831, como a la estructura cristalina que de éste deriva, perteneciente a la familia cristalina de los compuestos ternarios, y que tiene una fórmula general ABX_3 .²³

Existen muchos sólidos inorgánicos que adoptan esta estructura, las primeras perovskitas estudiadas fueron óxidos bimetálicos que presentan gran versatilidad y dependiendo de su composición pueden tener aplicaciones como materiales ferroeléctricos, piezoeléctricos, superconductores, catalizadores o incluso aislantes.²⁴

El arreglo cristalino de una perovskita ideal se describe como una celda unitaria cúbica o pseudocúbica, donde el catión metálico B se encuentra en las esquinas del cubo $(0, 0, 0)$, el catión metálico A, que es de mayor tamaño que B, se encuentra en el centro $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y el anión X (O^{2-} , Cl^- , I^- , etc.), en las posiciones $(\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.²⁴ Esta estructura también puede describirse como una red formada por cadenas de octaedros del tipo BX_6 que comparten esquinas y se extienden indefinidamente en tres dimensiones, y donde el átomo A se localiza en los huecos formados entre cuatro octaedros.²⁵ Dado que las cadenas de octaedros se extienden en todas direcciones, a estas perovskitas se les conoce como perovskitas tridimensionales (3D).

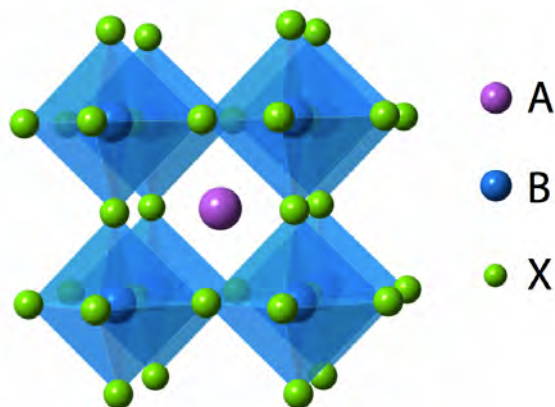


Figura 2.1 Estructura ideal de una perovskita 3D: ABX_3 .

Como ocurre con frecuencia en la naturaleza, la mayoría de las perovskitas se alejan de la idealidad, y dependiendo del tamaño de los átomos en su estructura y de las interacciones entre ellos, adoptan arreglos distorsionados que son responsables de conferirles propiedades únicas, particularmente electrónicas y magnéticas.

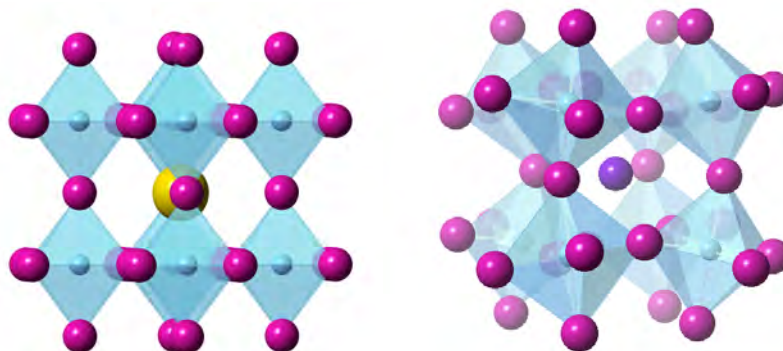


Figura 2.2 Estructuras de BaTiO₃ (izq.) y CaTiO₃ (der.).

Perovskitas de halogenuros

A diferencia de las perovskitas de óxidos, las perovskitas de halogenuros se pueden formar sólo con ciertas combinaciones específicas de elementos. En las perovskitas de óxidos, el estado de oxidación combinado de los cationes metálicos es seis, que se puede conseguir combinando cationes +I y +V, +II y +IV, o +III y +III, lo que da lugar a una gran variedad de especies,²⁶ en cambio al ser X un halogenuro monovalente, sólo puede compensar la carga de cationes con números de oxidación menores, y dado que el radio iónico de X es mayor, B debe ser un catión divalente de menor tamaño, capaz de incorporarse en la geometría octaédrica formada por los halogenuros. En cuanto al catión A, se requiere que sea monovalente y que tenga el tamaño suficiente para estabilizar la estructura.

De acuerdo con las especificaciones anteriores, las perovskitas tridimensionales de halogenuros pueden formarse con cationes B que incluyen los metales alcalinotérreos, las tierras raras divalentes y los metales pesados del grupo 14. Hasta ahora, sólo se han reportado cuatro cationes A capaces de estabilizar estas estructuras: Cs⁺, CH₃NH₃⁺ (metilamonio, MA), HC(NH₂)₂⁺ (formamidinio, FA)²⁷ y Rb⁺,²⁸ o diversas combinaciones de ellos. En los casos de MA y FA, los materiales generados se conocen como perovskitas híbridas, ya que incorporan una fracción orgánica en su estructura.

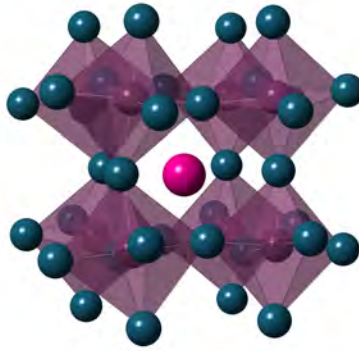


Figura 2.3 Estructura de la perovskita CsPbBr₃.

Perovskitas híbridas

Durante los últimos 20 años, las perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas han atraído la atención de la comunidad científica, debido a las propiedades únicas que presentan, producto de la combinación de las propiedades individuales de sus componentes. En ellas se mezclan, por ejemplo, las propiedades optoelectrónicas y magnéticas, la resistencia mecánica y térmica, características de los materiales inorgánicos, con la versatilidad estructural, propiedades de carga y facilidad de procesamiento propias de las moléculas orgánicas.²⁹

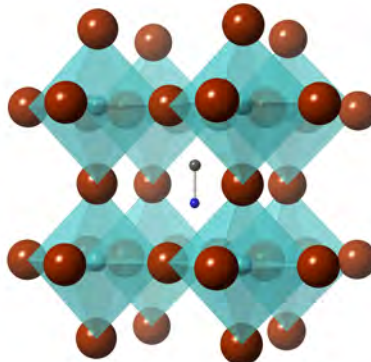


Figura 2.4 Estructura de la perovskita híbrida MAPbBr₃.

En particular, desde el año 2012, la investigación sobre las perovskitas híbridas de halogenuros de plomo (R)PbX₃ y (R)_nPbX₄ ha tenido un aumento significativo, debido al potencial que tienen estos materiales para aplicaciones fotovoltaicas y optoelectrónicas.²⁷ Estos materiales son semiconductores de banda directa,³⁰ con excelentes propiedades de difusión de portadores de carga³¹ y alta eficiencia cuántica de fotoluminiscencia,³² lo que los hace candidatos ideales para aplicaciones en celdas solares, fotodetectores, láseres y diodos emisores de luz (LEDs por sus siglas en inglés).

Otro aspecto que vuelve a esta clase de materiales sumamente interesantes, es la capacidad que se tiene de modular sus propiedades al modificar sus componentes.

Como ejemplo, su fotoluminiscencia puede ajustarse a lo largo de todo el espectro visible y hasta el infrarrojo, reportándose casos de emisiones con localización completamente controlada y con anchos a la media altura del pico (FWHM, por sus siglas en inglés) de aproximadamente 10 nm.³³

Además de sus propiedades optoelectrónicas, estas perovskitas presentan ventajas como fácil procesamiento; pues la síntesis de estos materiales se lleva a cabo por reacciones de autoensamblaje a temperaturas bajas y la obtención de películas delgadas es sencilla por medio de deposición por rotación (*spin coating*) a partir de disoluciones de precursores.²⁹

Perovskitas híbridas bidimensionales (2D)

Derivadas de la estructura 3D, es posible obtener perovskitas de menor dimensionalidad al aumentar el tamaño del catión A. Como ya se mencionó, debido a las limitaciones de tamaño que existen en las perovskitas tridimensionales, sólo existen unos cuantos cationes que pueden ser utilizados para formarlas. No obstante, si se incorporan en la estructura iones orgánicos (aromáticos o alifáticos) más largos, generalmente cationes amonio o diamonio, se generan estructuras en las que las capas de octaedros de halogenuros se separan formando láminas donde las moléculas orgánicas actúan como separadores entre ellas.³⁴

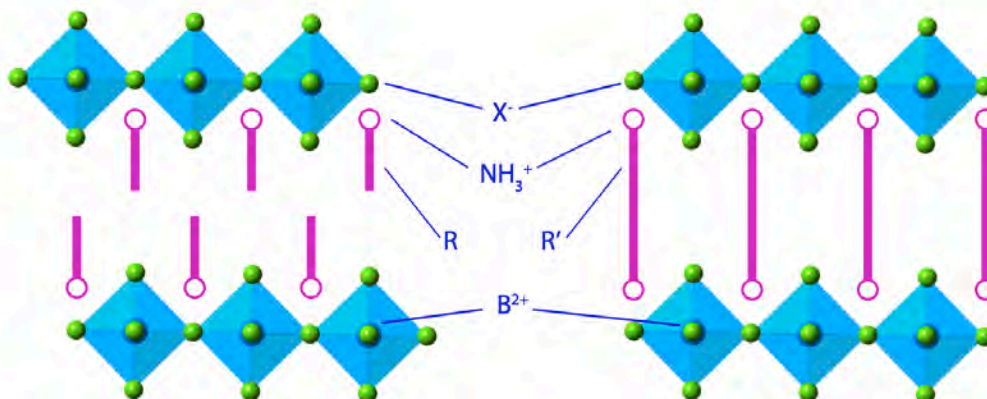


Figura 2.5 Representación esquemática de las estructuras básicas de las perovskitas 2D.

La fórmula general de estas perovskitas es $(R-NH_3)_2BX_4$ o $(H_3N-R-NH_3)BX_4$ para cationes mono y divalentes, respectivamente. Si el catión es divalente se generará una monocapa de moléculas orgánicas intercalada entre los octaedros inorgánicos, y si el catión es monovalente, se generará una bicapa orgánica.²⁹

Dependiendo de la dirección en la que se localice la separación entre láminas o “corte” en la estructura tridimensional, será el tipo de perovskita 2D que se genere. El caso más común, son las perovskitas 2D de la familia $\langle 100 \rangle$, donde el corte se genera a lo

largo de la dirección $\langle 100 \rangle$ de la estructura 3D, formándose láminas uniformes donde los octaedros están conectados por las esquinas, pero sólo en dos dimensiones. En cambio, si la separación de las láminas se hace en la dirección $\langle 110 \rangle$, se genera una perovskita bidimensional con láminas “corrugadas” donde los octaedros están conectados en un arreglo tipo “zig-zag”, donde el ancho de la capa inorgánica, depende del número de octaedros que estén conectados por las esquinas en la dirección $\langle 100 \rangle$. Este tipo de estructuras son mucho más raras que las tipo $\langle 100 \rangle$.³⁴

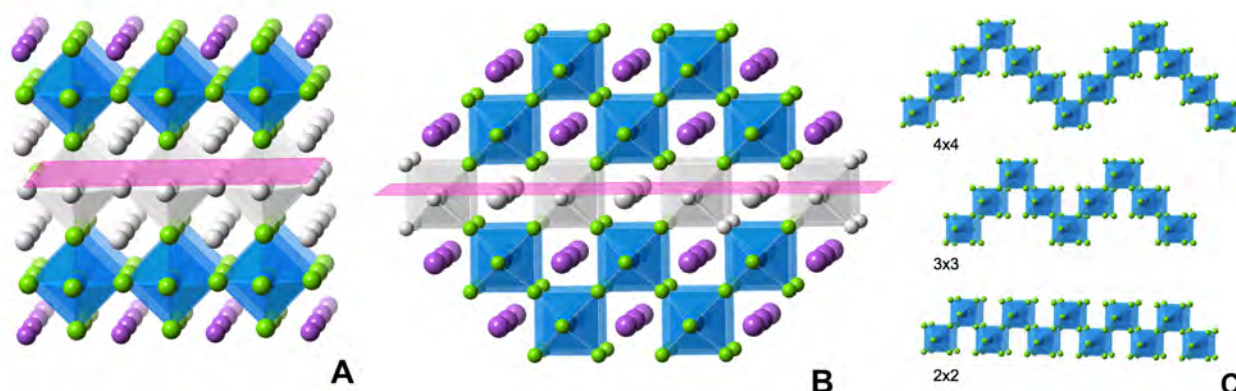


Figura 2.6 Representación esquemática de los “cortes” en una perovskita 3D para generar una perovskita 2D tipo $\langle 100 \rangle$ (A) y $\langle 110 \rangle$ (B). Representación de las estructuras posibles para una perovskita 2D $\langle 110 \rangle$ (C).

Al igual que sus análogas en tres dimensiones, estas perovskitas se generan de manera espontánea por medio de reacciones de autoensamblaje. A pesar de que aún no existe un estudio profundo, se cree que las fuerzas directrices de su formación involucran tres factores: la preferencia de los iones inorgánicos a formar una red bidimensional de octaedros por enlaces iónicos, los enlaces de hidrógeno entre las moléculas orgánicas y las capas inorgánicas, y las interacciones laterales de tipo van der Waals entre las moléculas orgánicas.³⁴

La interacción entre los iones amonio y las láminas inorgánicas en la perovskita es muy importante en la formación de la estructura final de esta clase de materiales, especialmente sobre la conformación y orientación de las láminas de octaedros.³³ Por ejemplo, en el caso de las perovskitas formadas con iones diamonio, existirá más rigidez en la estructura, debido al anclaje entre las cabezas NH_3^+ y las láminas inorgánicas por ambos lados, mientras que en el caso de los cationes orgánicos monovalentes, cada cadena orgánica está conectada únicamente con una lámina inorgánica, y las interacciones entre la bicapa orgánica son del tipo van der Waals, lo que le confiere más flexibilidad a la estructura.

