



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA EN MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

*SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$   
PARA SU USO EN DIODOS EMISORES DE LUZ BLANCA*

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A  
Fís. Dulce Angélica Zugasti Fernández

TUTOR PRINCIPAL  
Dr. Diego Solís Ibarra  
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

COMITÉ TUTOR  
Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón  
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM  
Dr. Juan Carlos Durán Álvarez  
Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, UNAM

Ciudad Universitaria, Cd. Mx. Noviembre, 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

---

## Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría (no. de becario: 863068) y a los proyectos PAPIIT IN216020 y CONACyT Ciencia Bca A1-S-8729 y al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, que permitieron el desarrollo del presente trabajo.

A mi director de tesis, el Dr. Diego Solís Ibarra, por su tiempo y su asesoría y paciencia. Le agradezco su apoyo y estar siempre dispuesto a resolver mis dudas.

A los miembros del Jurado, Dra. Ana Cecilia Noguez Garrido, al Dr. Neil Charles Bruce Davidson, a la Dra. Citlali Sánchez Aké y al M. en C. José Luis Pérez Mazariago, por su tiempo y las correcciones hechas a esta tesis.

A los Técnicos Académicos e Investigadores que laboran en el Instituto de Investigaciones en Materiales IIM; a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por la asesoría en el manejo de equipos de Difracción de Rayos X, al Dr. Enrique Pérez Gutiérrez del Laboratorio de Polímeros del Centro de Química de la BUAP por su ayuda en el manejo de la instrumentación para las mediciones de electroluminiscencia. Al Dr. Guillermo Santana por facilitar su equipo de medición de PL, en especial al M. en C. Andrés Galdamez por su ayuda en el manejo del mismo y su asesoría en general.

A mis colegas de laboratorio, Jessica, Norma, Julio, Diego, Germán, Brenda, Priscila y Paulina, pero especialmente a Carina y Denisse, por sus consejos durante mi el desarrollo de este trabajo.

Al M. en C. David por ser un jefe y amigo tan comprensivo y buena onda.

A mis personas favoritas en este mundo, en orden de aparición: Suleymi, Rommel, Celia, Paco, Orlando, Óscar, Chucho por estar a mi lado y brindarme su amor, amistad y apoyo en el transcurso de mi vida... nuestra gran amistad, el tiempo no borrar

A mis compañeros de trabajo Érika y José Luis, por hacer que trabajar sea más divertido e interesante.

---

## **Dedicatoria**

Dedico esta tesis a mis padres, por ser siempre el mejor ejemplo de vida, por enseñarme que el amor es lo más importante, por la gran paciencia que han tenido conmigo, por acompañarme en cada momento a pesar del cansancio, por impulsarme a atravesar la adversidad no tienen idea de lo mucho que agradezco el tener a los mejores padres del universo.

A mis hermanos por apoyarme siempre y alegrar mi vida con su presencia, es importante para mí saber que siempre estarán conmigo a pesar de los problemas, y quiero que sepan que también contarán conmigo siempre.

A Fenrir por ser el amigo más fiel.

# Contenido

Resumen . . . . .	1
<b>1 Introducción</b>	<b>3</b>
1.1. Catástrofe ambiental antropogénica . . . . .	3
1.2. Iluminación . . . . .	5
1.2.1. Lámparas incandescentes y de halógeno . . . . .	6
1.2.2. Lámparas fluorescentes . . . . .	6
1.2.3. Lámparas LED . . . . .	7
1.2.4. Desventajas de la iluminación comercial . . . . .	9
1.2.4.1. Eficiencia . . . . .	9
1.2.4.2. Problemas para la salud y medio ambiente . . . . .	9
1.2.4.3. Costo . . . . .	10
1.3. Nuevos materiales . . . . .	12
<b>2 Antecedentes</b>	<b>13</b>
2.1. Perovskitas . . . . .	13
2.1.1. Dimensionalidad de las perovskitas . . . . .	15
2.1.1.1. Perovskitas 3D . . . . .	15
2.1.1.2. Perovskitas 2D . . . . .	15
2.1.1.3. Perovskitas 1D . . . . .	16
2.1.1.4. Perovskitas 0D . . . . .	17
2.2. Propiedades opto-electrónicas de las perovskitas híbridas . . . . .	17
2.2.1. Semiconductores . . . . .	17
2.2.2. Fotoluminiscencia y electroluminiscencia . . . . .	20
2.2.3. Eficiencia cuántica externa . . . . .	22
2.2.4. Excitones . . . . .	24
2.2.5. Estados autoatrapados . . . . .	26
2.3. Emisión blanca en perovskitas híbridas . . . . .	27
2.4. LEDs de perovskitas híbridas (PeLED) . . . . .	29
<b>3 Objetivo e hipótesis</b>	<b>33</b>
<b>4 Sección experimental</b>	<b>35</b>
<b>5 Resultados y análisis</b>	<b>39</b>

---

5.1. Síntesis y caracterización de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ . . . . .	39
5.2. Depósito de películas de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ . . . . .	40
5.2.1. Espectro de fotoluminiscencia . . . . .	47
5.3. Construcción del LED . . . . .	53
5.3.1. Comportamiento de diodo: gráficas J vs V . . . . .	54
5.3.2. Espectro de electroluminiscencia . . . . .	55
<b>6 Conclusiones</b>	<b>59</b>
<b>A Apéndices</b>	<b>61</b>
A.1. Color y percepción . . . . .	61
A.2. Diagrama cromático del CIE . . . . .	65
A.3. Desplazamiento de Stokes . . . . .	67
A.4. Resultados de la medición del grosor de las películas utilizando perfilometría óptica	68
A.5. Gráficas V vs J . . . . .	71
<b>Referencias</b>	<b>75</b>

# Lista de figuras

1.1. Emisiones globales de CO <sub>2</sub> en el 2014 (información oficial más reciente disponible) [5]	4
1.2. Emisiones globales de CO <sub>2</sub> en el 2014 per cápita [5]	4
1.3. Funcionamiento de una lámpara fluorescente [17]	7
1.4. LEDs blancos que emplean el LED azul (ilustración propia)	8
1.5. Convención social entre la relación de la potencia luminosa y las lámparas incandescentes (a) lámpara incandescente (b) lámpara fluorescente (c) lámpara LED.	11
2.1. Izq. Perovskita ideal [32]. Der. Perovskita distorsionada [33]	14
2.2. Estructura de (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> ) [34]	14
2.3. Estructuras cristalinas de perovskita 3D [36]	15
2.4. Estructuras cristalinas de perovskitas 2D [39]	16
2.5. Estructuras cristalinas de perovskitas 2D laminares y corrugadas [35]	16
2.6. Estructuras cristalinas de perovskitas (a) 1D, (b) 0D [37]	17
2.7. Diagrama de bandas de energía para distintos tipos de material.	18
2.8. Principio de emisión de luz en una unión p-n [34].	18
2.9. Semiconductores de emisión directa e indirecta [18]	19
2.10. Tipos de transiciones radiativas en un semiconductor [18]	21
2.11. Tipos de transiciones debidas a dopantes en un semiconductor [18]	21
2.12. Esquema de emisión de fotones en la unión pn de un LED.	23
2.13. Esquema de fotones incidentes, reflejados y transmitidos en una interfaz dieléctrica.	24
2.14. Esquema que muestra la refracción y la reflexión interna total en el ángulo crítico en una interfaz dieléctrica [18].	24
2.15. Tipos de excitones [48]	26
2.16. Diagrama de energías representando los estados autoatrapados del excitón.	27
2.17. Der. <i>Band gap</i> formado en las perovskitas 3D, Izq. Pozos cuánticos formados en las perovskitas de baja dimensionalidad [39].	28
2.18. Espectro de fotoluminiscencia correspondiente a la perovskita 2D (EDBE)[PbBr <sub>4</sub> ] [66].	28
2.19. Estructura correspondiente a la perovskita 1D C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>14</sub> PbBr <sub>4</sub> [65].	29
2.20. Espectro de fotoluminiscencia correspondiente a la perovskita 1D C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>14</sub> PbBr <sub>4</sub> [65].	29
2.21. Estructura de un LED de perovskita (a) configuración p-i-n (b) configuración n-i-p	30
2.22. Estructura de un LED de perovskita [39]	30

4.1.	Al disolver por completo la perovskita en DMSO, la solución presentó poca adherencia con la superficie del sustrato, la tensión superficial de la solución mantenía la forma de gota sobre el sustrato al intentar hacer el depósito. . . . .	37
4.2.	Arreglo experimental para medir la fotoluminiscencia de las películas . . . . .	38
5.1.	Comparación de la emisión de luz de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ , izq. método reportado en [65] la flecha señala una de las zonas donde la emisión es más opaca que en el resto del material, der. método desarrollado, el material fue excitado con luz UV de 365 nm. . . . .	39
5.2.	Difractograma correspondiente a $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ (rojo), comparado contra el valor reportado (negro) en la literatura del tema [65]. . . . .	40
5.3.	Distintos defectos de la deposición por spin coating a) Burbujas de aire, cometas, rayas, patrón remolino b) Círculo central, áreas sin recubrimiento c) Poros [64] . . . . .	41
5.4.	Comparación entre las películas depositadas a diferentes concentraciones y velocidades, la imagen de la derecha corresponde a la película de perovskita-DMF-DMSO de 270 mg/ml . . . . .	43
5.5.	Superficie de las películas de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ sometidas a tratamiento termico a 80° por media hora, izq. 3000 rpm a 80 mg/mL y der. 5000 rpm a 120 mg/mL . . . . .	43
5.6.	Superficie de las películas de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ sin tratamiento termico, izq. 3000 rpm a 80 mg/mL y der. 5000 rpm a 120 mg/mL . . . . .	44
5.7.	Imágenes de SEM que muestran la morfología de las películas de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ a 250 mg/mL a 3000 rpm durante 30 segundos sin tratamiento térmico. . . . .	45
5.8.	Imágenes de SEM que muestran la morfología de las películas . . . . .	46
5.9.	Imágenes de SEM que muestran la morfología de las películas . . . . .	47
5.10.	Espectro de fotoluminiscencia de película delgada de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ . . . . .	48
5.11.	Espectro de fotoluminiscencia de película delgada de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ con variación en el tiempo bajo iluminación continua del láser. . . . .	49
5.12.	Espectro de fotoluminiscencia de una película delgada de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ para la solución perovskita de 270 mg/ml, 3500 rpm por 40 seg. . . . .	50
5.13.	Coordenadas CIE correspondientes al espectro de PL de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ de la Figura 5.12 . . . . .	51
5.14.	Difractograma correspondiente al material $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ depositado como película a partir de la solución de perovskita-DMF-DMSO de 270 mg/ml, 3500 rpm por 40 seg. . . . .	52
5.15.	Arquitectura del LED con $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ como capa activa . . . . .	53
5.16.	LED de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ : ensamblado (izquierda); en funcionamiento (derecha) . . . . .	54
5.17.	Curva representativa de V vs J para los LEDs de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ . . . . .	55
5.18.	Espectro de electroluminiscencia de los LEDs de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ . . . . .	55
5.19.	Espectro de electroluminiscencia obtenido para los LEDs de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ . . . . .	56
5.20.	Comparación de los espectro de electroluminiscencia y fotoluminiscencia obtenidos para los LEDs de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ . . . . .	57
A.1.	Espectro electromagnético [71] . . . . .	62
A.2.	Diferente percepción del color entre humanos y perros [73] . . . . .	62
A.3.	Diagrama de cromaticidad de Munsell [74] . . . . .	63
A.4.	Representación de los coeficientes tricromáticos . . . . .	64