Los enlaces de hidrógeno $\text{NH}_3^+ \cdots \text{X}^-$ se presentan generalmente de dos formas: entre una cabeza amonio y dos halógenos puente y uno terminal (Figura 2.7b), o con dos halógenos terminales y uno puente.³⁴ A pesar de que no existen restricciones estrictas en cuanto al largo de los separadores orgánicos, sí las hay para el ancho de

las moléculas: éste no debe ser mayor que el área definida por los halogenuros terminales de cuatro octaedros adyacentes conectados por las esquinas, esto es debido a que se tiene que mantener la concentración de cationes adecuada para el balance de cargas en la estructura; moléculas más anchas podrían presentar impedimento estérico con moléculas adyacentes, evitando que el número de cationes orgánicos sea suficiente para la formación de la estructura deseada.²⁵

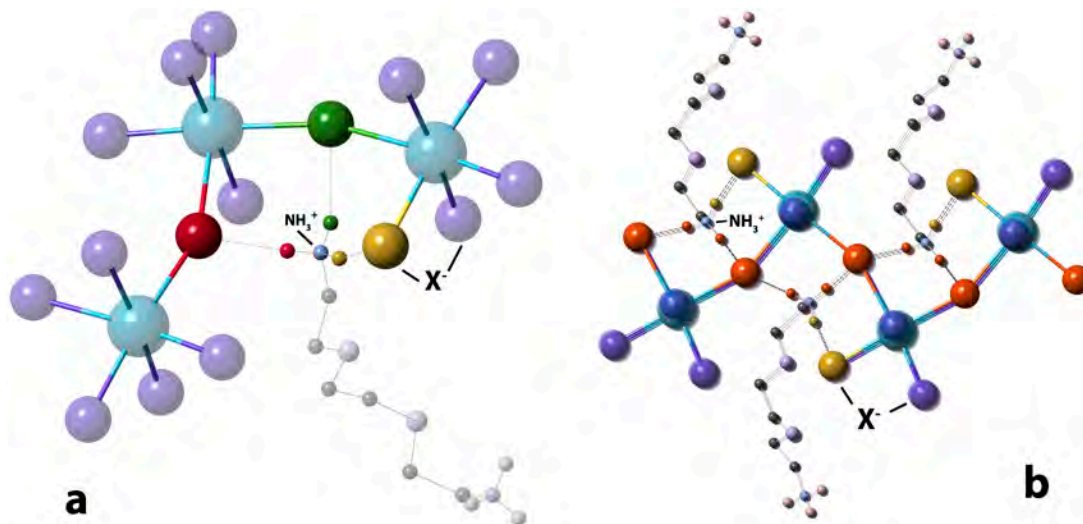


Figura 2.7 Enlaces de hidrógeno entre las cabezas NH₃⁺ y los halogenuros en una perovskita híbrida, en (b) se muestra la interacción con dos halogenuros puente y uno terminal.

Estructura electrónica de las perovskitas 2D

Las perovskitas híbridas tienen un comportamiento de semiconductores donde el *bandgap* está definido por el traslape entre los orbitales del metal y el halogenuro, y a pesar de que la contribución del catión orgánico sobre sus propiedades electrónicas es indirecta, su influencia es determinante. La importancia de las moléculas orgánicas radica en la forma en que dirigen la estructura, ya que a través de interacciones coulombicas y estéricas deforman la red cristalina, de tal manera que la inclinación de los octaedros en las láminas inorgánicas modifica la estructura electrónica en la frontera de las bandas, y a su vez, el ancho del *bandgap*.²⁷

En las perovskitas 2D, se presenta de forma natural un confinamiento cuántico debido a la separación de las láminas inorgánicas por los cationes orgánicos, donde las capas octaédricas actúan como los pozos cuánticos y los separadores orgánicos como barreras de potencial. Las capas orgánicas tienen una constante dieléctrica menor y un *bandgap* mayor que la fracción inorgánica, y cuando esto se combina con la estructura bidimensional del material, se favorece la formación de excitones estables con altas energías de enlace en las láminas inorgánicas.³³

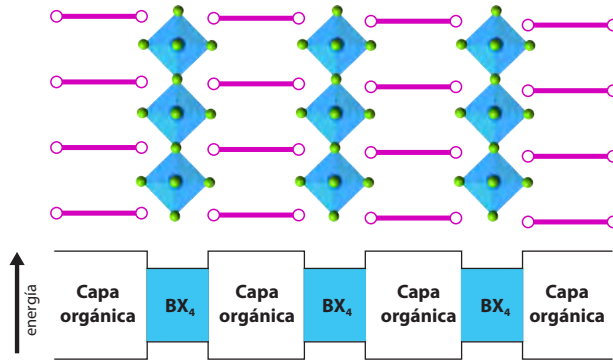


Figura 2.8 Representación esquemática de los niveles energéticos de las perovskitas 2D. Se muestran los múltiples pozos cuánticos.

Perovskitas en LEDs

Recientemente se han realizado diversos estudios para evaluar el desempeño de esta clase de materiales como capas emisoras en diodos emisores de luz (LEDs). Las ventajas que presentan frente a los semiconductores inorgánicos utilizados actualmente, son su facilidad de procesamiento en disolución, que además no requiere altas temperaturas, y la posibilidad de modular su *bandgap* óptico en la región del espectro visible al modificar su composición, morfología o tamaño de partícula.

Los dispositivos reportados hasta la fecha presentan emisiones monocromáticas de colores puros, con bandas estrechas de apenas unas decenas de nanómetros. Para su fabricación se han utilizado perovskitas de halogenuros, híbridas y completamente inorgánicas y se han probado películas delgadas policristalinas y de nanopartículas de estos materiales.^{32,35,36} El uso de los materiales nanoestructurados está motivado por las mejoras en sus propiedades optoelectrónicas debidas al confinamiento cuántico, el cual, como ya se mencionó, existe de forma natural en las perovskitas de dos dimensiones.

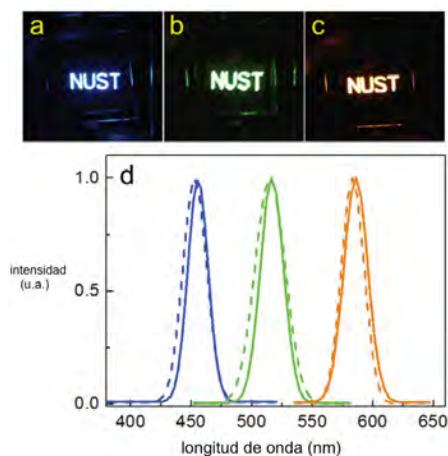


Figura 2.9 (a,b,c) fotografía de LEDs de puntos cuánticos (QD) de perovskita CsPbX_3 fabricados en la Universidad de Ciencia y Tecnología de Nanjing. (d) espectros de electroluminiscencia de los dispositivos (línea continua) y de fotoluminiscencia (línea punteada) de los QDs en dispersión en hexano.³⁵

En 2016, Liang y sus colaboradores de la Universidad de Madison, reportaron la fabricación de un LED violeta utilizando la perovskita híbrida bidimensional $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ (PEA= 2-feniletilamonio) como capa activa. Este material tiene un *bandgap* de 3 eV; los bordes de sus bandas de valencia y conducción están colocados en -5.85 y -2.85 eV, respectivamente. Con un voltaje de encendido de 2.5 V, su mejor dispositivo presentó una electroluminiscencia centrada en 410 nm con una FWHM de 14 nm y una eficiencia cuántica externa de 0.04 %.³²

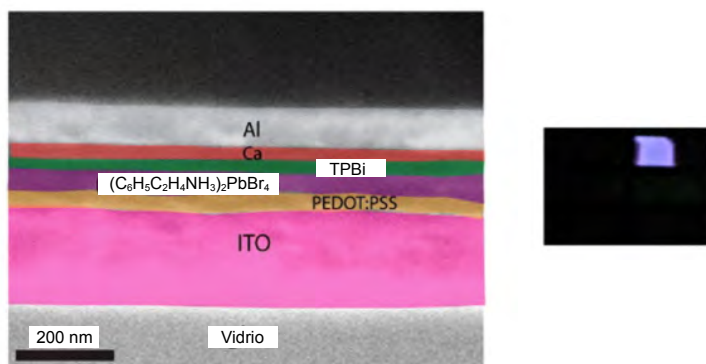


Figura 2.10 Micrografía de SEM de la arquitectura y fotografía de la emisión de luz del dispositivo fabricado por Liang.³² Modificado de referencia.

Generalmente los dispositivos LED de perovskita se fabrican a partir de múltiples capas, siguiendo una arquitectura tipo sándwich, donde la capa activa, o emisora, se coloca entre los electrodos. Para mejorar el desempeño de estos LEDs, se utilizan también películas inyectoras de huecos (HIL por sus siglas en inglés) e inyectoras de electrones (EIL).

La arquitectura más común consiste en un electrodo transparente –vidrio recubierto con óxido de indio y estaño (ITO) u óxido de estaño dopado con flúor (FTO)– como ánodo, después una capa inyectora de electrones (TiO_2 , ZnO, diversos fulerenos funcionalizados, poli-(9,9-dioctilfluoreno), etc.), luego la capa emisora (perovskita en este caso), la capa inyectora de huecos (PEDOT:PSS, spiro-MeOTAD, TFB, etc.) y por último, el cátodo. También pueden fabricarse en orden inverso: HIL/perovskita/EIL. En el primer caso, la luz generada se transmite a través de la capa inyectora de electrones y el electrodo transparente, y en el segundo a través de la capa inyectora de huecos.

La selección de los componentes adecuados es crucial para obtener la mayor eficiencia del dispositivo. Es importante optimizar la inyección de cargas en las interfases entre las capas, ya que de esto depende la recombinación y la generación de luz. Idealmente, las cargas inyectadas por los electrodos deben transportarse eficientemente a la película emisora, donde deben confinarse, para promover la recombinación. La elección de los materiales que servirán como HIL y EIL, depende de la alineación de sus valores de *bandgap* y de su compatibilidad química con los demás

componentes (solubilidad, estabilidad, etc.). En los LEDs de perovskitas (pLEDs) se busca que la HIL tenga poca afinidad por los electrones, y que la EIL tenga valores profundos de *bandgap*, para ser capaz de bloquear los huecos.³³

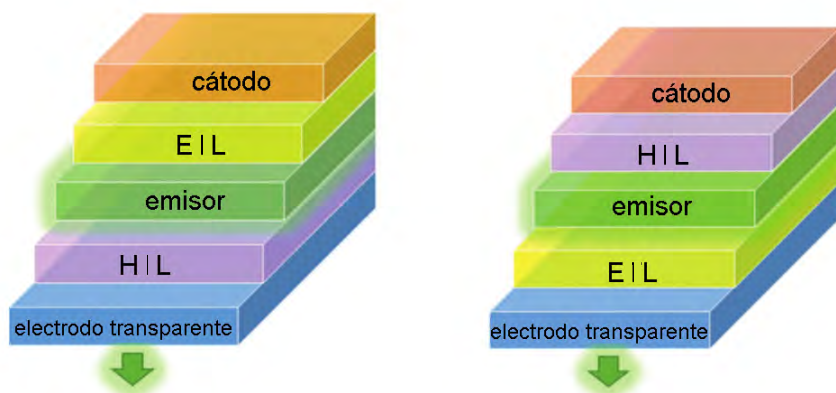


Figura 2.11 Representación de las arquitecturas HIL/perovskita/ELT (izquierda) y ELT/perovskita/HIL (derecha).

La morfología y espesor de las películas, principalmente de la emisora, es también determinante en el desempeño de estos dispositivos. Mientras más delgada sea la película emisora, mejor será el confinamiento espacial de cargas en ella, lo que asegura una mayor probabilidad de recombinación electrón-hueco, además de que en películas delgadas, las pérdidas por reabsorción se minimizan. Por otro lado, mientras más delgada sea una película, se vuelve más difícil lograr una cobertura homogénea, y al existir defectos en la capa emisora, puede haber contacto entre las capas HIL y EIL, lo que disminuye la eficiencia del dispositivo. Debido a esto, siempre se busca optimizar la formación de las películas delgadas y de las interfaces entre ellas.

LEDs blancos de perovskitas

En la búsqueda de fuentes de iluminación blanca, las perovskitas de halogenuros han atraído atención debido al buen funcionamiento que han demostrado en pLEDs de colores sólidos. Hasta ahora, los reportes de la implementación de estos materiales siguen las pautas marcadas para los LEDs blancos convencionales: la combinación de varios emisores de diferentes colores para generar luz blanca, o la conversión de luz azul a blanca, utilizando uno o varios fósforos.