## LISTA DE FIGURAS

---

A.5. Coeficientes tricromáticos en función de la longitud de onda para un observador normal promedio [75] . . . . .	65
A.6. Desarrollo del Diagrama CIE [68] . . . . .	65
A.7. XYZ en función de la longitud de onda [75] . . . . .	66
A.8. Espacio de color o diagrama de cromaticidad CIE 1931 . . . . .	66
A.9. Desplazamiento de Stokes . . . . .	67
A.10. Gráfica V vs J . . . . .	71
A.11. Gráfica V vs J . . . . .	71
A.12. Gráfica V vs J . . . . .	72
A.13. Gráfica V vs J . . . . .	72
A.14. Gráfica V vs J . . . . .	73

# Lista de tablas

1.1. Países con más emisión de CO <sub>2</sub> [5] . . . . .	3
1.2. Emisión de gases de efecto invernadero debidas a la actividad humana [5] . . . . .	5
1.3. Tabla comparativa respecto a la eficiencia [14] . . . . .	9
1.4. Tabla comparativa respecto al precio de venta en México 2019. . . . .	12
2.1. Resistividad y <i>Band gap</i> para los distintos tipos de material [42] . . . . .	18
2.2. Relación entre el factor de tolerancia y la estructura de la perovskitas [39] . . . . .	20
4.1. Procedimiento para la limpieza de los sustratos de vidrio y los sustratos de ITO . . . . .	36
4.2. Procedimiento para la limpieza de los sustratos de silicio tipo p . . . . .	36
A.1. Espesores obtenidos para películas de C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>14</sub> PbBr <sub>4</sub> depositadas con una concentración de 80 mg/mL . . . . .	68
A.2. Espesores obtenidos para películas de C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>14</sub> PbBr <sub>4</sub> depositadas con una concentración de 120 mg/mL . . . . .	68
A.3. Espesores obtenidos para películas de C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>14</sub> PbBr <sub>4</sub> depositadas con una concentración de 250 mg/mL . . . . .	69
A.4. Espesores obtenidos para películas de C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>14</sub> PbBr <sub>4</sub> depositadas con una concentración de 270 mg/mL . . . . .	70



---

## Resumen

---

Las perovskitas híbridas han surgido en los últimos años como materiales prometedores para su empleo en dispositivos opto-electrónicos, esto debido a su eficiencia, síntesis de bajo costo, además de su capacidad para ajustar sus características de acuerdo con el propósito para el que se deseen emplear. Las perovskitas 3D y 2D han sido ampliamente estudiadas, sin embargo las perovskitas 1D comienzan a aparecer como otra opción de estos materiales de bajo costo.

En esta tesis se logró construir un dispositivo LED que funciona adecuadamente, empleando como capa activa la perovskita 1D:  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ . Este dispositivo emite luz blanca de coordenadas (0.34, 0.34) de acuerdo con el diagrama cromático CIE 1931, las cuales son cercanas a las coordenadas de la luz blanca ideal (0.33, 0.33), y tiene un voltaje de encendido entre 4 y 4.5 volts.

Para lograr lo anterior fue necesario comenzar el proceso desde la síntesis del material que se utilizaría como la capa activa del LED.

Posteriormente se realizó una búsqueda exhaustiva de las condiciones de depósito de las capas que componen el LED. Se utilizó la técnica de spin coating la cual no necesita mucho tiempo de depósito, y poca energía eléctrica para su ejecución.

Una vez armado el LED se graficaron las curvas de voltaje contra densidad de corriente (V vs J), para comprobar que en efecto se tenía un comportamiento de diodo, así como para hallar el voltaje de encendido. A su vez gracias a la numerosa cantidad de mediciones, se encontró que la construcción de estos LEDs mediante el método de depósito empleado era reproducible, lo cual se confirmó con las imágenes de SEM de la morfología de las películas.



# CAPÍTULO 1

---

## Introducción

---

### 1.1. Catástrofe ambiental antropogénica

Hoy en día el uso de tecnología es imprescindible para el desarrollo de nuestras actividades. Algo tan simple como encender la estufa por las mañanas para preparar el desayuno, o enviar mensaje de buenos días por medio del celular, implican muchas etapas en el desarrollo tecnológico de la humanidad [1].

En el último siglo este desarrollo ha crecido a pasos agigantados, y en gran medida esto ha sido posible debido al desarrollo de materiales semiconductores que han impulsado la industria de la microelectrónica [2]. Sin embargo, los malos hábitos de consumo que vienen ligados con la comodidad de realizar diversas actividades de forma más fácil también han ido en crecimiento.

Existen problemas evidentes que surgen debido al consumo desmedido. El más alarmante de ellos es la contaminación generada, en especial las emisiones de gases de efecto invernadero que son emitidos hacia la atmósfera, ya que su presencia en grandes cantidades provoca un aumento en la temperatura del planeta [3], lo que a su vez provoca derretimiento de los polos, aumento del nivel del mar, mayor cantidad de incendios forestales, extinción de especies, deterioro de los ecosistemas, entre muchos otros problemas [4].

Quizá el gas de efecto invernadero con mayor impacto en el ambiente es el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). La figura 1.1 nos muestra las emisiones de  $\text{CO}_2$  correspondiente a cada país. Y la tabla 1.1, nos ayuda a dimensionar este problema.

Emisiones de $\text{CO}_2$ por país por año	
País	Giga Toneladas de $\text{CO}_2$ emitido
China	10.552
Estados Unidos	6.550
India	2.486
Rusia	2.000
Brasil	1.400
Japón	1.300

Tabla 1.1: Países con más emisión de  $\text{CO}_2$  [5]

## 1. INTRODUCCIÓN

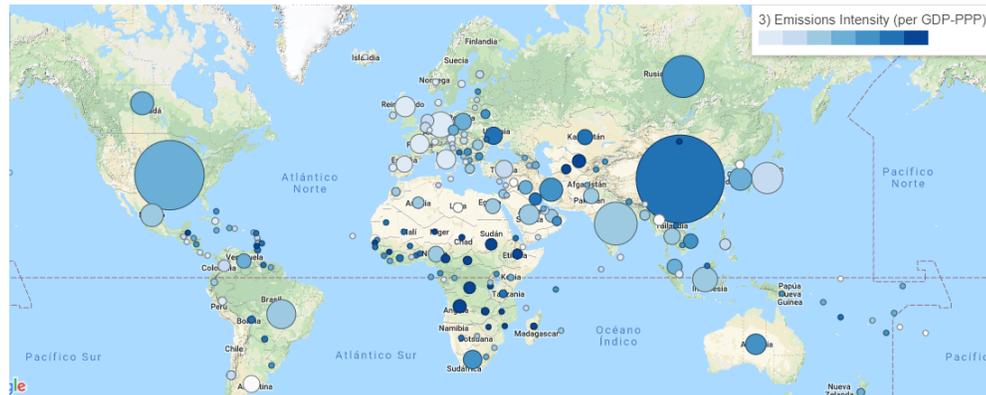


Figura 1.1: Emisiones globales de CO<sub>2</sub> en el 2014 (información oficial más reciente disponible) [5]

En la Figura 1.1 nos damos una idea de qué países contribuyen más a este problema, y es evidente que se trata de países cuyo desarrollo está ligado con la industria. Podemos observar que existe una causalidad entre el nivel de crecimiento económico y la demanda de energía: entre mayor es el nivel de crecimiento, mayor es la demanda energética. Lo cual posteriormente se traduce a un aumento en las emisiones de gases de efecto invernadero y la contaminación del medio ambiente [6] [7] [8]. También debemos considerar que no todas las emisiones que produce un país son necesariamente debido al aprovechamiento local de los recursos, tomemos por ejemplo a toda África, en donde se observan emisiones considerables, y sin embargo el aprovechamiento de sus recursos no es en beneficio de la gente que ahí habita, sino de países más desarrollados [9] [10].

Para darse una mejor idea de lo anterior, observemos el mapa de la Figura 1.2, el cual representa la emisión de CO<sub>2</sub> por habitante, y notamos que la emisión algunas regiones hay un aumento aparente y en algunas otras disminuye respecto al mapa anterior (Figura 1.1), esto se es debido al mayor consumo de energía por habitante.



Figura 1.2: Emisiones globales de CO<sub>2</sub> en el 2014 per cápita [5]

Es urgente hacer reflexión acerca de qué cosas consumimos, cuales de ellas son necesarias, y de cuales podemos prescindir, así como crear estrategias que permitan el desarrollo social, económico y científico de los países y al mismo tiempo sean favorables para el ambiente.

Ahora bien, además de la clasificación de emisiones por país, existe otra clasificación en la cual las emisiones son separadas por sector (Tabla 1.2), en dicha clasificación no sólo se considera al CO<sub>2</sub>, sino al conjunto de todos los gases de efecto invernadero (GEI). Esta información es útil para determinar en que rubros debemos de enfocar nuestros esfuerzos para la reducción de emisiones.

Emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) globales por sector	
Sector	Giga Toneladas de GEI
Energía	36
Agricultura	5.2
Procesos industriales	3.2
Cambio de uso de suelo y explotación forestal	3.2
Desechos	1.5
Combustible para naves (barcos, aviones comerciales)	1.1

Tabla 1.2: Emisión de gases de efecto invernadero debidas a la actividad humana [5]

Observamos que el rubro que más emisiones produce es el de la energía. Del consumo global de energía eléctrica entre el 15 – 20% es empleado en iluminación [11]. De lo anterior, la gran mayoría es empleada en la generación de luz blanca, puesto que la luz a la que estamos acostumbrados para realizar nuestras actividades es aquella que se asemeja a la luz solar. Es por esto que los dispositivos de iluminación que emitan en color blanco son los de nuestro interés.

Es importante señalar que no debemos ver a la tecnología como el problema, si no como una herramienta que logre llevarnos a soluciones, en las que podamos mantener una buena calidad de vida, sin afectar a todos los seres vivos con los que habitamos el planeta. Por lo tanto es necesario desarrollar tecnología en iluminación que consuma menos energía y tenga emisión de luz blanca, para lograrlo debemos producir nuevos materiales cuya conversión de energía sea más eficiente y económica en su procesamiento que las tecnologías actuales.

## 1.2. Iluminación

La iluminación artificial ha pasado por varias etapas de desarrollo y mejoramiento desde la invención de las primeras lámparas incandescentes a finales del siglo XIX.

El progreso de la iluminación artificial está íntimamente relacionado con el descubrimiento y descripción de distintos fenómenos físicos, tanto clásicos como cuánticos. Tres de ellos son fundamentales para un mejor entendimiento de nuestra labor al desarrollar nuevos materiales que cumplan de forma más eficiente nuestras necesidades, y por tanto vale la pena hacer una descripción a grandes rasgos para conocer el panorama actual.

### 1.2.1. Lámparas incandescentes y de halógeno

El primero de estos fenómenos es el efecto Joule, las lámparas incandescentes utilizan este fenómeno para su funcionamiento el cual consiste en hacer pasar corriente a través de un filamento metálico dentro del cual los electrones comenzarán a interactuar con los átomos del material. Esta interacción puede considerarse como una colisión, en donde el momento lineal del electrón es cedido al átomo, y este comenzará a oscilar respecto a su posición de equilibrio, dicha vibración libera la energía en forma de radiación térmica pasando por el rojo vivo, hasta llegar al rojo blanco (ver apéndice A), siendo éstas perceptibles al ojo humano y aprovechadas para la iluminación. En esta forma de transferencia de energía, el 85% de la energía liberada por el filamento se disipa como calor, y sólo el 15% corresponde a luz visible [12]. El costo de adquisición de las lámparas incandescentes es bajo, pero su eficiencia en conversión de energía eléctrica a luz es pequeña comparada con las lámparas actuales, de modo que en muchos países ya ha sido prohibida su venta, entre ellos México.

Por su parte, las lámparas de halógeno funcionan bajo el mismo principio físico, sin embargo dentro del bulbo contienen un gas halógeno que permite que la luz emitida sea más blanca y brillante. Inicialmente se utilizaba yodo como el material halógeno, pero más tarde se sustituyó por bromo, debido a que este alarga la vida útil de la lámpara. Otra característica que poseen las lámparas de halógeno es que el bulbo está hecho de cuarzo fundido, que hace al bulbo más resistente que el cristal estándar. Su precio y eficiencia es ligeramente mayor a las lámparas incandescentes [13], sin embargo al igual que las anteriores, su venta ha sido prohibida en varios países alrededor del mundo.

### 1.2.2. Lámparas fluorescentes

Al igual que las lámparas incandescentes, el precursor de las lámparas fluorescentes actuales fue desarrollado en el siglo XIX, esto sucedió en Alemania por los físicos Julius Plücker y Heinrich Geissler, quienes colocaron un cátodo y un ánodo dentro de un tubo de vidrio e hicieron pasar una corriente a través del gas que contenía el tubo, observando que de esta manera se podía producir luz, dicho invento se conoce como tubo Geissler [14]. Las lámparas fluorescentes comerciales de la actualidad son el resultado de múltiples avances y descubrimientos, los cuales se implementaron mejorando su funcionamiento. Por ejemplo, la combinación de gases de mercurio y argón, los cuales al ser ionizados cuando se pasa corriente a través de ellos, alcanzan una emisión en el espectro UV y azul (emisión termoiónica), dichas emisiones posteriormente deben atravesar un recubrimiento de compuestos fluorescentes que contiene el interior del tubo, esta combinación de fenómenos resulta en la obtención de luz blanca [14] [15].

Ya que el principio de funcionamiento es la ionización del mercurio y no el calentamiento continuo del filamento hasta que este alcance el rojo blanco, estas lámparas consumen mucha menos energía que las incandescentes, se calcula que una lámpara fluorescente que funcione en óptimas condiciones puede utilizar menos de un cuarto de la energía que emplea una lámpara incandescente. Debido a ello, este tipo de lámparas aún se comercializan en todo el mundo [16].

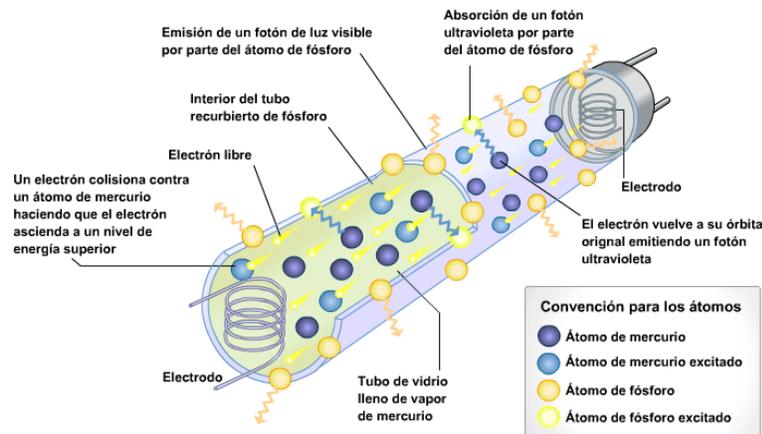


Figura 1.3: Funcionamiento de una lámpara fluorescente [17]

### 1.2.3. Lámparas LED

Un diodo emisor de luz (LED) es esencialmente una unión p – n [18]. Al aplicar un voltaje a través de dicha unión resulta en una corriente de diodo, que a su vez puede producir fotones [19], a este fenómeno se le conoce como electroluminiscencia y más tarde en esta tesis analizaremos este fenómeno con detalle.

El primer informe de luz generada por emisión de un dispositivo de estado sólido provino de H. J. Round, quien trabajó en Marconi Electronics en 1907. Round aplicó voltaje a través de dos contactos en un cristal de carborundo (SiC). A bajos voltajes se observó luz amarilla, pero se emitieron más colores a mayores voltajes. La electroluminiscencia también fue estudiada por O. Losev (1903-1942), un físico cuya investigación era sobre dispositivos de estado sólido en la Unión Soviética, quien en las décadas de 1920 y 1930 publicó varios artículos en revistas internacionales sobre electroluminiscencia de carburo de silicio. Estos desarrollos tuvieron lugar antes de la formulación de la teoría moderna de la estructura electrónica de los materiales en estado sólido [20].

Fue en el año de 1950 en el que se realizaron importantes progresos en la fabricación de LEDs eficientes utilizando GaP, los cuales contaban con una emisión en el espectro visible en color verde.

Más tarde en 1970 comenzó el desarrollo de nuevas técnicas de crecimiento de películas delgadas llamadas epitaxia de haz molecular y epitaxia metalorgánica en fase de vapor, MBE (Molecular Beam Epitaxy) y MOVPE (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy), respectivamente por sus siglas en inglés, las cuales son técnicas de crecimiento en las que los átomos elementales de los cristales que se desean sintetizar se envían como precursores sobre un sustrato caliente, sobre el cual se depositará la película con el arreglo molecular del cristal que se desea crecer [21].

Estas técnicas de depósito permitieron mejorar la calidad en las películas delgadas utilizadas en los dispositivos electrónicos que implementaban semiconductores en su estructura, de esta manera las técnicas desarrolladas posteriormente a partir de MBE y MOVPE impulsaron la industria de la electrónica de materiales de estado sólido.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

Tras el perfeccionamiento de éstas técnicas, por Akasaki y Nakamura en 1981 y años posteriores, y con el dominio de capas epitaxiales de GaN de alta calidad, se pudo demostrar la luminiscencia de capas de InGaN de alta calidad sobre capas de GaN (depositadas sobre zafiro), mostrando en particular que la longitud de onda de emisión puede variar en el rango azul-violeta variando la proporción de indio de la aleación InGaN [21].

En 1994, Nakamura y sus colaboradores lograron una eficiencia cuántica de 2,7% en sus dispositivos [21], en la actualidad los estos LEDs han alcanzado eficiencias de más del 70% [22]. Estos descubrimientos les valieron para obtener el premio Nobel de Física en 2014, a los científicos Shūji Nakamura, Hiroshi Amano, Isamu Akasaki.

La importancia de desarrollar LEDs azules, radica en que permiten construir dispositivos LED que emitan luz blanca. Hoy en día, existen dos formas para obtener luz blanca a partir de los LEDs azules, la primera de ella apela a la forma en la que las lámparas fluorescentes funcionan, pues una vez emitida la luz azul del LED, ésta se hace pasar a través de un recubrimiento de fósforo, para así obtener luz blanca, la cual se considera como luz blanca fría (ver apéndice A). La otra forma es colocar tres LEDs en un mismo dispositivo, los cuales emiten en rojo, verde y azul (RGB por sus siglas en inglés), cada uno de estos LEDs emiten luz, y al combinarse en proporciones correctas es posible producir luz blanca. Para obtener una luz blanca cálida, aún más agradable a la vista, también se emplea un recubrimiento de fósforo al encapsulamiento del LED (Figura 1.4).

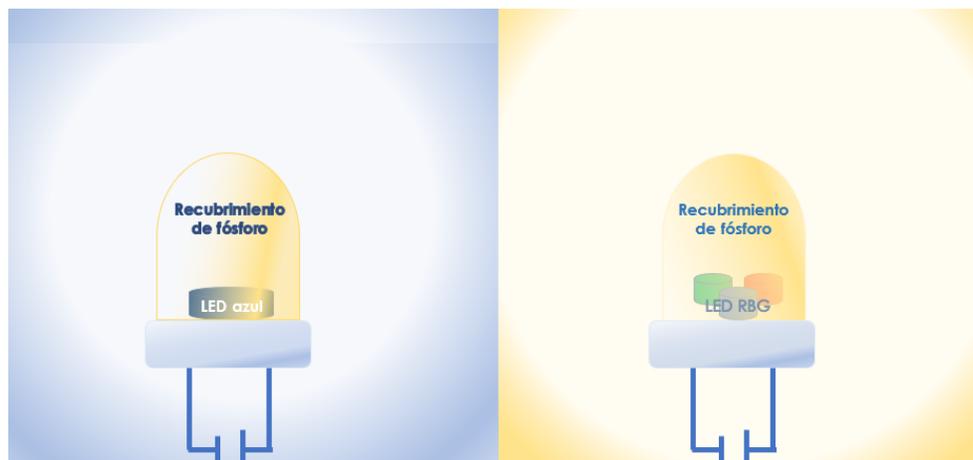


Figura 1.4: LEDs blancos que emplean el LED azul (ilustración propia)

### 1.2.4. Desventajas de la iluminación comercial

Si bien, en su momento cada una de las formas de iluminación descritas representaron un progreso respecto a la tecnología anterior correspondiente, existen desventajas de cada una que prevalecen y que también debemos tener en mente si queremos encontrar nuevos materiales que sean capaces de sustituir los actuales.