Zhang y sus colaboradores, fabricaron un prototipo de LED blanco, combinando dos fósforos: puntos cuánticos de $(\text{MA})\text{PbBr}_3$ de emisión verde, con $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (KSF) de emisión roja, sobre un chip de GaN con emisión azul.³⁷ Por su parte, Li *et al.* obtuvieron un LED de emisión blanca al recubrir un chip azul con dos películas de puntos cuánticos de CsPbX_3 , una con emisión roja y otra con emisión verde. El color de emisión de este material, se modula con la proporción de halogenuros en su estructura. Posteriormente, Huang fabricó dispositivo similar al de Li, para el cual sintetizó un

composito de las nanoestructuras de perovskita de emisión roja y verde, y una matriz oligomérica poliédrica de silsesquioxano, como protector para mejorar su estabilidad ambiental.³⁸

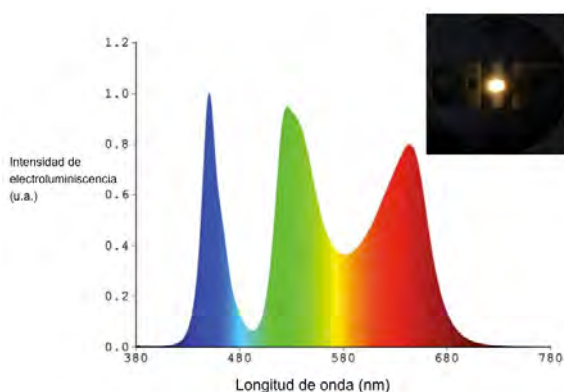


Figura 2.12 Espectro de emisión y fotografía del dispositivo fabricado por Huang *et. al.*³⁸

Perovskitas híbridas de emisión blanca

En el año 2013, en la Universidad de Stanford, Emma Dohner y un equipo liderado por la Dra. Hemamala Karunadasa, sintetizaron una perovskita híbrida de dos dimensiones (110) con una emisión blanca de amplio espectro. Este material (N-MEDA)[PbBr₄] (N-MEDA = N¹-metiletano-1,2-diamonio) tiene un *bandgap* de ~330 nm (3.8 eV) y al ser excitado con luz ultravioleta de 380 nm presenta una emisión que abarca todo el espectro visible, con un máximo en 558 nm –lo que la vuelve luz blanca cálida– y una anchura a media altura de 165 nm. Su eficiencia cuántica de fotoluminiscencia (PLQE por sus siglas en inglés) es de 0.5 % y, al igual que la cromaticidad de su emisión, puede modularse al intercambiar en diferentes proporciones el bromo por cloro. Como ejemplo, la especie (N-MEDA)[PbBr_{2.8}Cl_{1.2}], presenta una eficiencia cuántica de 1.5 % y su emisión tiene un desplazamiento al azul, generándose luz blanca fría.³⁹

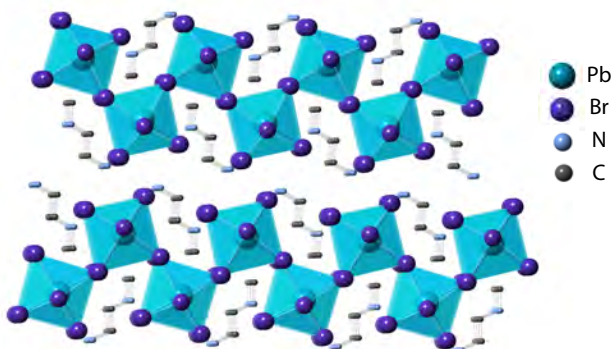


Figura 2.13 Estructura cristalina de (N-MEDA)[PbBr₄], los átomos de H se han omitido por claridad.

Este descubrimiento representó un parteaguas en la investigación sobre materiales como fuente única de emisión blanca, ya que sólo existían algunos reportes de nanocristales de CdSe que presentan este comportamiento. Como se ha mencionado a lo largo de este texto, las propiedades optoelectrónicas de estas perovskitas pueden

modularse y optimizarse por diferentes métodos, lo que abrió un campo de posibilidades de exploración sobre emisores de luz blanca.

Fue el mismo equipo el que en 2014, reportó la síntesis de una nueva familia de perovskitas (EDBE)[PbX₄] (EDBE = 2'2-(etilendioxi)bis(etilamonio)) y X= Cl o Br, con orientación <110>. De esta serie, la especie (EDBE)[PbBr₄] presenta una eficiencia cuántica mejorada de 9 %. Al igual que su análogo con el sepador N-MEDA, esta perovskita presenta una emisión ancha que cubre todo el espectro visible, pero con el máximo localizado en 573 nm y una anchura a media altura de 215 nm cuando se excita con luz de ultravioleta de 365 nm.⁴⁰

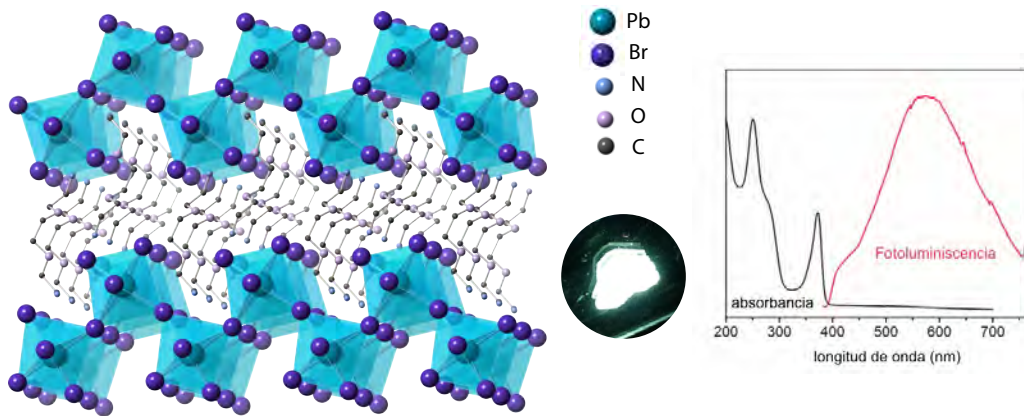


Figura 2.14 Estructura cristalina, espectro de emisión y absorción, y fotografía de un cristal de (EDBE)[PbBr₄] emitiendo luz bajo excitación UV.⁴⁰

Para probar su estabilidad, encapsularon una muestra cristalina de este material al vacío en una cámara de cuarzo y al ser irradiada con una lámpara de 365 nm, presentó una emisión continua y estable por tres meses. También realizaron estudios preliminares sobre su mecanismo de emisión y se cree que el fenómeno de banda ancha se genera por estados excitados autoatrapados, debidos a las deformaciones elásticas en la red cristalina, que a su vez tienen relación con las capas corrugadas de octaedros inorgánicos del material.⁴¹

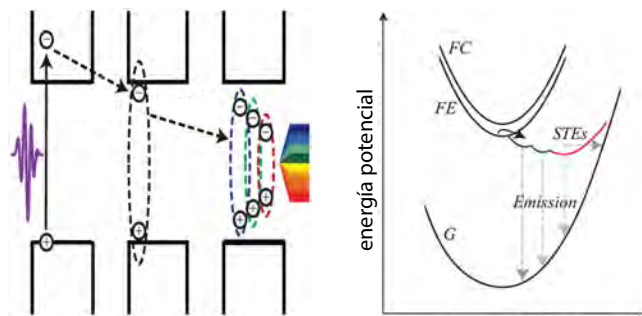


Figura 2.15 Esquematización del mecanismo de fotoluminiscencia propuesto para las perovskitas laminares con emisión blanca. FE: estado de excitón libre, FC: estado de portador de carga libre, STE: estados excitados autoatrapados, G: estado basal.⁴¹

A partir de estas familias de perovskitas, han surgido otros dos reportes sobre materiales de la misma clase que también presentan emisiones de amplio espectro. En 2015, Yangui reportó la perovskita $\langle 100 \rangle$ $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbBr}_4]$ que presenta emisión blanca con un FWHM de ~ 100 nm.⁴² Posteriormente, en 2017 Mao *et. al.* presentaron una perovskita $\langle 100 \rangle$ α - $(\text{DMEN})[\text{PbBr}_4]$ (DMEN = 2-(dimetilamino)etilamina), con un arreglo 3x3 de los octaedros en las láminas inorgánicas, que presenta una emisión blanca fría,⁴³ con mayores contribuciones en la región azul del espectro visible, si se compara con las de Dohner.

A pesar de que se han hecho diversos estudios para comprender el mecanismo de emisión de esta clase de materiales, y de que se ha planteado su potencial aplicación en dispositivos de emisión de luz, hasta la fecha no existe un reporte de la implementación de estos materiales como capa activa de un LED. En este contexto, elegimos la perovskita $(\text{EDBE})[\text{PbBr}_4]$ –que es la que presenta mayor eficiencia cuántica de fotoluminiscencia y una muy buena estabilidad de emisión– para implementarla como única capa activa en un dispositivo pLED de emisión blanca.

Capítulo 3

Hipótesis

La perovskita híbrida (EDBE)[PbBr₄] podrá ser implementada exitosamente como capa activa en un diodo emisor de luz y el dispositivo fabricado presentará una electroluminiscencia de banda ancha en el espectro visible, generando luz blanca.

Capítulo 4

Objetivos

Objetivo general

Diseñar, fabricar y caracterizar un diodo emisor de luz blanca, cuya capa activa sea la perovskita híbrida (EDBE)[PbBr₄].

Objetivos particulares

Sintetizar y caracterizar la perovskita (EDBE)[PbBr₄].

Desarrollar métodos para el depósito de películas delgadas de (EDBE)[PbBr₄].

Diseñar una arquitectura adecuada para la incorporación de (EDBE)[PbBr₄] en un LED.

Fabricar los dispositivos LED con (EDBE)[PbBr₄] como capa activa.

Caracterizar los dispositivos obtenidos.

Capítulo 5

Metodología

Consideraciones generales

Todos los reactivos utilizados fueron adquiridos de proveedores comerciales y fueron utilizados sin ningún tratamiento previo.

El depósito de películas se realizó con un *spin coater* marca Laurell modelo WS 650MZ 23NPP.

Los patrones de difracción de rayos X en polvos se obtuvieron en un difractómetro marca Rigaku modelo ULTIMA IV, con radiación de lámpara de Cu ($\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$) y detector de centelleo. Se realizaron experimentos con geometría de Bragg-Brentano y en modo de haz rasante.

Los termogramas de las muestras se obtuvieron en un equipo modelo TGA Q5000IR de TA Instruments usando una atmósfera de N_2 y una rampa de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Los análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR) se hicieron en un espectrómetro ALPHA-P Bruker utilizando un módulo de reflexión total atenuada (ATR), midiendo 32 barridos por muestra, de 4000 a 400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} .

Para analizar la morfología de las películas delgadas, se utilizó un microscopio de fuerza atómica AFM Nanosurf EasyScan2. Se utilizó en modo de contacto y se delimitaron áreas de análisis de 5 , 20 y $50 \text{ }\mu\text{m}$.

El depósito de metales en cámara de vacío se realizó con una evaporadora Angstrom Engineering bajo una atmósfera controlada de N_2 , dentro de una caja de guantes Pure Lab, de Innovative Technology.

Para estudiar la fotoluminiscencia de las películas de perovskita, se utilizó un láser de He-Cd con una longitud de onda de 325 nm como fuente de excitación. La detección se realizó mediante un espectrómetro Acton SpectraPro 2500i. El sistema de fotoluminiscencia es continuo, por lo que el láser excita la muestra en todo momento y la detección de la señal de emisión es bajo excitación simultánea.

Las imágenes de microscopia electrónica de transmisión de barrido (STEM) y el análisis elemental de las películas de los dispositivos se obtuvieron utilizando un microscopio JEOL JEM-ARM200F equipado con un espectrómetro EDS, mediante la técnica de contraste Z. La preparación de las muestras para análisis transversal se realizó con un haz de iones focalizados (FIB) JEOL JEM 9320.

Los espectros de emisión de los dispositivos fueron medidos a un voltaje de funcionamiento de 12 V, utilizando un espectrómetro Ocean Optics USB4000. A partir de los espectros de emisión y de los valores de igualación de color \bar{x} , \bar{y} y \bar{z} , se calcularon las coordenadas CIE de la luz emitida.

Síntesis de (EDBE)[PbBr₄]

Reactivos

Los siguientes reactivos para la síntesis del material fueron adquiridos de *Sigma-Aldrich*:

Bromuro de plomo (PbBr₂) 99.999 %, 2'2[etilendioxo]-bis[etilamina] (EDBE) 98 %, ácido bromhídrico (HBr) grado reactivo ACS 48 %, N,N-dimetilformamida (DMF) anhídrido 99.8 %, tolueno (C₆H₅CH₃) anhídrido 99.8 %, etanol (C₂H₅OH) anhídrido, éter etílico ((CH₂H₅)₂O) grado reactivo ACS ≥98 %.

Síntesis

Síntesis de (EDBE·2Br)

Previo a la síntesis del material, se preparó la sal de amonio de EDBE: (EDBE·2Br). Para ello, se disolvió 1 mL de la amina EDBE (6.85 mmol) en 2 mL de etanol y se agregó un exceso de HBr concentrado (8.89 M) hasta que se alcanzó un pH de 1, para asegurar que toda la amina se protonara. Se evaporaron los volátiles a presión reducida y se obtuvo un aceite amarillo que al enfriarse dio lugar a una sal blanca (1.4 g, 4.52 mmol, rend. 66%) con un punto de fusión de 95 °C.

Síntesis de (EDBE)[PbBr₄]

La perovskita (EDBE)[PbBr₄] se obtuvo mediante una modificación a la síntesis reportada por Dohner,⁴⁰ bajo condiciones ambientales, sin necesidad de atmósfera controlada.