#### 1.2.4.1. Eficiencia

La eficiencia de un dispositivo de iluminación se expresa en unidades de lumen por watt. El lumen es la unidad física que mide el poder de la luz ponderado por la respuesta del ojo humano. La definición es que en el pico de sensibilidad del ojo (555 nm), 1 W de luz corresponde a 683 lm. En otras palabras, la eficiencia máxima de un dispositivo de iluminación es de 683 lm / W, para un dispositivo que emite estrictamente a 555 nm y sin pérdidas. Evidentemente, una fuente de luz blanca tendrá una eficiencia de iluminación menor ya que incluirá longitudes de onda para la cual la respuesta del ojo no es óptima.

La tabla 1.3 muestra la eficiencia de los LEDs con respecto a los otros sistemas de iluminación.

Comparación de la eficiencia de cada tipo de lámpara	
	Eficiencia (lm/W)
Incandescente	16
Halógena	25
Fluorescente	60
LED	72

Tabla 1.3: Tabla comparativa respecto a la eficiencia [14]

#### 1.2.4.2. Problemas para la salud y medio ambiente

En el caso de las lámparas fluorescentes, el componente principal del que depende su emisión es el mercurio (Hg), el principal problema es que el Hg es un material altamente tóxico, y en estado gaseoso, como se presenta en las lámparas fluorescentes, puede esparcirse con mayor facilidad, para la OMS, el mercurio es uno de los diez productos o grupos de productos químicos que plantean especiales problemas de salud pública [23].

Dependiendo de la forma en la que una persona se exponga a mercurio, la dosis, edad, duración de la exposición y la vía de exposición, se tiene un espectro de situaciones adversas a la salud. La inhalación del mercurio en estado gaseoso puede ser perjudicial para los sistemas nervioso e inmunitario, el aparato digestivo, los pulmones y riñones, con consecuencias a veces fatales dependiendo de la dosis [23].

Si una lámpara fluorescente se rompe, el mercurio se libera y se expande por el aire, y si se inhala, difícilmente se puede eliminar del organismo. Aunado a ello, es posible que mientras se expande pueda mezclarse con las bacterias del ambiente para formar metilmercurio, el cual genera efectos de envenenamiento que afectan sobre todo a bebés y mujeres embarazadas, además en esta forma su propagación en el medio ambiente se hace más dinámica. Cada lámpara fluorescente precisa de entre 5 y 10 miligramos de mercurio para su funcionamiento. Debido al peligro latente

que representan se han desarrollado protocolos en caso de ruptura, sin embargo los consumidores no siempre se informan o llevan a cabo de forma correcta dichos protocolos.

En el caso de los LEDs existen otra serie de problemas, entre los que destacan su alto costo de producción, desde la obtención de la materia prima, la construcción del LED y finalmente la implementación en una lámpara funcional, requieren una alta inversión monetaria, la cual se traduce en un alto costo para el consumidor final.

Para la obtención de la materia prima la dificultad no radica en la escasez de esta, de hecho son materiales relativamente abundantes en la Tierra. El problema es llevar a cabo la purificación, ya que para su uso en dispositivos LEDs, estos materiales deben presentar una alta pureza. Por ejemplo, el grado de pureza para el galio electrónico corresponde al 99,99 %, mientras que el galio semiconductor debe presentar una pureza de 99,999999 % [24]. Además, grandes cantidades de energía deben ser empleadas para este propósito, lo que conlleva al incremento de los costos de producción y a su vez al impacto ambiental.

El siguiente paso es crear las películas delgadas de InGaN, utilizando las técnicas ya mencionadas, sin embargo, ambas técnicas necesitan ejecutarse en un ambiente altamente controlado que requiere equipo costoso, no sólo en el valor del equipo en sí, si no la cantidad de energía eléctrica y el largo tiempo que debe mantenerse funcionando, sin mencionar que se requiere de distintos gases y sistemas de enfriamiento que aumentan aún más el costo de producción y más importante: el impacto ambiental [25].

Es importante mencionar esto, ya que estas técnicas son muy sensibles al cambio estructural, pues en cierto modo están diseñadas para que cada átomo ocupe cierto lugar en el crecimiento cristalino, un pequeño error en la forma de acomodar a los átomos resulta en defectos cristalinos que pueden reducir la eficiencia en la emisión de luz. Lo cual está directamente relacionado con la pureza de los precursores, pues al colocar otro tipo de átomos, también se pueden generar defectos en la red cristalina, así que el control del ambiente de crecimiento y la calidad de los precursores es imprescindible.

Aunado a lo anterior las lámparas LED, no funcionan por sí solas, necesitan drivers (controladores electrónicos y convertidores/reguladores de energía). Sin embargo estos son producidos a gran escala, y esto reduce el costo de los drivers. Aunque no afectan demasiado el costo final (como la producción de la parte emisora), resulta imposible eliminar su presencia de las lámparas LED [26].

La forma en que las lámparas de LED nivelan estos problemas, es que bien empleadas, tienen durabilidad alta, la cuál se espera que sea de por lo menos 34 años.<sup>1</sup>

### 1.2.4.3. Costo

Las lámparas que eran mayormente empleadas en México y el mundo, eran las lámparas incandescentes, su consumo era tan común y la gente se acostumbró tanto a ellas, que la potencia luminosa de las lámparas actuales son etiquetadas en función de aquellas. Por ejemplo: una lámpa-

---

<sup>1</sup>Personalmente eso es lo que aún está a prueba con la iluminación de mi casa. Señalo mi experiencia, pues también soy consumidora, las lámparas fluorescentes son las que solía ocupar, debido a que también prometen una larga durabilidad (14 años en promedio) a mucho menor costo que las lámparas LED (un tercio del precio), de marcas reconocidas en el ramo de la iluminación, sin embargo ninguna lámpara fluorescente que he comprado hasta ahora ha durado por más de 2 años, y por ello he puesto a prueba las LED.

ra incandescente de 15 lúmenes, consumía 100 Watts por hora, ya que la gente está un poco más familiarizada con los Watts que con los lúmenes, la gente las llama “focos de 100 watts”. Para lograr la misma potencia de iluminación, una lámpara fluorescente requiere mucha menos potencia por hora, sin embargo los fabricantes aún etiquetan sus lámparas con la leyenda: “ilumina como un foco de 100 watts”, haciendo referencia a las lámparas incandescentes, y aún más sorprendente, los fabricantes de LEDs tienen que emplear la misma nomenclatura para que los consumidores puedan imaginar la potencia luminosa de las lámparas que adquieren.



Figura 1.5: Convención social entre la relación de la potencia luminosa y las lámparas incandescentes (a) lámpara incandescente (b) lámpara fluorescente (c) lámpara LED.

Sin embargo para lograr la misma potencia de iluminación, el precio de mercado no es el mismo. Las lámparas incandescentes tenían la gran ventaja de ser baratas, debido a que su construcción y empleo era muy sencillo, y aunque en muchos países se encuentran prohibidas, México incluido <sup>2</sup>, aún aquí es posible conseguirlas con un poco de esfuerzo, pues existen pequeños fabricantes fuera de norma que aún las comercializan.

De modo que favorita del público es la lámpara fluorescente, debido a su costo y durabilidad, la cual es mucho mayor que la de las lámparas incandescentes, además la luz que emiten es más parecida a la luz que emitían las incandescentes.

Las lámparas LED son las más caras del mercado, su durabilidad es mayor, pero la luz que emiten no es del todo agradable para muchas personas, debido a que tienden a tener tonos muy azules en el caso de la “luz fría”, y a veces verdosos en el caso de la “luz cálida”. La Tabla 1.4 nos da una idea de los costos.

<sup>2</sup>La prohibición en México fue a partir del 1 de enero de 2015 [27]

Comparación de los precios de venta de cada tipo de lámpara de (“100 W”)	
	Costo en pesos mexicanos
Incandescente	12
Halógena	12
Fluorescente	48
LED	119

Tabla 1.4: Tabla comparativa respecto al precio de venta en México 2019.

### 1.3. Nuevos materiales

Ya hemos visto los pros y contras de la iluminación actual, y ahora tenemos una idea de qué es lo que necesitamos encontrar en un material que sustituya las tecnologías actuales. Es deseable que los materiales cumplan los siguientes puntos:

- Materiales que reduzcan la emisión de gases de efecto invernadero. Necesitamos materiales cuyo procesamiento sea fácil y que no requieran alta pureza.
- Materiales que tengan buena eficiencia.
- Procesamiento. Es necesario desarrollar materiales que permitan que la construcción de los dispositivos sea barata. Idealmente que los materiales permitan que la construcción se lleve a cabo a temperatura ambiente, cuya estructura no necesite de ambientes controlados, esto permite una ganancia en costos de producción.
- Materiales de estado sólido. Este tipo de materiales representan una gran ventaja, pues aunque pudieran ser tóxicos, al permanecer en estado sólido y en encapsulamiento su manejo como desecho se vuelve más simple.
- Materiales reciclables. Al punto anterior podemos agregar este, pues si además de ser de estado sólido podemos recuperarlos después de que el dispositivo termine su vida útil, esto ayudaría a controlar el problema de contaminación.

Si podemos desarrollar un material que cumpla los requerimientos anteriores, lograríamos además un objetivo muy importante: la reducción global de costos, además de un menor impacto ambiental debido a su construcción y uso.

En esta tesis se describe el trabajo de investigación del desarrollo de un LED en el que se inserta un material nuevo que cumple con varios puntos de esta lista, y que es funcional.

## CAPÍTULO 2

---

### Antecedentes

---

Las perovskitas de haluros organometálicos, también conocidas como perovskitas híbridas, han surgido recientemente como la principal opción de materiales para celdas solares y LEDs de película delgada de nueva generación. Entre muchas de sus ventajas su bajo costo de fabricación llama la atención [28].

La investigación en perovskitas híbridas ha crecido de manera exponencial desde 2009. Este progreso se ha logrado en menos de 10 años desde que las primeras celdas solares viables fueron desarrolladas por los grupos Miyasaka, Snaith y Grätzel. Lo anterior a un ritmo de avance sin precedentes en comparación con tecnologías similares como las celdas solares sensibilizadas por colorante y las celdas solares orgánicas, cuyo desarrollo tomó más de una década, esto sin mencionar que estas tecnologías aún no logran alcanzar las eficiencias que las perovskitas híbridas han alcanzado [29].