Se disolvieron 200 mg de EDBE·2Br (0.64 mmol) en 2 mL de DMF y se agregaron 200 mg de PbBr₂ (0.54 mmol). La disolución anterior se calentó a 80 °C para asegurar la completa disolución del PbBr₂. Luego, a temperatura ambiente, se adicionó esta disolución gota a gota a 10 mL de tolueno bajo agitación vigorosa y constante, lo que resultó en una suspensión blanca. Se continuó la agitación 10 min tras terminar la

adición (Figura 5.1). El sólido resultante fue recuperado mediante centrifugación a 6000 rpm por 5 min, y posteriormente lavado tres veces con 5 mL de éter etílico. El polvo obtenido se sometió a un tratamiento térmico (recocido) a 85 °C por 12 h, tras el cual se obtuvieron 340 mg de un sólido blanco cristalino para un rendimiento de 92 %. Se realizaron análisis termogravimétricos, de espectroscopia en el infrarrojo y se obtuvo el patrón de difracción de rayos X en polvos para corroborar la identidad del material.

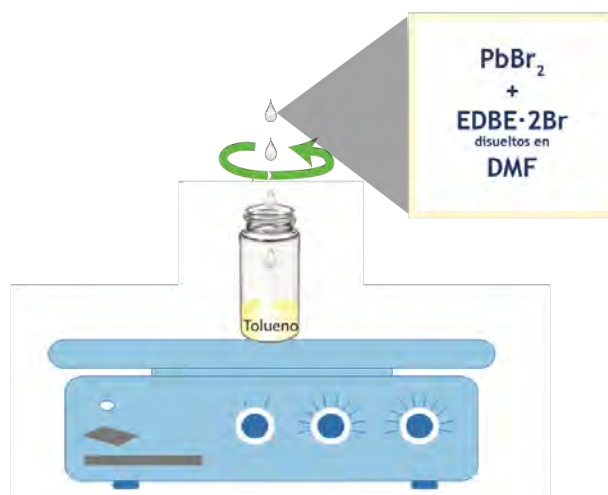


Figura 5.1 Esquema del montaje de la reacción para la síntesis de (EDBE)[PbBr₄]

Preparación de películas delgadas de (EDBE)[PbBr₄]

Materiales y reactivos

(EDBE)[PbBr₄], N,N-dimetilformamida (DMF) anhidra 99.8 % (Sigma-Aldrich), PEDOT:PSS (Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato)) en disolución acuosa CLEVIOS™ PVP Al 4083 (Heraeus), vidrio recubierto con ITO, R_S = 4 - 10 Ω/sq, 1.1 mm (Delta Technologies).

Fabricación de películas delgadas de (EDBE)[PbBr₄]

Los sustratos de vidrio/ITO, se cortaron en piezas de ~1.5 cm² y tuvieron un proceso de limpieza con agua destilada y etanol. Después, un tratamiento térmico a 80 °C por 4 h para eliminar los restos de disolvente y posteriormente se sometieron a un tratamiento de plasma UV por 10 min. Este último proceso mejora la adherencia del sustrato con las películas a depositar.

Se preparon disoluciones de diversas concentraciones (20, 40, 80 y 160 mg/mL) de (EDBE)[PbBr₄] en DMF y se depositaron por *spin coating* a diferentes velocidades (1000, 2000, 3000, 4000 y 5000 rpm) por un minuto, sobre los sustratos de vidrio. Posteriormente, se sometieron a tratamiento térmico a 80 °C por 30 min. Para estudiar la adherencia del material con los demás componentes de los dispositivos, se hicieron películas de perovskita sobre sustratos a los que previamente se les depositó una capa

de PEDOT: PSS, que sirve como capa inyectora de huecos. Para el depósito de esta película, el PEDOT:PSS se filtró previo al depósito para eliminar posibles grumos, y las películas se fabricaron a 4000 rpm por un minuto, con un tratamiento térmico posterior de 120 °C por 20 min. Las películas obtenidas se analizaron mediante microscopia de fuerza atómica (AFM) y a partir de las micrografías obtenidas se eligieron las condiciones adecuadas para la fabricación de películas delgadas de (EDBE)[PbBr₄].

Fabricación de dispositivos

Materiales y reactivos

(EDBE)[PbBr₄], N,N-dimetilformamida (DMF) anhidra 99.8 % (Sigma-Aldrich), PEDOT:PSS disolución acuosa CLEVIOS™ P VP AI 4083 (Heraeus), vidrio recubierto con ITO, R_S = 4 - 10 Ω/sq, 1.1 mm (Delta Technologies). aleación de Field 32.5 % Bi, 51 % In, 16.5 % Sn (Rotometals), calcio metálico granular 99 % (Sigma-Aldrich), lingote de plata metálica 99.999% (Sigma-Aldrich), lingote de aluminio metálico 99.999% (Sigma-Aldrich).

Fabricación

Una vez que se analizaron las diferentes películas y se eligieron las condiciones óptimas de depósito de (EDBE)[PbBr₄], se prosiguió a fabricar los dispositivos emisores de luz.

Los sustratos de ITO tuvieron el mismo tratamiento de limpieza descrito en el paso anterior y se les depositó una capa de PEDOT:PSS. Cada película de perovskita se fabricó a partir de 100 μL de una disolución en DMF de (EDBE)[PbBr₄] [160 mg/mL], que se depositó a 3000 rpm por un minuto, tras lo cual se les dio un tratamiento térmico a 80 °C por 30 min. Una vez que la película de perovskita estuvo seca, los dispositivos se separaron en dos lotes a los que se les depositaron diferentes cátodos.

A uno de los lotes, se le colocaron electrodos de aleación de Field por depósito de gota. Para esto, la aleación de Field se fundió a 110 °C y se le retiró la escoria, se calentaron los dispositivos a la misma temperatura para evitar la solidificación de la aleación, y se colocaron cuatro gotas del metal fundido en cada dispositivo, lo que dio lugar a cuatro pixeles independientes en cada sustrato una vez que la aleación se solidificó.

A la otra mitad, se le depositaron electrodos de Ca/Ag y Ca/Al por medio de evaporación en el vacío, primero la película de calcio y posteriormente la de plata o aluminio, con un espesor de 50 nm cada una.

Finalmente se realizaron los análisis de la electroluminiscencia de los dispositivos.

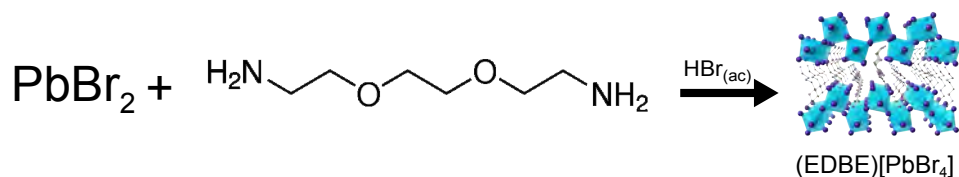
Resultados y discusión

La perovskita híbrida (EDBE)[PbBr₄] se obtuvo de manera sencilla mediante una síntesis de autoensamblaje a temperatura ambiente. Un factor clave para la fabricación de los dispositivos LED es su arquitectura y la preparación de las películas de los componentes, por ello estudiaron diversas condiciones de depósito de la capa emisora y capas conductoras. Posteriormente se realizaron las pruebas del funcionamiento del dispositivo y los análisis de la luz emitida.

Síntesis del material y caracterización

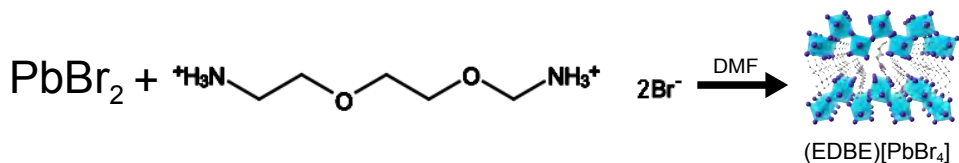
Síntesis de (EDBE)[PbBr₄]

La síntesis química de la perovskita híbrida (EDBE)[PbBr₄] se llevó a cabo mediante una modificación a la síntesis original reportada del material (Ecuación 6.1).⁴⁰ Inicialmente se realizaron ensayos replicando el método de Dohner *et al.* en HBr a baja temperatura (-87 °C) para obtener el material policristalino, sin embargo, se observó que incluso después de lavar en repetidas ocasiones el producto final con éter etílico, permanecían remanentes del ácido, lo que generaba una fluorescencia amarillenta del material. Por esta razón, se buscó una ruta sintética que no involucrara el uso de HBr como disolvente.



Ecuación 6.1

En el método de Dohner *et al.*, el HBr se utiliza como medio de reacción por dos razones: protona la amina para formar el catión orgánico diamonio y disuelve el PbBr₂, cuya solubilidad en agua es baja. Para reemplazarlo, se eligió DMF como disolvente, dado que es capaz de disolver al PbBr₂. Se decidió también sintetizar previamente la sal de amonio de EDBE y de esta manera evitar el uso de HBr.



Ecuación 6.2

Posteriormente se realizaron experimentos siguiendo un método ampliamente utilizado para sintetizar perovskitas híbridas,⁴⁴ éste consiste gotear una disolución de los precursores en un disolvente poco polar para precipitar el material deseado. En este caso, se preparó una disolución en DMF de la sal orgánica de amonio (EDBE·2Br) y el bromuro de plomo, la disolución se goteó lentamente en tolueno que se encontraba bajo agitación constante a temperatura ambiente. A diferencia del método original donde se utiliza la temperatura para controlar la formación del material, en este caso es la velocidad de adición la que modula el autoensamblaje.

Una vez que el precipitado fue recuperado de la suspensión en tolueno y lavado con éter etílico, se sometió a un tratamiento térmico tras el cual se observó que la intensidad de la fluorescencia aumentó respecto al material sin tratamiento térmico (Figura 6.1), además de que ya no presentaba la coloración amarilla que se observaba en los materiales sintetizados en HBr.

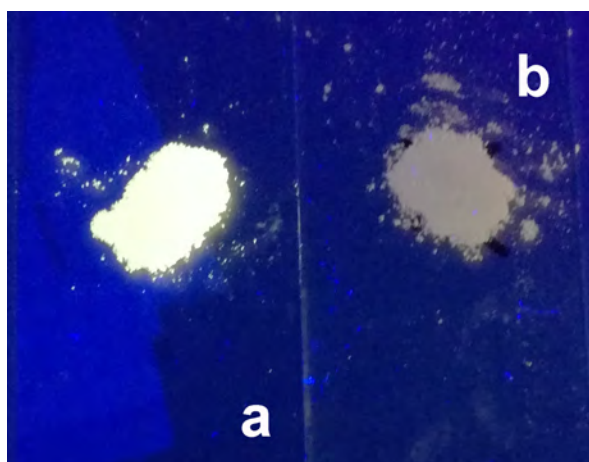


Figura 6.1 Fluorescencia de los polvos de (EDBE)[PbBr₄] tras recibir tratamiento térmico (a) y sin tratamiento térmico (b)

Caracterización de (EDBE)[PbBr₄]

El espectro FTIR de la perovskita (EDBE)[PbBr₄] concuerda con los datos reportados para el material,⁴⁰ además se analizó la sal de bromuro de EDBE y al compararlo con el espectro de la perovskita se puede observar la ausencia de las bandas de estiramiento N-H en la perovskita (3400, 2000 y 1580 cm⁻¹)⁴⁵, probablemente esto es debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre los hidrógenos del catión orgánico y los bromuros de los octaedros que forman la perovskita (Figura 2.7) y la ausencia de las señales asociadas a esta vibración sería un indicativo de la formación del material. (Figura 6.2)

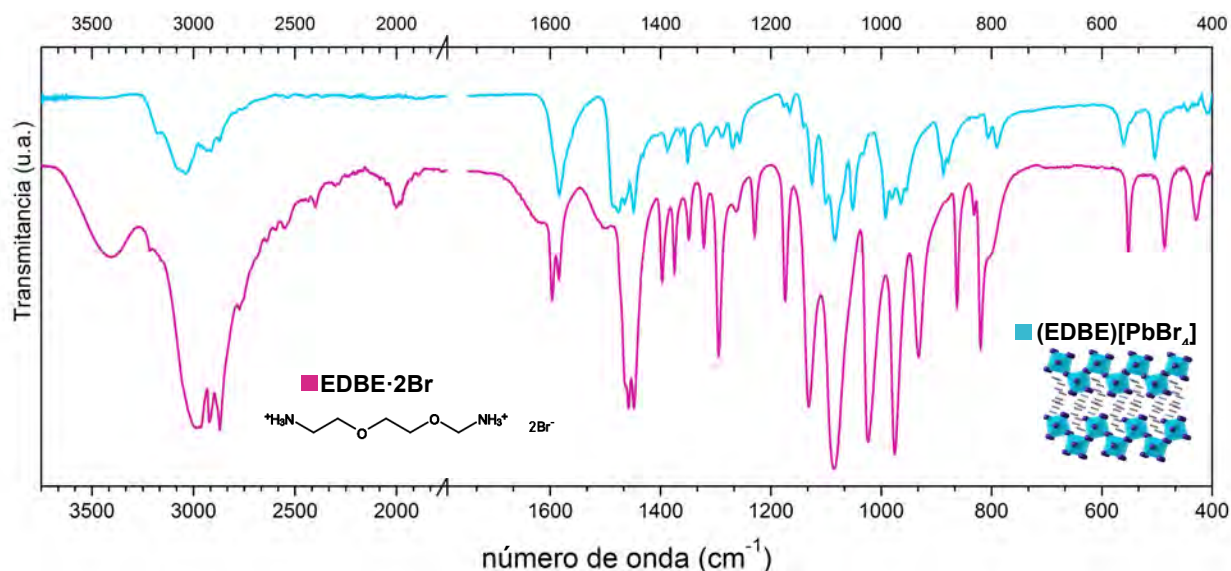


Figura 6.2 Espectros FTIR de la perovskita (EDBE)[PbBr₄] y la sal EDBe·2Br.

Por su parte, el análisis termogravimétrico muestra que el material es estable hasta 260 °C, después de este punto comienza una etapa de descomposición que termina en ~385 °C; el porcentaje de esta pérdida concuerda con la de bromuro de EDBe, que representa un 44% de la masa molar total. Este dato es importante para los fines prácticos del material, ya que una buena estabilidad térmica es necesaria para poder incorporarlo en los dispositivos. Nuestro termograma coincide con el reportado para el material.⁴⁰

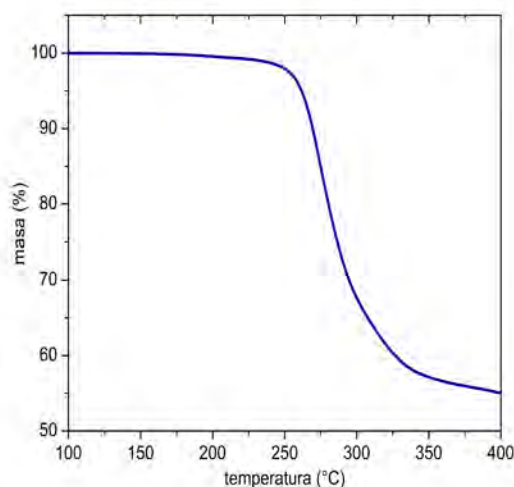


Figura 6.3 Termograma de (EDBE)[PbBr₄]

El patrón de difracción de polvos confirma la obtención de una sola fase de la perovskita con estructura laminar, cuyos picos de difracción coinciden con el patrón de difracción de polvos simulado a partir de la estructura obtenida por difracción de monocristal⁴⁰ (Figura 6.4, patrón inferior).

En el patrón experimental, se observa la dominancia de los picos de difracción asociados con los planos $(0k0)$, esto sugiere que los cristales presentan una orientación preferencial donde el eje b se encuentra en dirección perpendicular al plano del sustrato. Por esta misma razón los picos de difracción correspondientes a los planos perpendiculares al sustrato: $(h00)$, (021) , $(hk0)$, etc, son de baja intensidad o están ausentes en el patrón (Figura 6.4).

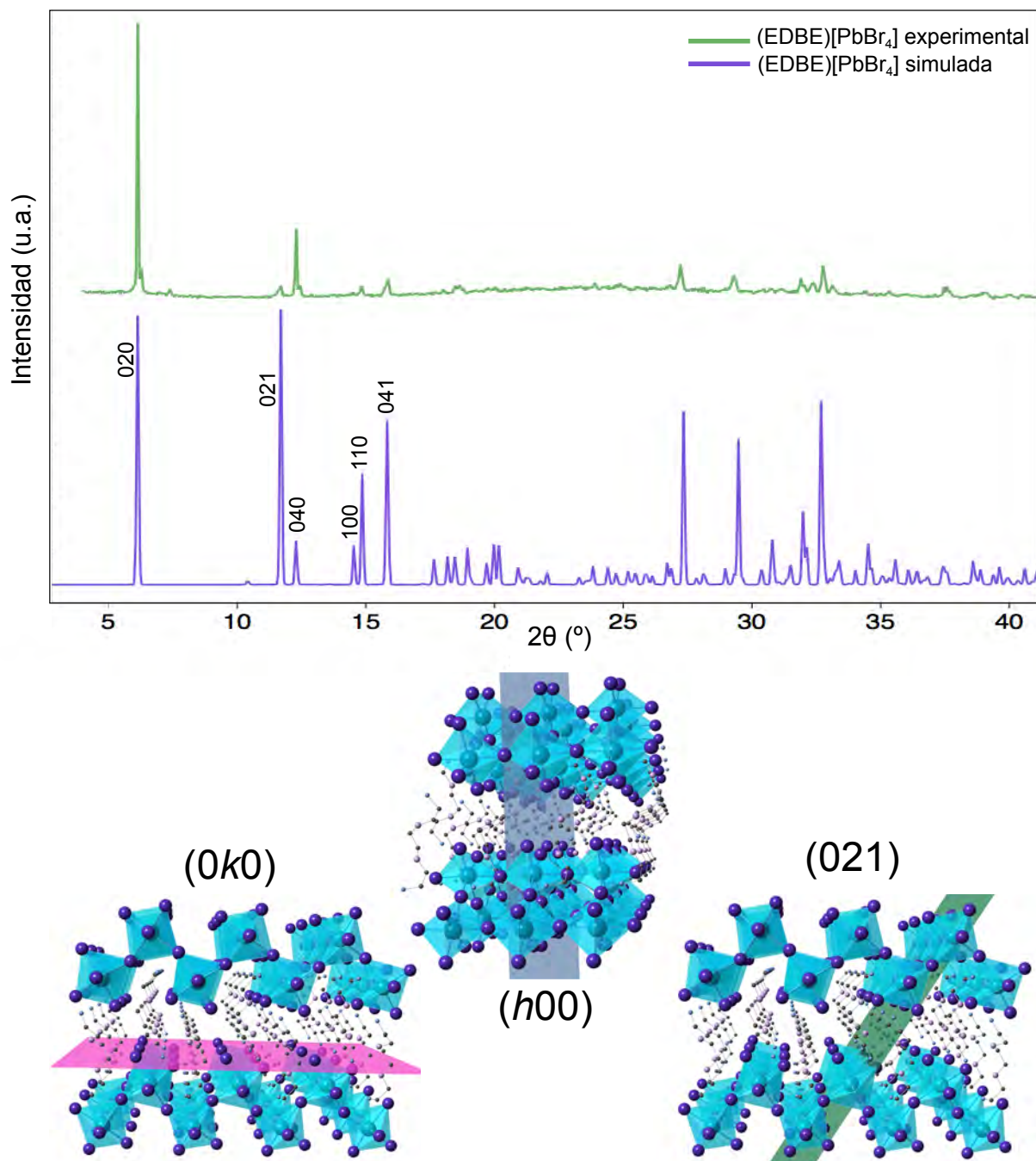


Figura 6.4 Patrón de difracción de rayos X de polvos simulado y experimental de $(\text{EDBE})[\text{PbBr}_4]$. Se esquematizan algunos planos asociados con los picos de difracción del difractograma.

Preparación de películas delgadas

Las películas delgadas del material se depositaron por el método de *spin coating*, y se realizaron diversos ensayos para encontrar las condiciones que resultaran en la morfología y espesor adecuado para el funcionamiento de los dispositivos.

Las primeras películas que se fabricaron para estudiar la fluorescencia del material, se depositaron solamente sobre el sustrato de vidrio con tratamiento de plasma; lo primero que se observó fue la baja adherencia del material con el vidrio, formándose la película sólo en el centro del sustrato. A partir de esta información, los ensayos siguientes se realizaron depositando las películas de perovskita sobre sustratos que tuvieran previamente depositada una capa de PEDOT:PSS, esta capa estaría presente de cualquier manera en los dispositivos completos y mejoraba la adherencia de la película de perovskita.

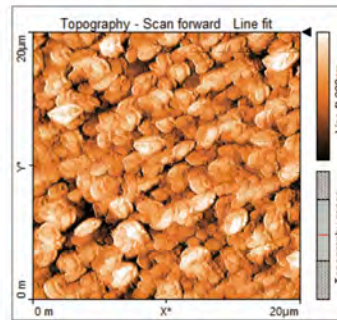
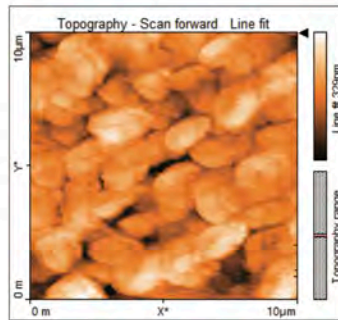
En los primeros experimentos se probaron diferentes concentraciones de la disolución de (EDBE)[PbBr₄] en DMF: 20, 40, y 160 mg/mL, depositando las películas a 1000 rpm por un minuto y dándoles un tratamiento térmico posterior de 80 °C por 30 minutos. Los análisis de morfología por AFM, mostraron que no existían diferencia significativa entre las muestras, pero sí se observaba diferencia en la cobertura del sustrato, por ello se decidió trabajar con la disolución [160 mg/mL] dado que contenía la mayor cantidad de material y por lo tanto mejor cobertura del sustrato.

El siguiente paso fue probar diferentes velocidades de depósito de la película, 1000, 2000, 3000, 4000 y 5000 rpm, por un minuto. Se realizaron depósitos donde la disolución se colocó sobre el sustrato con el disco del *spin coater* detenido y otros depositando la película cuando el disco se encontraba girando. Los análisis de morfología mostraron que cuando la perovskita se depositaba a bajas velocidades (1000 y 2000 rpm) se formaban aglomerados de cristales y no una película uniforme, de hecho es posible distinguir claramente las fronteras de grano y observar que los cristales, que presentan forma de placa, se apilan unos sobre otros (Figura 6.5).

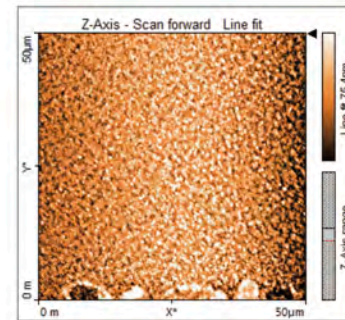
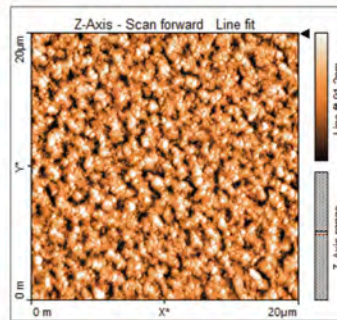
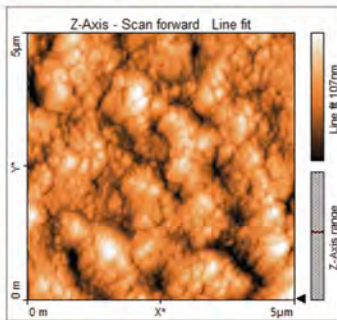
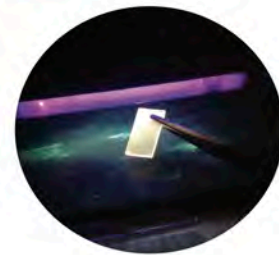
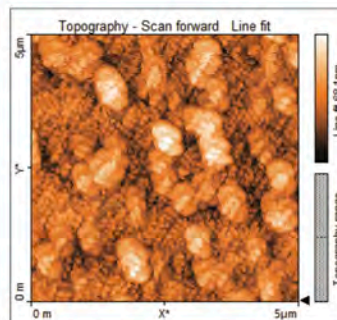
Conforme aumenta la velocidad de depósito, se observa se siguen formando aglomerados de cristales, pero el tamaño de partícula es menor y las fronteras de grano se vuelven difusas. También se puede notar que la rugosidad de las películas disminuye (~300 nm a 1000 rpm y ~70 nm a 5000 rpm). Para los fines prácticos de las películas, se requiere la mayor homogeneidad y cobertura posible, así que se eligió 3000 rpm como la velocidad de depósito ideal. Las películas depositadas a esta velocidad presentan una morfología homogénea y cubren toda el área del sustrato, situación que no se observa cuando la velocidad de depósito es superior, ya que el

inicio rápido del depósito hace que se pierda parte importante de la disolución con los precursores.

1000 rpm



4000 rpm
(disco girando)



5000 rpm

Figura 6.5 Micrografías de AFM de películas de perovskita a diferentes velocidades de depósito. En el círculo la fotografía de una película de (EDBE)[PbBr₄] bajo excitación UV

Una vez elegida la velocidad ideal, se realizaron pruebas variando la temperatura de depósito de la perovskita, se probó esto porque en películas de perovskitas para celdas solares se ha observado que el aumento en la temperatura de depósito mejora la morfología y cobertura de la mismas. Los sustratos y la disolución de precursores se calentaron a diferentes temperaturas (20, 40, 60 y 80 °C), y se realizó el depósito a 3000 rpm. La variación en la temperatura de depósito, no tuvo efecto notable sobre las películas.

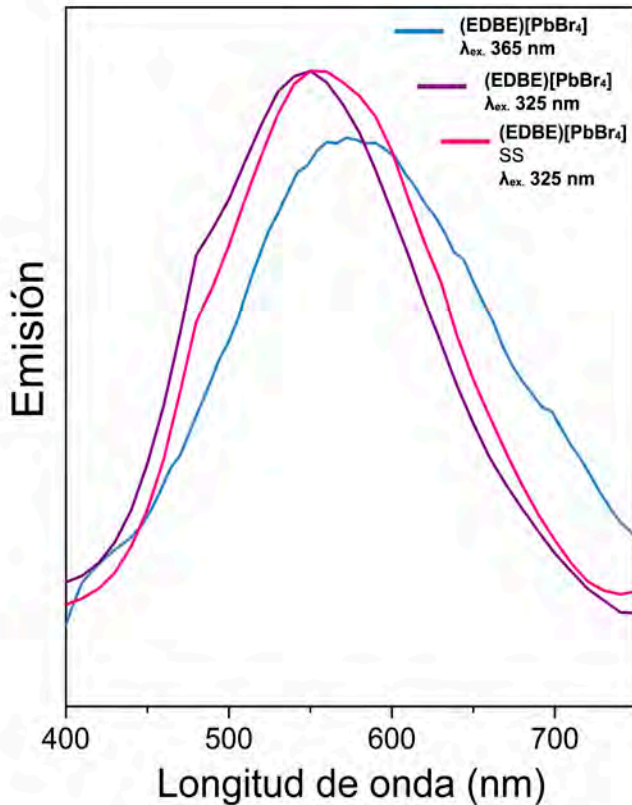


Figura 6.6 Espectros de fotoluminiscencia de (EDBE)[PbBr₄]. En azul el reportado por Donher, en rosa y morado los obtenidos de nuestras muestras.