En 2014, se reportaron los primeros dispositivos electroluminiscentes monocromáticos, desarrollados a temperatura ambiente, basados en perovskitas de este tipo. Eficiencias de conversión de energía de más del 20% han sido demostrados en dispositivos a escala laboratorio [28].

En los últimos años, se ha explorado el control de la estructura de los haluros metálicos orgánicos e inorgánicos para reducir la dimensionalidad de la perovskita de yendo del 3D a 2D, 1D y 0D a nivel tanto morfológico como molecular [30].

### 2.1. Perovskitas

Perovskita es el nombre que se le ha dado al mineral cuya fórmula química es  $\text{CaTiO}_3$ , aunque usualmente se le llama de la misma forma a aquellos materiales cuya estructura cristalina tienen un arreglo espacial semejante a este mineral. De este modo la fórmula química general de las perovskitas es  $\text{ABX}_3$  [21].

El arreglo cristalino de una perovskita ideal (Figura 2.1 izq.) 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  $(1/2, 1/2, 1/2)$  y el anión X en las posiciones  $(1/2, 0, 0); (0, 1/2, 0); (0, 1/2, 1/2)$  [31].

## 2. ANTECEDENTES

---

Sin embargo la naturaleza es común encontrar diversos defectos y estructuras un tanto diferentes respecto a la ideal, esto se debe a que esta configuración permite que diversos tipos de átomo coexistan en una misma estructura, y las interacciones entre ellos generan distorsiones, que a su vez logran que las perovskitas puedan tener distintas propiedades electrónicas y ópticas, y esto las convierte en materiales muy versátiles (Figura 2.1 derecha).

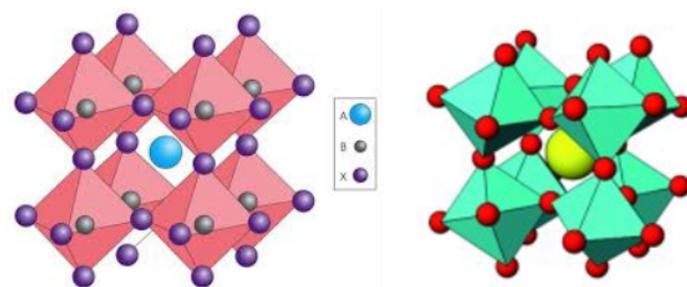


Figura 2.1: Izq. Perovskita ideal [32]. Der. Perovskita distorsionada [33]

En las perovskitas de organohaluro, el catión A se reemplaza por moléculas orgánicas. La Figura 2.2 muestra una típica representación de la estructura cristalina de una perovskita de organohaluro de plomo ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) donde el catión metilamonio se encuentra en la vacante de ocho octaedros de  $[\text{PbI}_6]^{4-}$ .

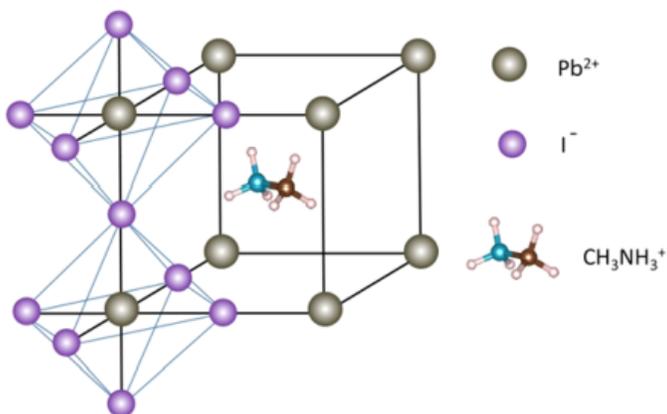


Figura 2.2: Estructura de ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) [34]

### 2.1.1. Dimensionalidad de las perovskitas

Las perovskitas híbridas se organizan en estructuras 0D, 1D, 2D ó 3D, dependiendo de la conexión de los octaedros de haluro metálico. Debido a la variabilidad tanto de su composición química como de su estructura cristalográfica es posible obtener una variedad de propiedades físicas que las convierte en materiales ideales para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos [35] [37]. Se describe a continuación de forma breve en qué consiste cada uno de estos tipos de perovskitas.

#### 2.1.1.1. Perovskitas 3D

Las perovskitas híbridas 3D son una clase de material en bulto<sup>1</sup> que consiste en una estructura de octaedros de haluro metálico que comparten esquinas y se extienden en tres dimensiones, con pequeños cationes que se adaptan a los espacios vacíos entre los octaedros [35].

La fórmula química para las perovskitas de haluro 3D es  $ABX_3$ , en la que A representa cationes pequeños. Por ejemplo, como ya se mencionó: metilamonio (Figura 2.2). Hasta el momento las perovskitas con este tipo de estructura son las más estudiadas y han sido empleadas en celdas solares [30].

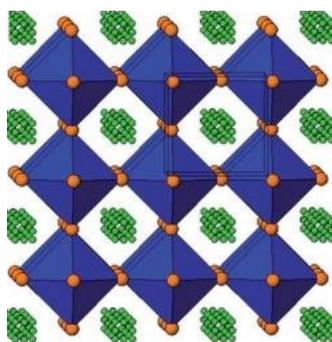


Figura 2.3: Estructuras cristalinas de perovskita 3D [36]

#### 2.1.1.2. Perovskitas 2D

Las perovskitas híbridas 2D y cuasi 2D se pueden considerar como láminas o cortes en una dirección cristalográfica específica de las perovskitas 3D. Las capas individuales o múltiples, de esquina compartida y separadas por cationes orgánicos se consideran perovskitas tipo Ruddlesden-Popper. La fórmula química general es  $A_{n-1}A'_2B_nX_{3n+1}$ , donde A representa pequeños cationes que encajan en los huecos de las capas, A' representa cationes orgánicos entre diferentes capas (generalmente ligandos grandes con cadenas alquílicas largas), B se refiere a cationes metálicos bivalentes, X se refiere a haluros y n representa el número de láminas de monocapa de haluro

<sup>1</sup>Un término que se utilizará mucho en el texto es: materiales confinados en bulto, el cual se refiere a aquellos materiales con una o dos dimensiones (x,y,z) dentro de la nanoescala (< 100nm).

metálico entre las capas orgánicas aislantes  $A'$ . El término  $n = \infty$  corresponde a las perovskitas 3D convencionales y  $n = 1$  representa la condición de perovskitas 2D monocapa [38].

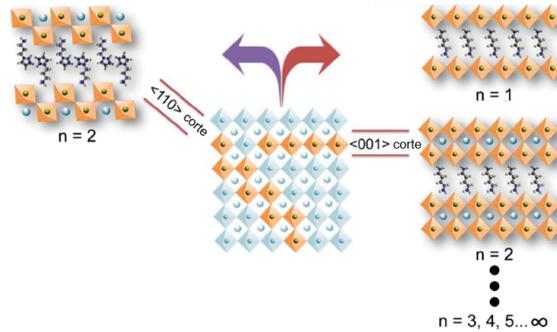


Figura 2.4: Estructuras cristalinas de perovskitas 2D [39]

Las perovskitas híbridas 2D y cuasi 2D presentan mayor estabilidad que las perovskitas híbridas 3D. Al existir un número menor de capas se genera un aumento en la separación de bandas de energía, esto sucede porque este tipo de estructura provoca que exista un mayor confinamiento cuántico, además crea un aumento en la energía de enlace del excitón.

Por otra parte, también se pueden obtener perovskitas híbridas corrugadas 2D cortando a lo largo de los planos cristalográficos (110) de la red cristalina cúbica 3D (Figuras 2.3 y 2.4) [30].

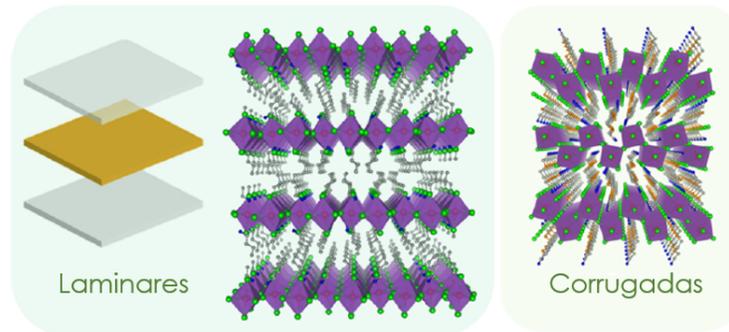


Figura 2.5: Estructuras cristalinas de perovskitas 2D laminares y corrugadas [35]

### 2.1.1.3. Perovskitas 1D

En las perovskitas 1D, los octaedros de haluros metálicos comparten esquinas, bordes o caras para formar un nanoalambres 1D rodeados de cationes orgánicos (Figura 2.5(a)). Sus configuraciones pueden ser lineales o en zigzag, y sus fórmulas químicas son variables dependiendo de los métodos de conexión y los cationes orgánicos elegidos. El primer informe de este tipo de perovskitas 1D podría remontarse a la década de 1990, cuando Mitzi et al. sintetizaron perovskitas orientadas en la dirección  $\langle 110 \rangle$  [30]. A diferencia de las estructuras en 3D y 2D las cuales

se han investigado extensivamente, aún no existen investigaciones tan exhaustivas respecto a las perovskitas híbridas 1D.

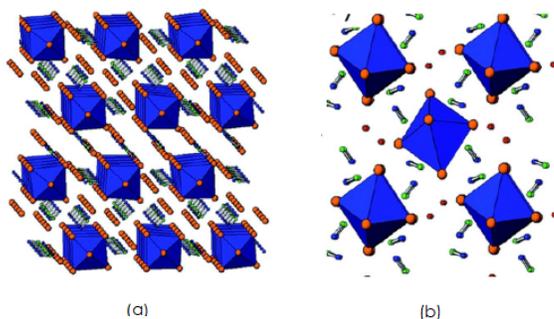


Figura 2.6: Estructuras cristalinas de perovskitas (a) 1D, (b) 0D [37]

### 2.1.1.4. Perovskitas 0D

Finalmente para las perovskitas híbridas 0D, los aniones octaédricos de haluros metálicos individuales o agrupaciones de haluros metálicos están completamente rodeados y aislados por los cationes orgánicos (Figura 2.5(b)) [35].

## 2.2. Propiedades opto-electrónicas de las perovskitas híbridas

### 2.2.1. Semiconductores

Algunas perovskitas híbridas se consideran materiales semiconductores [41]. La perovskita empleada en esta tesis se considera un material semiconductor, por ello vale la pena recordar algunas propiedades ópticas y electrónicas de este tipo de materiales.