Los espectros de fotoluminiscencia de las películas se obtuvieron excitando la muestra con un láser de He-Cd con $\lambda=325$ nm, las películas se depositaron sobre un sustrato de vidrio, sin ninguna película adicional.

En la Figura 6.6 se muestran los espectros de dos películas diferentes, la línea morada corresponde a la fluorescencia de una película que se preparó a partir de una muestra de (EDBE)[PbBr₄] sintetizada por el método descrito en este trabajo, su emisión tiene un máximo en 550 nm y una anchura a media altura (FWHM) de 176 nm. La línea rosa muestra la emisión de una película que se preparó a partir de una muestra de perovskita (EDBE)[PbBr₄] que se sintetizó por un método de estado sólido (Información suplementaria (SI)), ésta presenta una FWHM de 215 nm con un máximo en 555 nm.

Para efectos de comparación, se presenta el espectro de fotoluminiscencia reportado por Dohner,⁴⁰ recalando que este se obtuvo con una excitación de 365 nm (Figura 6.6, azul). Como se puede observar, la forma de los tres espectros es muy similar, y el desplazamiento hacia el azul de nuestros espectros se atribuye a la diferencia en la longitud de onda de la excitación. Las emisiones de nuestras muestras también presentan un pequeño desfase, lo que sugiere que pequeñas modificaciones en el método de síntesis del material con el que se prepara la película, pueden repercutir en diferencias en la fotoluminiscencia de la misma, a pesar de que dichas no sean observables por otros métodos como difracción de rayos X de polvos o FTIR.

La emisión blanca de estos materiales se ha asociado con estados autoatrapados generados, en parte, por defectos en la red cristalina.⁴¹ Las longitudes de onda de emisión más grandes se deben a estados más distorsionados y profundos, cuya formación está favorecida por defectos permanentes en la red, probablemente por esta razón la película fabricada con la muestra sintetizada por el método de estado sólido –en el que se tiene menor control sobre la formación del material– presenta un

desplazamiento espectral hacia el rojo si se compara con la preparada a partir de la muestra sintetizada por goteo.

La diferencia en las anchuras a media altura (~40 nm) puede también estar relacionada con el método de síntesis, ya que mientras más defectos permanentes existan en la red, se generará mayor cantidad de estados autoatrapados con diferentes potenciales, lo que a su vez implicará una emisión más ancha.⁴¹

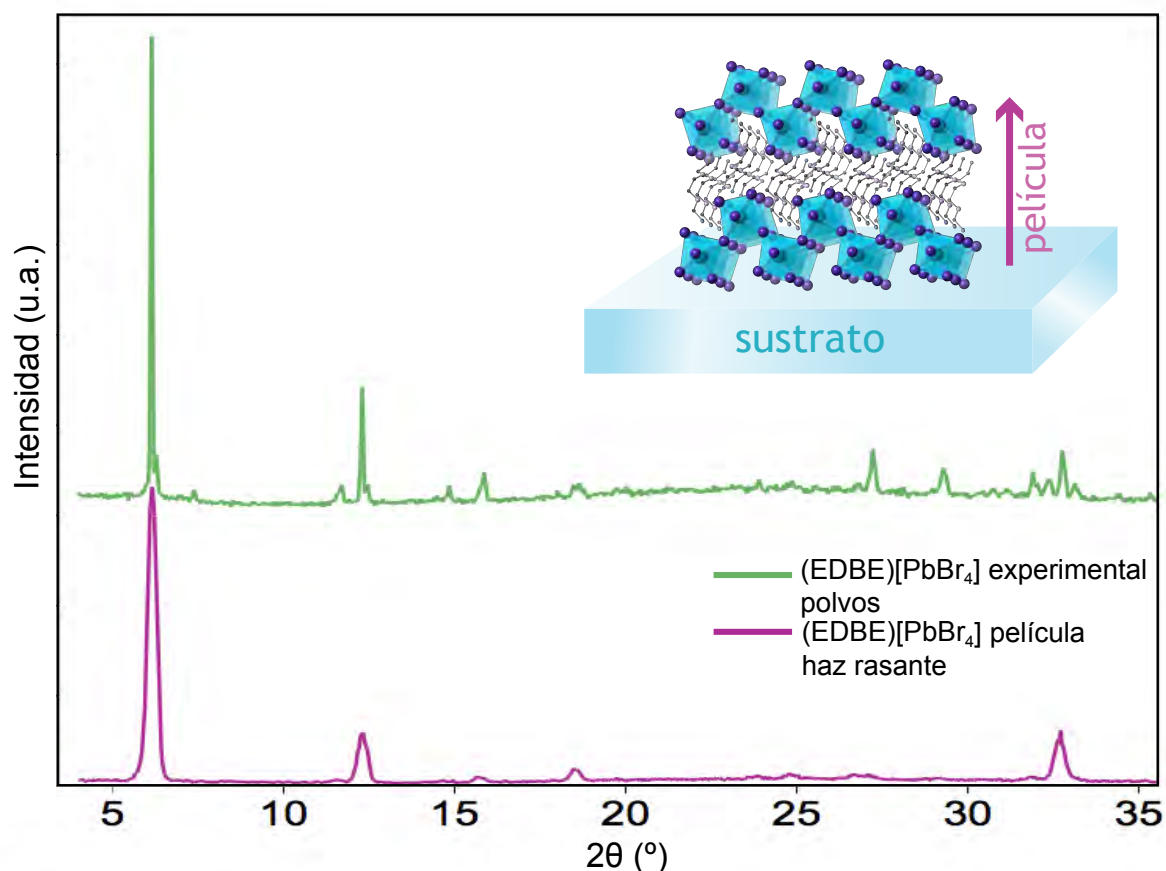


Figura 6.7 Patrones de difracción experimentales de la película y los polvos de (EDBE)[PbBr₄]. Esquemización de la orientación del crecimiento de la película de la perovskita sobre el sustrato.

Los análisis de rayos X de las películas se realizaron en el modo de difracción de haz rasante, esta técnica se utiliza para el estudio de películas epitaxiales debido a que limita la profundidad con que los rayos X inciden en la muestra.

Como puede observarse, en el patrón de difracción de la película hay menos picos que en el de la muestra en polvos (donde ya existían ausencias respecto al patrón calculado), esto se asocia con la dirección de crecimiento preferencial de las películas de esta clase de materiales, que presentan una orientación en la que las láminas inorgánicas del material se orientan de manera paralela al plano del sustrato, es por ello que se pueden observar solamente los picos de difracción correspondientes a los planos (0k0) (Figura 6.4).

Fabricación de dispositivos LED

Una vez que el material y las películas estuvieron caracterizados, se prosiguió a la fabricación de los dispositivos.

Siguiendo la tendencia en la arquitectura de dispositivos optoelectrónicos de perovskitas, se decidió fabricar dispositivos con una arquitectura tipo sándwich, depositando sobre el sustrato de ITO, la película inyectora de huecos (HIL), la capa activa, en algunos casos una capa inyectora de electrones (EIL) y finalmente el cátodo.

Para lo anterior, se eligió vidrio recubierto con ITO como sustrato y ánodo, y PEDOT:PSS en suspensión en PVP, como la capa inyectora de huecos (Figura 6.8). Esta decisión se fundamenta en que el ITO es un muy buen conductor, que además es transparente, lo que lo vuelve ideal para aplicaciones de emisión y recolección de luz. Por su parte, el PEDOT:PSS ayuda a confinar los portadores de cargas en la capa activa de perovskita, lo que favorece la formación de excitones y su posterior recombinación-emisión. Cabe destacar que los valores de la función trabajo de ambos materiales se encuentran cercanos entre ellos, además de estar también cercanos a los de algunas perovskitas híbridas.^{32,46-48}

Para los dispositivos con capa inyectora de electrones, se hicieron dos lotes. Al primero, se le depositó PC₇₁BM ([6,6]fenil-C71-ácido butírico metil éster) sobre la capa activa. El depósito se hizo a partir de una disolución [30 mg/mL] en clorobenceno a 800 rpm por 30 s y después a 2000 rpm por otros 30 s. Al otro lote se le depositó PEIE (PEIE = polietilenimina etoxilada) de una disolución en metanol, a 3000 rpm por un minuto. Ambos tuvieron un tratamiento térmico de 80 °C por 15 minutos. La película de PEIE disolvió la película de (EDBE)[PbBr₄], por lo que esos dispositivos se desecharon.

Se fabricaron también dispositivos sin película inyectora de electrones. Éstos igualmente se dividieron en dos lotes; a los dispositivos con película de PC₇₁BM y a la mitad de los dispositivos sin ella, se les depositaron cátodos metálicos con una evaporadora en una cámara de vacío. Para los que tenían EIL se usaron Ca y Ag, para los que no, Ca y Al. La función trabajo del calcio se alinea adecuadamente con las bandas de los demás materiales, por lo que es un buen cátodo para estos dispositivos. La plata y el aluminio sirven únicamente como recubrimiento para calcio.

Los dispositivos con cátodo de Ca/Ag no mostraron electroluminiscencia. Mientras tanto, los dispositivos con electrodo evaporado de Ca/Al y sin EIL (Figura 6.8b), tuvieron un voltaje de encendido de 12 V y presentaron una emisión de luz muy tenue, por lo que no fue posible distinguir su color. Después de estar encendidos por aproximadamente un minuto, la película de perovskita se degradó, lo cual fue evidente

dato que su coloración cambió y se observó la formación de burbujas. En consecuencia, el dispositivo se apagó.

A los dispositivos restantes –que no tenían EIL– se les colocaron cátodos de aleación de Field (FM). Esta aleación tiene como ventaja que es fácil de depositar y manipular gracias a su bajo punto de fusión ($65\text{ }^{\circ}\text{C}$).⁴⁹ En cada sustrato se colocaron cuatro gotas separadas de aleación de Field, lo que dio lugar a cuatro pixeles independientes en cada uno (Figura 6.8d). Los dispositivos con esta arquitectura encendieron al aplicarse un voltaje de $\sim 8\text{ V}$ y se observó que al aumentar el voltaje aplicado aumentó la intensidad de su emisión. La intensidad de la emisión fue mayor que la de los dispositivos con electrodos evaporados, en este caso fue posible observar que la luz emitida era blanca (Figura 6.8e). Estos dispositivos se prendieron y apagaron en repetidas ocasiones sin que la capa activa se degradara y sin que el dispositivo se fundiera. Se probó también dejarlos encendidos por 20 minutos, durante los cuales mostraron una emisión de luz constante.

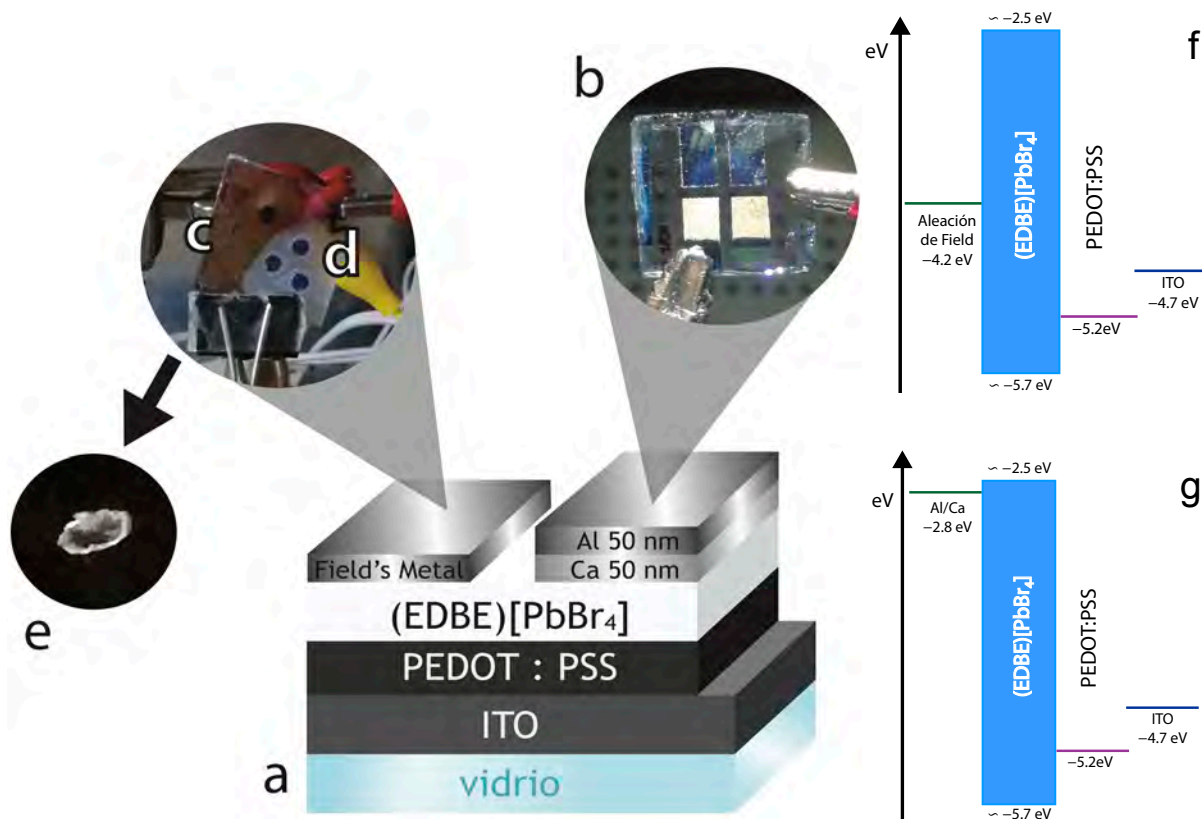


Figura 6.8 Esquema de la arquitectura de los dispositivos LED fabricados. (a) arquitectura de los dispositivos con diferentes cátodos. (b) fotografía de un LED con electrodo depositado de Ca/Al (c) fotografía de un LED con película de PC_{71}BM y cátodos de FM (d) fotografía de LED sin EIL y cátodos de FM (e) fotografía de un LED sin EIL y con cátodo de FM encendido a un voltaje de 12 V. (f) y (g) diagramas de alineación de bandas para los dispositivos fabricados (los valores de la posición de la banda de la perovskita son aproximados).^{32, 49}

Se realizó también un experimento en el que a un dispositivo con PC_{71}BM se le depositó electrodo de FM (Figura 6.8c); pero al hacer pasar corriente por él, la película

de perovskita inmediatamente se descompuso. Después de los diferentes ensayos, se eligió como arquitectura óptima: ITO/PEDOT:PSS/(EDBE)[PbBr₄]/FM.