Desde un punto de vista electrónico los materiales suelen dividirse en términos de su conductividad o también de su resistividad. Los materiales semiconductores presentan una resistividad que está en el orden de  $10^{-2}$  a  $10^9 \Omega \text{ cm}$  y ésta depende fuertemente de la temperatura [42].

Otro aspecto importante de los semiconductores es que tienen una diferencia de energía entre su banda de valencia y su banda de conducción, esta diferencia energética se conoce como banda prohibida de energía, *band gap* o energía mínima necesaria para la excitación de electrones. El valor del *band gap* en los materiales semiconductores está en el intervalo de 0.1 a 3 eV que los diferencia de los materiales conductores y dieléctricos Tabla 2.1 [19].

## 2. ANTECEDENTES

Material	Resistividad [ $\Omega\text{cm}$ ]	<i>Band gap</i> (eV)
Conductor	$< 10^{-2}$	Nulo
Semiconductor	$10^{-2} - 10^9$	0,1 - 3
Dieléctrico	$> 10^9$	$> 3$

Tabla 2.1: Resistividad y *Band gap* para los distintos tipos de material [42]

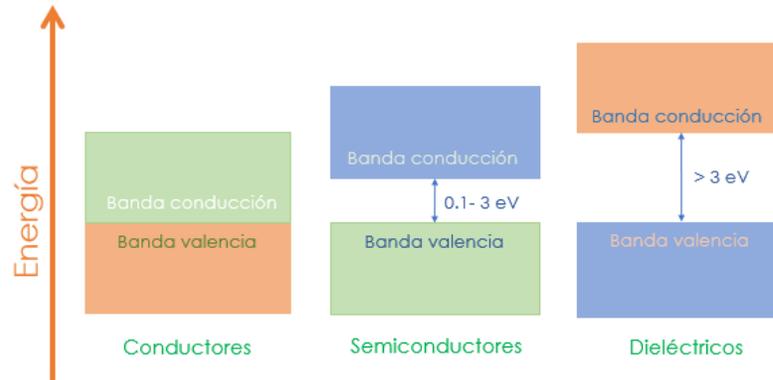


Figura 2.7: Diagrama de bandas de energía para distintos tipos de material.

El proceso de emisión de luz en un semiconductor es bastante simple: cuando hay un electrón en la banda de conducción y un estado vacío en la banda de valencia, es decir, falta de electrones (huecos), el electrón de la banda de conducción puede relajarse para llenar el estado vacío en la banda de valencia. De esta forma la diferencia de energía se libera como un fotón emitido. En otras palabras, el electrón y el hueco se recombinan para emitir un fotón. Este proceso ocurre en la mayoría de los semiconductores, con algunas excepciones notables llamadas semiconductores indirectos como el silicio o el germanio, para los cuales el proceso de emisión de fotones no está directamente permitido, por lo que es extremadamente ineficiente [34].

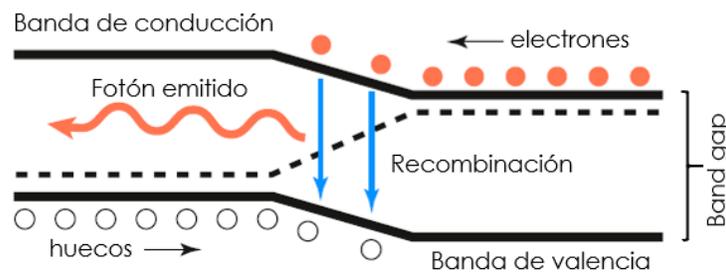


Figura 2.8: Principio de emisión de luz en una unión p-n [34].

En la práctica todos los semiconductores tienen en la banda inferior (o de valencia) una estructura simple, mientras que la banda superior (o de conducción), es diferente para muchos materiales. En general, los semiconductores son clasificados en directos e indirectos [57].

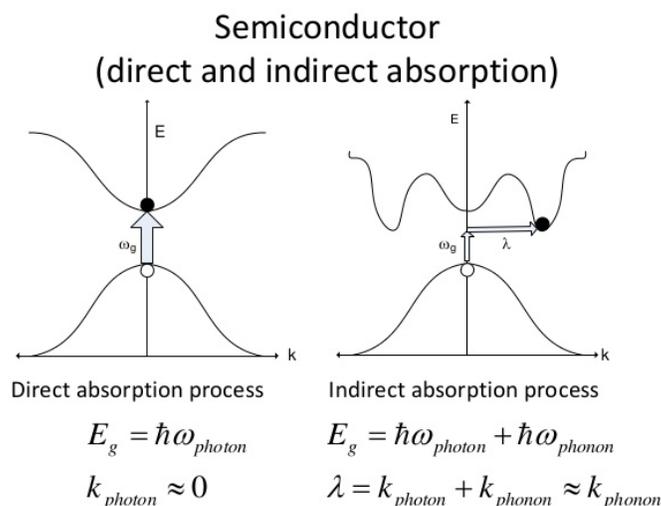


Figura 2.9: Semiconductores de emisión directa e indirecta [18]

En un semiconductor de *band gap* indirecto, como el silicio, el mínimo de la banda de conducción está desplazado respecto del máximo de la banda de valencia en el dominio del momento, dificultando la recombinación de electrones y huecos en el momento correspondiente, esto vuelve menos eficientes las transiciones electrónicas, y en consecuencia tienen coeficientes de absorción pequeños [18].

En cambio, en un semiconductor con *band gap* directo, como es el caso de las perovskitas híbridas de comportamiento semiconductor, el mínimo de la banda de conducción coincide con el máximo de la banda de valencia. En este caso los electrones están posicionados encima de huecos en las mismas coordenadas de momento, facilitando que electrones y huecos coincidan, y dando lugar a altos coeficientes de absorción [57].

En las perovskitas híbridas, el *band gap* óptico se puede modular en varios cientos de nanómetros cambiando la composición química, incluyendo el catión orgánico A, el catión metálico B y la relación de los haluros constituyentes.

## 2. ANTECEDENTES

---

La capacidad de ajuste de las perovskitas permite optimizar la absorción y emisión de luz en las celdas solares y LEDs [57]. Por ello es necesario poder predecir la posibilidad de formar una estructura tipo perovskita. Esto puede estimarse utilizando el factor de tolerancia de Goldschmidt,  $t$  [39]. El cálculo del factor  $t$  se basa en los radios iónicos ( $r$ ) de los constituyentes  $A$ ,  $B$  y  $X$ , y está dado por

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (2.1)$$

De acuerdo al valor obtenido para  $t$  es posible que las perovskitas tengan diferentes configuraciones.

$t$	Tipo de Estructura
$> 1$	Hexagonal o Tetragonal
$0,9 - 1$	Cúbica
$0,71 - 0,9$	Otorómbica, Romboédrica
$< 0,71$	Diferentes estructuras

Tabla 2.2: Relación entre el factor de tolerancia y la estructura de la perovskitas [39]

### 2.2.2. Fotoluminiscencia y electroluminiscencia

La propiedad general de un material para emitir luz, se conoce como fotoluminiscencia. Esta sucede cuando el exceso de electrones y huecos que se crean por absorción de fotones, se recombinan para emitir luz [18].

Existen dos tipos de transiciones electrónicas acompañadas de fotoluminiscencia en sólidos: fotoluminiscencia intrínseca y fotoluminiscencia extrínseca. La fotoluminiscencia intrínseca se puede dividir en luminiscencia banda a banda, luminiscencia debido a excitones y luminiscencia cruzada [58].

La fotoluminiscencia extrínseca puede ser del tipo no localizado, por ejemplo la luminiscencia del par aceptadores-donantes, así como la luminiscencia causada por una trampa isoelectrónica. O bien puede ser fotoluminiscencia extrínseca del tipo localizado, como por ejemplo la ionoluminiscencia y la luminiscencia de defectos [58].

Por otro lado, la electroluminiscencia es el proceso de emisión de fotones mediante la aplicación de un campo eléctrico sobre un material. La excitación del exceso de portadores de carga es el resultado de una corriente eléctrica dentro del material. El diodo emisor de luz (LED) y el diodo láser de unión pn son ejemplos de este fenómeno. En estos dispositivos, la energía eléctrica en forma de corriente se convierte directamente en la energía de los fotones [59].

Los procesos de recombinación que se muestran en la Figura 2.10 indican que la emisión de un fotón no se produce necesariamente en una única energía discreta, sino que puede ocurrir en un intervalo de energías. La tasa de emisión espontánea generalmente tiene la forma

$$I(\nu) \propto \nu^2 (h\nu - E_g)^{1/2} \exp \left[ \frac{-(h\nu - E_g)}{kT} \right] \quad (2.2)$$

donde  $E_g$  es la energía del *band gap*.

La Figura 2.10 muestra las transiciones básicas entre bandas. La Figura 2.10 (i) corresponde a una emisión intrínseca muy cercana a la energía de banda prohibida del material. Las Figuras 2.10 (ii) y (iii) corresponden a electrones o huecos dentro de los niveles energéticos. Si cualquiera de estas recombinaciones da como resultado la emisión de un fotón, la energía del fotón emitido será ligeramente mayor que la energía del intervalo de banda prohibida. Entonces habrá un espectro de emisión y un ancho de banda asociado con la emisión.

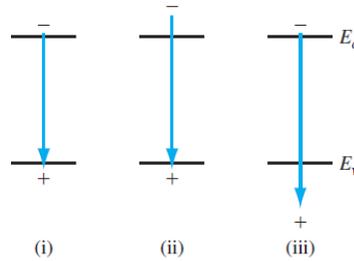


Figura 2.10: Tipos de transiciones radiativas en un semiconductor [18]

Los posibles procesos de recombinación que involucran estados de impureza o defecto se muestran en la Figura 2.11 . La Figura 2.11 (i) muestra una transición desde la banda de conducción hacia el nivel energético del aceptor, en este caso una impureza (dopante) puede proveer este estado fuera de la banda de valencia (aceptor). La Figura 2.11 (ii) es la transición desde el nivel energético del donante (donante) hacia la banda de valencia. La Figura 2.11 (iii) es la transición del donante al aceptor y la Figura 2.11 (iv) es la recombinación debida a una trampa profunda. La Figura 2.11 (iv) es un proceso no radiativo correspondiente al proceso de recombinación de Shockley-Read-Hall [18].

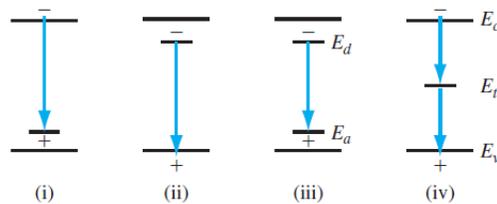


Figura 2.11: Tipos de transiciones debidas a dopantes en un semiconductor [18]

Ya que no todos los procesos de recombinación son radiativos. Un material luminiscente eficiente es aquel en el que predominan las transiciones de radiación. La eficiencia cuántica se define como la relación entre la tasa de recombinación radiativa y la tasa de recombinación total para todos los procesos. Podemos escribir

$$\eta_q = \frac{R_r}{R} \quad (2.3)$$

donde  $\eta_q$  es la eficiencia cuántica,  $R_r$  es la tasa de recombinación radiativa, y  $R$  es la tasa de recombinación total de los portadores en exceso [59].

La tasa de recombinación interbanda de electrones y huecos será directamente proporcional a la cantidad de electrones disponibles y directamente proporcional a la cantidad de estados vacíos disponibles (huecos). Podemos escribir

$$R_r = Bnp \quad (2.4)$$

donde  $R_r$  es la tasa de recombinación radiativa de banda a banda y  $B$  es una constante de proporcionalidad.

La salida espectral de un LED puede tener un ancho de banda de longitud de onda relativamente amplio de entre 30 y 40 nm. Sin embargo, este espectro de emisión es lo suficientemente estrecho para que se observe un color particular, siempre que la salida esté en el intervalo visible.

La longitud de onda de emisión está dada por

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} = \frac{1,24}{E_g} \mu\text{m} \quad (2.5)$$

donde  $E_g$  es la energía de banda prohibida medida en electrón-volts. La longitud de onda de la señal de salida de un LED está determinada por la energía de banda prohibida del semiconductor.

### 2.2.3. Eficiencia cuántica externa

Un parámetro muy importante del LED es la eficiencia cuántica externa: la fracción de fotones generados que realmente se emiten desde el semiconductor. Se define como:

$$\eta_{ex} = \frac{\phi}{I} \quad (2.6)$$

Donde  $\phi$  es el flujo medido de fotones, e  $I$  es la corriente administrada. Una vez que se ha producido un fotón en el semiconductor, existen tres mecanismos de pérdida que el fotón puede encontrar: absorción de fotones dentro del semiconductor, pérdida de Fresnel y pérdida por ángulo crítico.

La Figura 2.12 muestra un LED de unión pn. Los fotones se pueden emitir en cualquier dirección. Dado que la energía del fotón emitido debe ser  $h\nu \geq E_g$ , estos fotones emitidos pueden ser reabsorbidos dentro del material semiconductor y por tanto afectar la eficiencia cuántica externa.

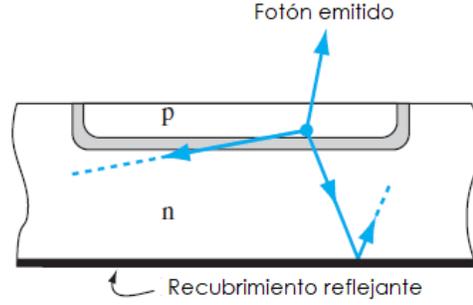


Figura 2.12: Esquema de emisión de fotones en la unión pn de un LED.

Los fotones deben emitirse desde el semiconductor al aire; por lo tanto, los fotones deben transmitirse a través de una interfaz dieléctrica. La Figura 2.13 muestra un esquema de las ondas incidente, reflejada y transmitida. El parámetro  $\bar{n}_2$  es el índice de refracción para el semiconductor y  $\bar{n}_1$  es el índice de refracción para el aire. El coeficiente de reflexión para luz polarizada perpendicularmente es

$$\Gamma = \left( \frac{\bar{n}_2 \cos \theta_i - \bar{n}_1 \cos \theta_t}{\bar{n}_2 \cos \theta_i + \bar{n}_1 \cos \theta_t} \right)^2 \quad (2.7)$$

Y para luz polarizada paralelamente

$$\Gamma = \left( \frac{\bar{n}_2 \cos \theta_t - \bar{n}_1 \cos \theta_i}{\bar{n}_2 \cos \theta_t + \bar{n}_1 \cos \theta_i} \right)^2 \quad (2.8)$$

Este efecto se llama pérdida de Fresnel. Donde  $\theta_i$  es el ángulo del fotón incidente,  $\theta_t$  es el ángulo del fotón transmitido y El coeficiente de reflexión  $\Gamma$  es la fracción de fotones incidentes que se reflejan en el semiconductor.

Si los fotones incidentes en la interfaz semiconductor-aire en un ángulo se refractan como se muestra en la Figura 2.14, y los fotones inciden en la interfaz en un ángulo mayor que el ángulo crítico  $\theta_c$ , los fotones experimentan reflexión total interna. El ángulo crítico se determina a partir de la ley de Snell y está dado por

$$\theta_c = \arcsin \left( \frac{\bar{n}_1}{\bar{n}_2} \right) \quad (2.9)$$

Si no se hace nada para extraer la luz del semiconductor, los fotones emitidos son en su mayoría reflejados internamente y eventualmente reabsorbidos por el semiconductor o el metal de contacto, y nunca llegan al exterior para servir como fotones de iluminación útiles [18].

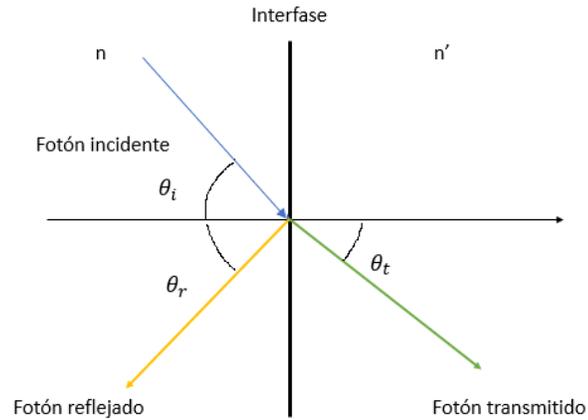


Figura 2.13: Esquema de fotones incidentes, reflejados y transmitidos en una interfaz dieléctrica.

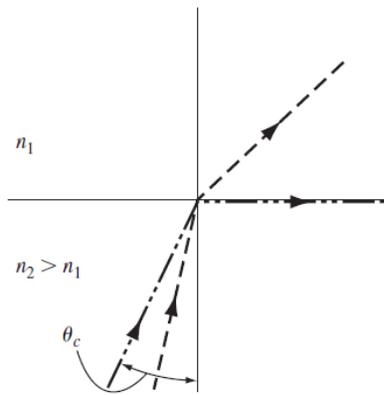


Figura 2.14: Esquema que muestra la refracción y la reflexión interna total en el ángulo crítico en una interfaz dieléctrica [18].

### 2.2.4. Excitones

Un excitón es una cuasipartícula que surge de la excitación de un electrón hacia la banda de conducción y el hueco que éste deja en la banda de valencia, los cuales son atraídos entre sí por la fuerza electrostática de Coulomb, creando un estado de unión electrón-hueco. El excitón es eléctricamente neutro y podemos encontrarlos en materiales semiconductores [43].

El excitón se considera como una excitación elemental de materia condensada que puede transportar energía sin transportar carga eléctrica neta, dicha energía se encuentra relacionada con el movimiento de ambas partículas [44].

Cuando se modela el comportamiento electrónico de los cristales, normalmente se toma en cuenta la interacción entre la red y el electrón, para hacer la descripción se utiliza un potencial

periódico debido a la red cristalina.

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.10)$$

donde  $\mathbf{R}$  es el vector de red en el espacio real. La función de onda del electrón satisface la ecuación de Schrödinger

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \psi(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

donde  $m_0$  es la masa del electrón. Además, ya que el Hamiltoniano es invariante ante traslaciones del vector de red  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}$ , la solución general de la ecuación (2.9) puede ser escrita como

$$\psi_{n\mathbf{k}} = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

donde  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  es una función periódica.  $E$  es la energía la cual está dada por  $E = E_n(\mathbf{k})$ , donde  $n$  se refiere al  $n$ -ésimo estado permitido (banda),  $\mathbf{k}$  denota el vector de onda del electrón y  $\Omega$  corresponde al volumen de la celda unitaria. La función de onda  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  se conoce como la función de Bloch. Y lo anterior es resultado del teorema de Bloch [45].

Para realizar la descripción en el caso de los excitones dentro de un material semiconductor, puede hacerse un análisis análogo. Cuando un excitón se forma en un semiconductor de *band gap* directo, el electrón y el hueco tendrán la misma velocidad de grupo. Por lo cual el exciton se mueve a través del material como una partícula libre cuya masa corresponde a  $M = m_e^* + m_h^*$ , donde  $m_e^*$  y  $m_h^*$  son las masas efectivas del electrón y el hueco respectivamente [46].

De esta forma el estado de un excitón puede describirse como la función de onda de dos partículas

$$\Phi_{j\mathbf{Q}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \sqrt{\frac{\Omega}{N}} F_j(r_e - r_h) e^{\frac{i\mathbf{Q} \cdot (m_e r_e + m_h r_h)}{(m_e + m_h)}} u_{c0}(\mathbf{r}_e) u_{v0}^*(\mathbf{r}_h) \quad (2.13)$$

donde las funciones periódicas  $u$  son aquellas donde  $\mathbf{k} = 0$ ,  $\mathbf{Q}$  es el vector de onda del centro de masa. El movimiento relativo de las partículas está dado por la función  $F_j(\mathbf{r})$  donde  $\mathbf{r}$  es la diferencia de los vectores de posición del electrón y el hueco:

$$F_j(\mathbf{r}) = \sqrt{V} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} A_j(\mathbf{k}) \quad (2.14)$$

donde  $A_j$  describe el movimiento correlacionado etiquetado por  $j$  (por ejemplo  $j = 1S, 2S, 2P\dots$ ). Lo anterior satisface la ecuación de Schrödinger hidrogenoide [46]

$$\left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\epsilon r} \right) F_n(\mathbf{r}) = E_n F_n(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

donde la masa reducida del sistema está dada por  $\mu = (m_e m_h) / (m_e + m_h)$ , y la constante dieléctrica  $\epsilon$  tiene el efecto de considerar el apantallamiento del material sobre la atracción de Coulomb del electrón-agujero, ésta típicamente grande ( $\epsilon \approx 10$ ). Por lo que la energía de enlace del excitón están únicamente en función de  $n$

$$E_n = -\frac{e^2}{2\epsilon a_0} \frac{1}{n^2} \quad (2.16)$$

## 2. ANTECEDENTES

donde  $a_0$  es el radio de Bohr del excitón, demás se define  $R^* = e^2/2\epsilon a_0$  como la constante de Rydberg efectiva [47]. Los estados de energía del excitón están dados por

$$E_{n\mathbf{Q}} = E_g + \frac{\hbar^2 Q^2}{2M} - \frac{R^*}{n^2} \quad (2.17)$$

Los excitones pueden clasificarse de acuerdo al sitio de red que ocupan. En un cristal dieléctrico de *band gap* ancho, los electrones y los huecos están muy cerca y forman un excitón unido fuertemente, a este tipo de excitón se le denomina **excitón de Frenkel**.