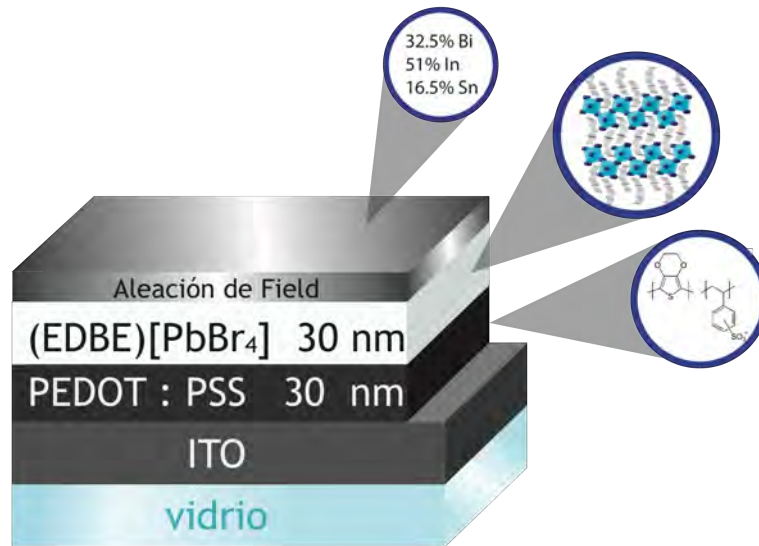


Figura 6.9 Arquitectura óptima de los LEDs de (EDBE)[PbBr₄], Dentro de los círculos se muestran los componentes de cada capa

Para conocer el espesor de las diferentes capas en los dispositivos, se fabricó uno bajo las mismas condiciones que los que presentaron el mejor desempeño, y simplemente no se le colocó ningún cátodo. Utilizando un haz focalizado de iones, se cortó una sección transversal a la que se le realizaron análisis de microscopía electrónica de transmisión de barrido en modo de contraste Z. Como puede observarse en la Figura 6.10a, el espesor de las películas, tanto de PEDOT:PSS como de (EDBE)[PbBr₄], es de ~25 nm. Con este dato se confirma que la velocidad de depósito elegida para la capa activa es óptima, ya que además de asegurar que el sustrato quede cubierto de manera homogénea, resulta en una película con un espesor apropiado para que se dé en ella el confinamiento espacial de las cargas que derivará en una recombinación eficiente.

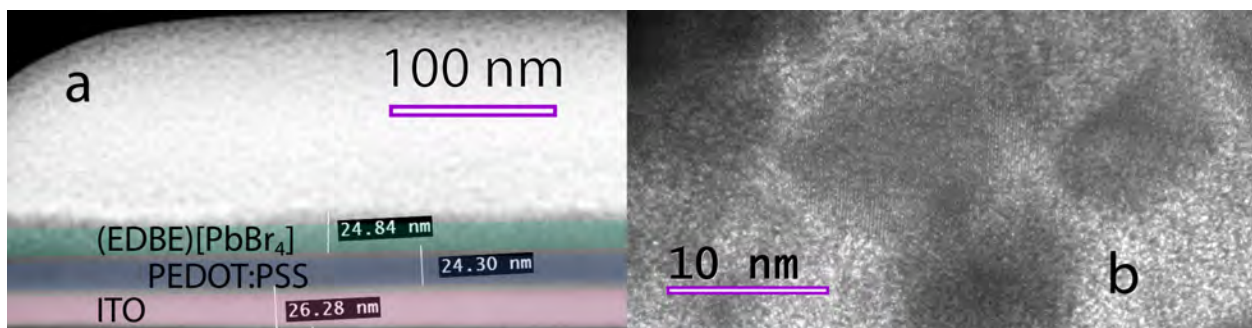


Figura 6.10 Imágenes de STEM de un LED, en a) se muestra la vista transversal de las películas y en b) la morfología de la capa de (EDBE)[PbBr₄]

Desempeño de los dispositivos

El último paso a seguir fue el estudio del funcionamiento de los dispositivos, para ello se midieron sus curvas IV características y se analizó la luz emitida.

El espectro de emisión de los dispositivos fue tomado en un cuarto oscuro utilizando un equipo con esfera integradora. El dispositivo encendido, con un voltaje de funcionamiento de 12 V se colocó en la entrada del detector y lo cubrió por completo (Figura 6.12b). Una vez montado el sistema de medición, se realizó un barrido de 300 a 1100 nm; también se midió un espectro con el dispositivo apagado que funcionó como blanco de la medición.

En las curvas JV de los dispositivos se puede observar que estos no presentan un comportamiento de diodo, sino que siguen la tendencia de una curva característica de una resistencia óhmica (Figura 6.12a), probablemente esta es la razón por la que requieren un voltaje de encendido elevado si se compara con otros pLEDs,^{32,50} y se atribuye a que debido a la naturaleza laminar de nuestra perovskita y la dirección de crecimiento de la película, la conductividad que presenta en la dirección del paso de la corriente es baja, ya que en esa dirección se encuentran los separadores orgánicos que no son capaces de conducir la corriente (Figura 6.11).

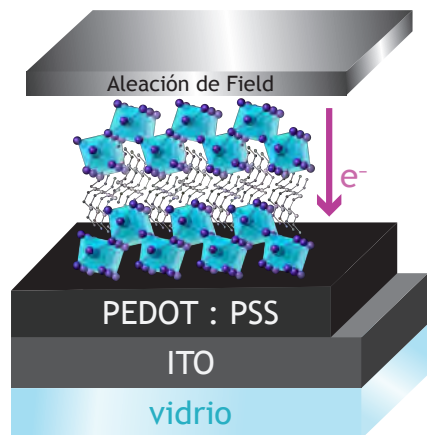


Figura 6.11 Esquematización del flujo de electrones en el dispositivo.

El espectro de electroluminiscencia del material presenta una emisión ancha que abarca todo el espectro visible (Figura 6.12c), si se compara con los espectros de fotoluminiscencia de las películas de (EDBE)[PbBr₄] (Figura 6.6), se observa que la electroluminiscencia tiene una contribución importante en la región del infrarrojo cercano.

Se ha discutido que la emisión ancha de estos materiales está asociada a estados autoatrapados con diferentes tiempos y energías de decaimiento.⁴¹ En nuestro caso, se

generan estados que presentan energías de emisión aún menores que los asociados con la fotoluminiscencia del material; se propone que la inyección de cargas y/o el campo eléctrico y magnético generado, favorecen la formación de distorsiones temporales de la red y generan sitios con potenciales más profundos que resultan en emisiones menos energéticas, por lo que se colocan en la región IR del espectro electromagnético.

Finalmente, se calcularon las coordenadas de cromaticidad CIE de la luz emitida, el valor resultante fue de (0.41, 0.40) que está asociado con una emisión blanca cálida, con un desplazamiento hacia la región amarilla-anaranjada en el diagrama CIE de cromaticidad (Figura 6.12d). El valor de las coordenadas concuerda con el de las reportadas para la fotoluminiscencia de material.⁴⁰

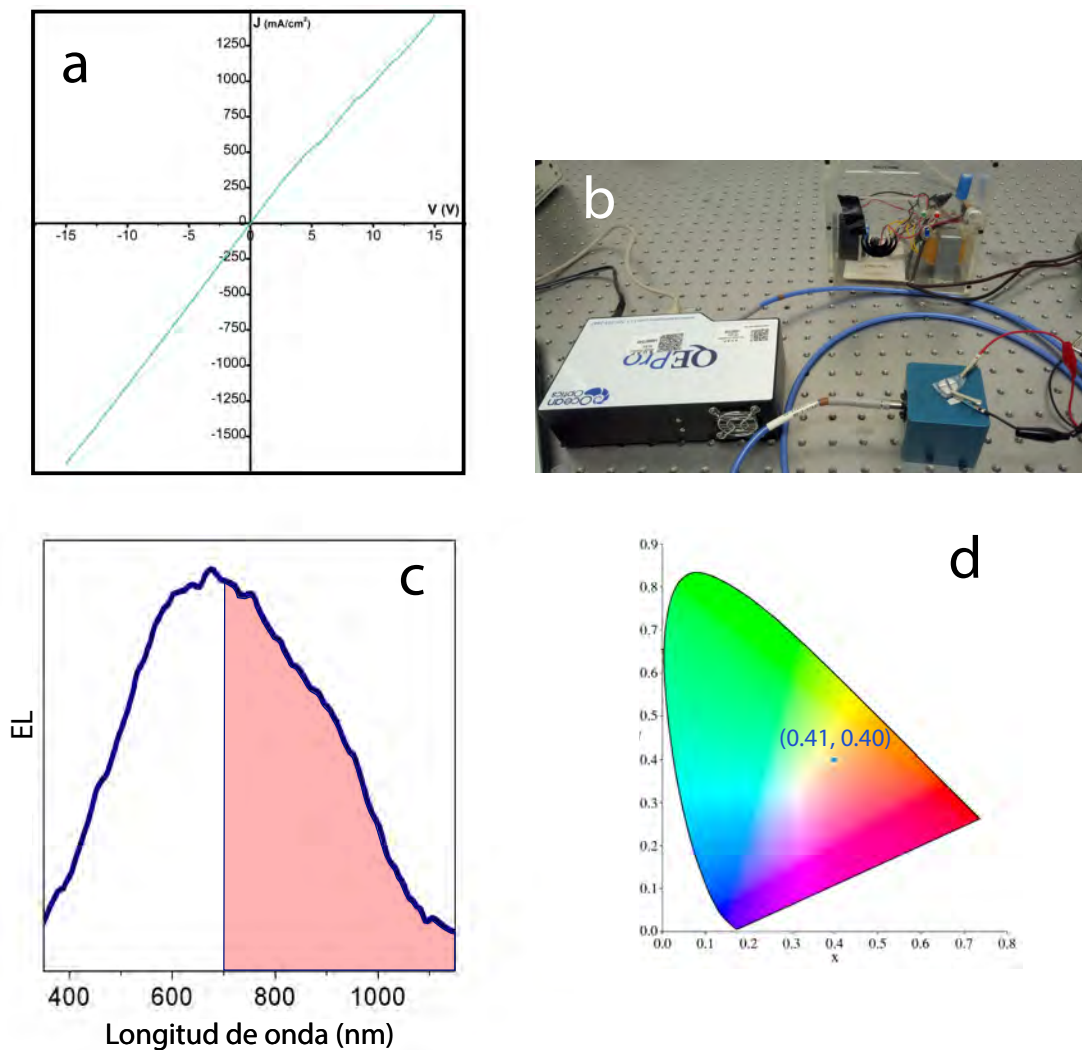


Figura 6.12 a) curva IV de un dispositivo de (EDBE)[PbBr₄] b) montaje experimental para la medición de la electroluminiscencia de los dispositivos c) espectro de electroluminiscencia de un dispositivo, bajo un voltaje de funcionamiento de 12 V d) coordenadas CIE de la luz emitida por el dispositivo.

Conclusiones

Se estableció una ruta de síntesis alternativa para (EDBE)[PbBr₄]. A partir de este nuevo método, se obtuvieron propiedades mejoradas de fotoluminiscencia. Se desarrolló un método para depositar películas delgadas de alta calidad de (EDBE)[PbBr₄], lo que a su vez permitió implementar dicho material en dispositivos emisores de luz con diversas arquitecturas, siendo la mejor arquitectura: ITO/PEDOT:PSS/(EDBE)[PbBr₄]/FM.

Nuestros dispositivos tiene un voltaje de encendido de 8 V y de manera semejante a su fotoluminiscencia, la electroluminiscencia de (EDBE)[PbBr₄] abarca todo el espectro visible y parte de la región del infrarrojo cercano. La luz emitida por el dispositivo corresponde a una emisión blanca con coordenadas de cromaticidad CIE (0.41, 0.40), asociadas a una luz blanca cálida ideal para iluminación de interiores.

El presente trabajo representa el primer reporte de electroluminiscencia blanca en materiales tipo perovskita y uno de los contados ejemplos de electroluminiscencia blanca a partir de un único material emisor.

Es necesario calcular la eficiencia de la electroluminiscencia del dispositivo y encontrar los valores de la posición y el ancho del *bandgap* de la perovskita (EDBE)[PbBr₄] para que, a partir de esta información, se pueda optimizar la arquitectura del dispositivo y así mejorar la intensidad de emisión, reducir el voltaje de encendido y en consecuencia aumentar la eficiencia.

Bibliografía

- (1) Schlangen, L. J. M. *The Role of Lighting in Promoting Well-Being and Recovery within Healthcare*, **2010**.
http://www.housinglin.org.uk/_library/Resources/Housing/OtherOrganisation/Role-of-lighting.pdf (consultado Feb 20, 2017).
- (2) Edison, T. A. Electric Lamp. US223898 A, **1880**.
- (3) Pew Center on Global Climate Change. *Climate Techbook: Lighting Efficiency* <https://www.c2es.org/docUploads/LightingEfficiency.pdf> (consultado Feb 20, 2017).
- (4) California Energy Commission. *Incandescent, LED, Fluorescent, Compact Fluorescent and Halogen Bulbs*. <http://www.consumerenergycenter.org/lighting/bulbs.html> (consultado Feb 20, 2017).
- (5) en.lighten. *Efficient Lighting for developing and emerging countries* <http://www.enlighten-initiative.org/> (consultado Feb 20, 2017).
- (6) International Energy Agency. *About Electricity* <https://www.iea.org/topics/electricity> (consultado Feb 20, 2017).
- (7) International Energy Agency. *Phase out of Incandescent Lamps: Implications for International Supply and Demand for Regulatory Compliant Lamps*; **2010**. <http://www.oecd-ilibrary.org/docserver/download/5kmh3nhp62s0-en.pdf?expires=1509070384&id=id&accname=guest&checksum=28830953FC7ADB0BC04479457C486D82> (consultado Feb 20, 2017).
- (8) Brox, J. *Brilliant. The Evolution of Artificial Light*; Houghton Mifflin Harcourt: New York, **2010**.
- (9) Nicole, W. *Ultraviolet Leaks from CFLs*. *Environ. Health Perspect.* **2012**, 120 (10), a387–a387.
- (10) National Renewable Energy Laboratory. *National Residential Efficiency Measures Database*. <https://www.nrel.gov/ap/retrofits/measures.cfm?gld=5&ctId=30> (consultado Feb 20, 2017).
- (11) Held, G. *Introduction to Light Emitting Diode Technology and Applications*; Auerbach Publications, **2008**.
- (12) Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences. *Efficient Blue Light-Emitting Diodes Leading to Bright and Energy-Saving White Light Sources*. *Sci. Backgr. Nobel Prize Phys.* 2014 **2014**, 50005, 1–9.
- (13) Mukherjee, S.; Thilagar, P. *Organic White-Light Emitting Materials*. *Dye. Pigment.* **2014**, 110, 2–27.
- (14) Wu, Z.; Ma, D. *Recent Advances in White Organic Light-Emitting Diodes*. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2016**, 107, 1–42.
- (15) Zumtobel Group. *Press Release* http://www.zumtobelgroup.com/download/07_03_06_Forschungskoop_TA_Joanneum_ENG.pdf (consultado Feb 20, 2017).
- (16) Krishnaprasad, K.; Raheem, S.; Vijayalekshmi, P.; Kamalasastry, C. *Basic Aspects and Applications of Tristimulus Colorimetry*. *Talanta* **1996**, 43 (8), 1187–1206.

- (17) Philips Lighting. *World's most energy efficient commercially available LED lamp unveiled at WETEX*. <http://www.newsroom.lighting.philips.com/news/2016/20161005-dubai-municipality-and-philips-lighting-announce-launch-of-dubai-lamp-initiative.html> (consultado Feb 20, 2017).
- (18) Cree. *Cree first to break 300 Lumens-Per-Watt Barrier*. <http://www.cree.com/News-and-Events/Cree-News/Press-Releases/2014/March/300LPW-LED-barrier> (consultado Feb 20, 2017).
- (19) Navigant Consultant Inc. Report for the US. Department of Energy. *Energy Savings Forecast of Solid-State Lighting in General Illumination Applications*; **2016**. https://energy.gov/sites/prod/files/2016/09/f33/energysavingsforecast16_2.pdf (consultado Feb 20, 2017)
- (20) Pust, P.; Schmidt, P. J.; Schnick, W. *A Revolution in Lighting*. *Nat. Mater.* **2015**, 14 (5), 454–458.
- (21) Narukawa, Y.; Ichikawa, M.; Sanga, D.; Sano, M.; Mukai, T. *White Light Emitting Diodes with Super-High Luminous Efficacy*. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2010**, 43 (35), 354002.
- (22) Richerson, D. W. *The Magic of Ceramics*; Wiley, **2012**.
- (23) Moure, C.; Peña, O. *Recent Advances in Perovskites: Processing and Properties*. *Prog. Solid State Chem.* **2015**, 43 (4), 123–148.
- (24) Bhalla, A. S.; Guo, R.; Roy, R. *The Perovskite Structure - a Review of Its Role in Ceramic Science and Technology*. *Mater. Res. Innov.* **2000**, 4 (1), 3–26.
- (25) Saparov, B.; Mitzi, D. B. *Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design*. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (7), 4558–4596.
- (26) West, A. R. *Solid State Chemistry and Its Applications*; Wiley 2003.
- (27) Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G. *The Renaissance of Halide Perovskites and Their Evolution as Emerging Semiconductors*. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48 (10), 2791–2802.
- (28) Saliba, M.; Matsui, T.; Domanski, K.; Seo, J.-Y.; Ummadisingu, A.; Zakeeruddin, S. M.; Correa-Baena, J.-P.; Tress, W. R.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; *et al.* *Incorporation of Rubidium Cations into Perovskite Solar Cells Improves Photovoltaic Performance*. *Science* **2016**, 354 (6309), 206–209.
- (29) Mitzi, D. B.; Chondroudis, K.; Kagan, C. R. *Organic-Inorganic Electronics*. *IBM J. Res. Dev.* **2001**, 45 (1), 29–45.
- (30) Lin, Q.; Armin, A.; Burn, P. L.; Meredith, P. *Organohalide Perovskites for Solar Energy Conversion*. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49 (3), 545–553.
- (31) Sutherland, B. R.; Sargent, E. H. *Perovskite Photonic Sources*. *Nat. Photonics* **2016**, 10 (5), 295–302.
- (32) Liang, D.; Peng, Y.; Fu, Y.; Shearer, M. J.; Zhang, J.; Zhai, J.; Zhang, Y.; Hamers, R. J.; Andrew, T. L.; Jin, S. *Color-Pure Violet-Light-Emitting Diodes Based on Layered Lead Halide Perovskite Nanoplates*. *ACS Nano* **2016**, 10 (7), 6897–6904.
- (33) Veldhuis, S. A.; Boix, P. P.; Yantara, N.; Li, M.; Sum, T. C.; Mathews, N.; Mhaisalkar, S. G. *Perovskite Materials for Light-Emitting Diodes and Lasers*. *Adv. Mater.* **2016**, 28 (32), 6804–6834.
- (34) Cheng, Z.; Lin, J. *Layered Organic–inorganic Hybrid Perovskites: Structure, Optical Properties, Film Preparation, Patterning and Templating Engineering*. *CrystEngComm* **2010**, 12 (10), 2646.
- (35) Song, J.; Li, J.; Li, X.; Xu, L.; Dong, Y.; Zeng, H. *Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX₃)*. *Adv. Mater.* **2015**, 27 (44), 7162–7167.

- (36) Kim, Y. H.; Cho, H.; Heo, J. H.; Kim, T. S.; Myoung, N. S.; Lee, C. L.; Im, S. H.; Lee, T. W. *Multicolored Organic/inorganic Hybrid Perovskite Light-Emitting Diodes*. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (7), 1248–1254.
- (37) Zhang, F.; Zhong, H.; Chen, C.; Wu, X.; Hu, X. *Brightly-Luminescent and Color-Tunable Colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Br}, \text{I}, \text{Cl}$) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology*. *ACS Nano* **2015**, *9* (4), 4533–4542.
- (38) Huang, H.; Chen, B.; Wang, Z.; Hung, T. F.; Susha, A. S.; Zhong, H.; Rogach, A. L. *Water Resistant CsPbX_3 Nanocrystals Coated with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Their Use as Solid State Luminophores in All-Perovskite White Light-Emitting Devices*. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (9), 5699–5703.
- (39) Dohner, E. R.; Hoke, E. T.; Karunadasa, H. I. *Self-Assembly of Broadband White-Light Emitters*. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (5), 1718–1721.
- (40) Dohner, E. R.; Jaffe, A.; Bradshaw, L. R.; Karunadasa, H. I. *Intrinsic White-Light Emission from Layered Hybrid Perovskites*. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (38), 13154–13157.
- (41) Hu, T.; Smith, M. D.; Dohner, E. R.; Sher, M.-J.; Wu, X.; Trinh, M. T.; Fisher, A.; Corbett, J.; Zhu, X.-Y.; Karunadasa, H. I.; *et al.* *Mechanism for Broadband White-Light Emission from Two-Dimensional (110) Hybrid Perovskites*. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, No. 110.
- (42) Yangui, A.; Garrot, D.; Lauret, J. S.; Lusson, A.; Bouchez, G.; Deleporte, E.; Pillet, S.; Bendeif, E. E.; Castro, M.; Triki, S.; *et al.* *Optical Investigation of Broadband White-Light Emission in Self-Assembled Organic–Inorganic Perovskite $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$* . *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (41), 23638–23647.
- (43) Mao, L.; Wu, Y.; Stoumpos, C. C.; Wasielewski, M. R.; Kanatzidis, M. G. *White-Light Emission and Structural Distortion in New Corrugated Two-Dimensional Lead Bromide Perovskites*. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, No. 110.
- (44) Fu, P.; Shan, Q.; Shang, Y.; Song, J.; Zeng, H.; Ning, Z.; Gong, J. *Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications*. *Sci. Bull.* **2017**, *62* (5), 369–380.
- (45) Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*; Academic Press: San Diego, California, **1991**.
- (46) Ling, Y.; Yuan, Z.; Tian, Y.; Wang, X.; Wang, J. C.; Xin, Y.; Hanson, K.; Ma, B.; Gao, H. *Bright Light-Emitting Diodes Based on Organometal Halide Perovskite Nanoplatelets*. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (2), 305–311.
- (47) Hoyer, R. L. Z.; Chua, M. R.; Musselman, K. P.; Li, G.; Lai, M. L.; Tan, Z. K.; Greenham, N. C.; MacManus-Driscoll, J. L.; Friend, R. H.; Credgington, D. *Enhanced Performance in Fluorene-Free Organometal Halide Perovskite Light-Emitting Diodes Using Tunable, Low Electron Affinity Oxide Electron Injectors*. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (8), 1414–1419.
- (48) Lanzetta, L.; Marin-Beloqui, J. M.; Sanchez-Molina, I.; Ding, D.; Haque, S. A. *Two-Dimensional Organic Tin Halide Perovskites with Tunable Visible Emission and Their Use in Light-Emitting Devices*. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2* (7), 1662–1668.
- (49) Barreiro-Argüelles, D.; Ramos-Ortiz, G.; Maldonado, J.-L.; Pérez-Gutiérrez, E.; Romero-Borja, D.; Álvarez-Fernández, A. *PTB₇:PC₇₁BM-Based Solar Cells Fabricated with the Eutectic Alloy Field's Metal as an Alternative Cathode and the Influence of an Electron Extraction Layer*. *IEEE J. Photovoltaics* **2013**, *7* (1), 1–6.
- (50) Tan, Z.-K.; Moghaddam, R. S.; Lai, M. L.; Docampo, P.; Higler, R.; Deschler, F.; Price, M.; Sadhanala, A.; Pazos, L. M.; Credgington, D.; *et al.* *Bright Light-Emitting Diodes Based on Organometal Halide Perovskite*. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9* (9), 687–692.

Capítulo 9

Información suplementaria (SI)

Síntesis de (EDBE)[PbBr₄] por estado sólido

Reactivos

Bromuro de plomo (PbBr₂) 99.999 %

Bromuro de 2'2[etilendioxi]-bis[etilamomio] (EDBE·2Br)

N,N-dimetilformamida (DMF) anhidra 99.8 %

Acido bromhídrico (HBr) grado reactivo ACS, 48 %

Tolueno (C₆H₅CH₃) anhidro 99.8 %

Éter etílico ((CH₂H₅)₂O) grado reactivo ACS, ≥98 %

Síntesis

Síntesis de (EDBE)[PbBr₄]

Se realizó un experimento en el que la perovskita (EDBE)[PbBr₄] se sintetizó por un método de estado sólido. La diferencia que este método tiene con el descrito en el Capítulo 5, es que los precursores se mezclaron en seco antes de disolverlos en DMF.

Como se describe anteriormente, en un vial de reacción se colocaron 200 mg de PbBr₂ (0.54 mmol) y 200 mg de EDBE·2Br (0.64 mmol) que se mezclaron en seco. Los sólidos presentaron un cambio en la coloración y cuando el vial se colocó bajo luz UV, se observó que el producto presentaba fotoluminiscencia blanca (los reactivos no fluorescen por sí solos).

Posteriormente el nuevo sólido se disolvió en 2 mL de DMF y esta disolución de precursores tuvo el mismo tratamiento descrito en la sección experimental: calentamiento a 80 °C, goteo en tolueno, recuperación del sólido, lavado con éter etílico y tratamiento de recocido. Se obtuvieron 341.2 mg de un sólido blanco cristalino para un rendimiento de 91 % que a simple vista presentó una fluorescencia más intensa que los materiales preparados por el método previo.