Un **excitón de transferencia de carga** ocurre cuando el electrón que es excitado se encuentra en un sitio de red diferente de donde se encuentra el agujero.

Cuando un excitón se forma de modo que la distancia entre el electrón y el hueco es mucho mayor que el parámetro de red, se denomina **excitón de Wannier-Mott** [44].

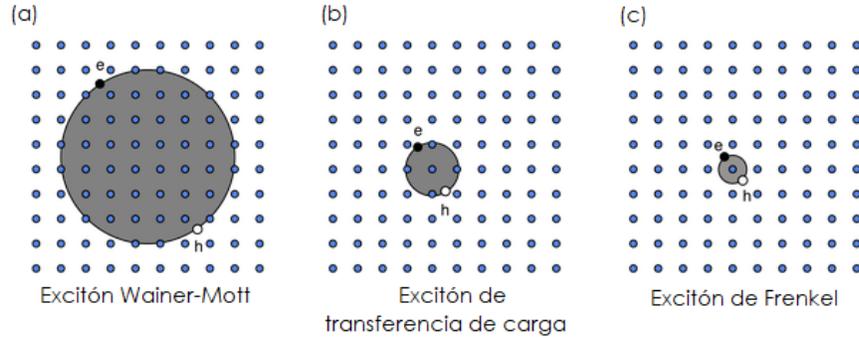


Figura 2.15: Tipos de excitones [48]

### 2.2.5. Estados autoatrapados

En los cristales donde la excitación de los electrones de valencia conduce a una fuerte deformación local de la red, el excitón puede ser inmobilizado por su propio campo de distorsión de red, es decir, se convierte en un excitón autoatrapado también conocido como polaron excitónico. Se han distinguido dos polarones cualitativamente diferentes: “polarones dieléctricos” que resultan de la interacción de Coulomb de una carga y una red polar polar deformable, y “polarones moleculares” para los cuales la interacción esencial es de corto alcance. En general, un sistema real puede exhibir alguna de las dos características [48].

La recombinación de electrones con huecos autoatrapados en la mayoría de los haluros metálicos, elemento principal de las perovskitas híbridas, a baja temperatura produce una o más bandas de luminiscencia amplias que presentan desplazamiento de Stokes de varios electronvolts (ver Apéndice A.3.). En tres dimensiones (3D), la distorsión siempre se reduce (corto alcance), pero en una dimensión (1D) es de largo alcance (espacialmente extendido) [49].

En el caso de los excitones autoatrapados la energía de emisión es menor que la energía de emisión del excitón libre, la cual a su vez es ligeramente menor que la energía del *band gap* [50]. Por esta razón y debido a la distorsión generada en la red por el excitón autoatrapado, una vez



## 2. ANTECEDENTES

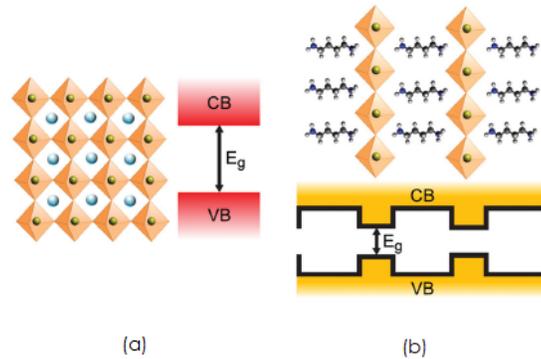


Figura 2.17: Der. *Band gap* formado en las perovskitas 3D, Izq. Pozos cuánticos formados en las perovskitas de baja dimensionalidad [39].

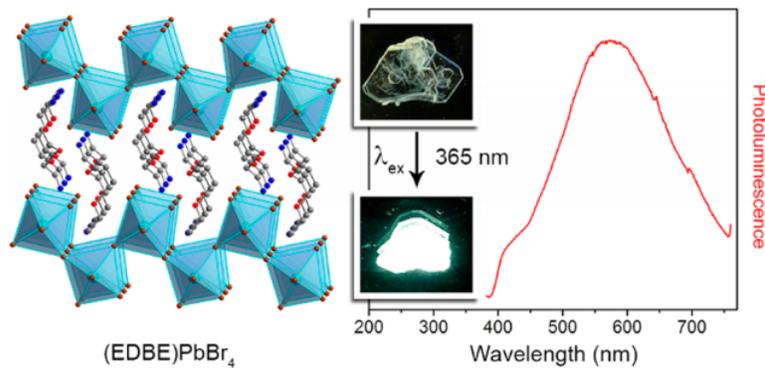


Figura 2.18: Espectro de fotoluminiscencia correspondiente a la perovskita 2D (EDBE)[PbBr<sub>4</sub>] [66].

En el caso de las perovskitas 1D su baja dimensionalidad facilita el fenómeno de excitones autoatrapados, pues estas estructuras permiten que los portadores excitados se recombinen, ya sea como excitones libres (FE) o desde estados autoatrapados (STE). Debido a estas recombinaciones el espectro de emisión de estas perovskitas presentan dos picos: la emisión ancha principal de baja energía se debe al fenómeno STE, mientras que la emisión estrecha con una mayor energía se debe a la recombinación FE. De esta forma se obtiene una luminiscencia blanca formada de una parte blanca-cálida y una luminiscencia azul (Figura 2.20 derecha) [51].

Además para las perovskitas 1D se espera que exista un corrimiento hacia el azul tanto del espectro de emisión como el de absorción esto debido al fuerte confinamiento cuántico resultado de su estructura [65]. En esta tesis uno de los materiales utilizados fue la perovskita C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>14</sub>PbBr<sub>4</sub> (Figura 2.20).

Esta perovskita 1D presenta una emisión de banda ancha con una FWHM de 157 nm, y un máximo de emisión en 475 nm, además de presentar una eficiencia cuántica externa de material en bulto de 18 a 20% (Figura 2.20) [65].

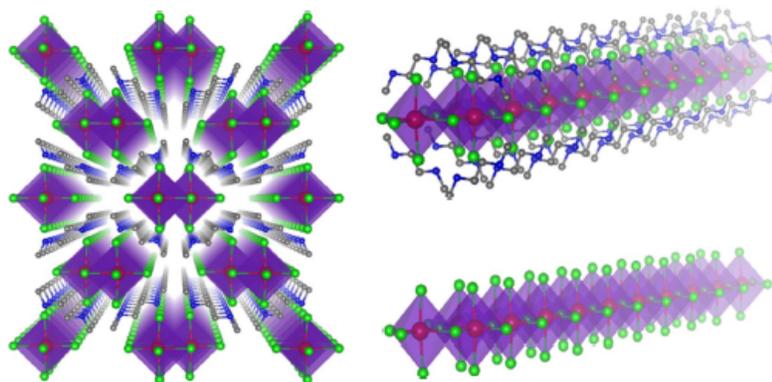


Figura 2.19: Estructura correspondiente a la perovskita 1D  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  [65].

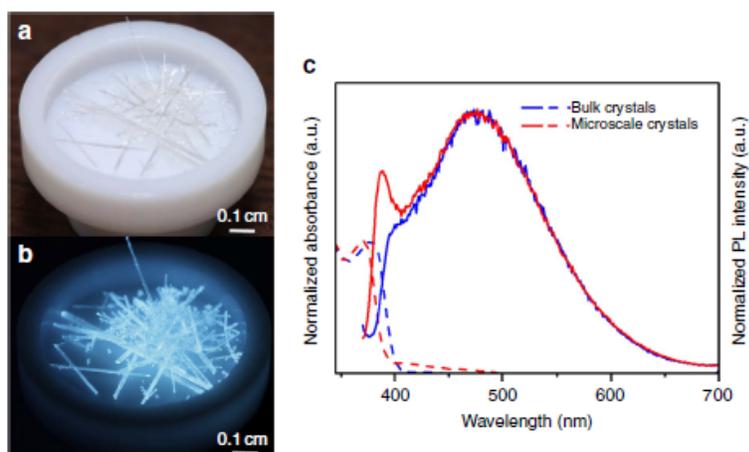


Figura 2.20: Espectro de fotoluminiscencia correspondiente a la perovskita 1D  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  [65].

## 2.4. LEDs de perovskitas híbridas (PeLED)

La arquitectura básica de un LED de perovskita consiste en una capa donadora de huecos, una capa de perovskita y una capa donadora de electrones, las tres capas se colocan entre dos electrodos [32]. De esta arquitectura se desprenden dos tipos de configuración:

- Configuración p-i-n, en la cual el LED se construye sobre la capa donadora de huecos (HIL, Hole Injection Layer), es decir la capa tipo p, Figura (2.21).
- Configuración n-i-p, en la cual el LED se construye sobre la capa donadora de electrones (EIL, Hole Injection Layer), es decir la capa tipo p, Figura (2.21).

## 2. ANTECEDENTES

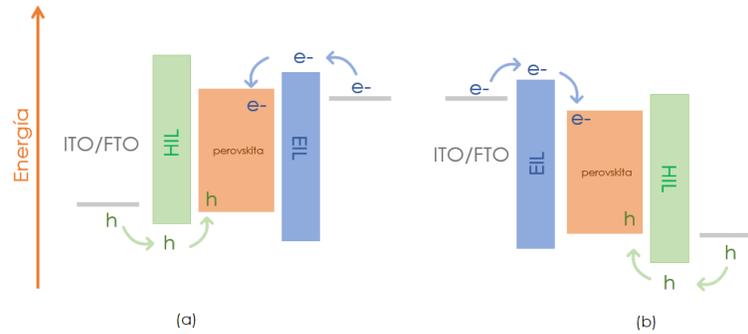


Figura 2.21: Estructura de un LED de perovskita (a) configuración p-i-n (b) configuración n-i-p

Usualmente se emplea poli (3,4 etilendioxitiofeno): sulfonato de poliestireno (PEDOT: PSS) como capa donadora de huecos, y  $\text{TiO}_2$  como capa donadora de electrones. Para poder observar la emisión de luz, es necesario depositar las capas sobre sustratos transparentes para que funcionen como uno de los electrodos, generalmente se emplea ITO o FTO [39].

Para fabricar un LED de perovskita funcional, es necesario contemplar la morfología de las películas que la componen, en especial la de la capa de perovskita, se necesitan capas homogéneas, de lo contrario se podría causar corto circuito.

En los diodos emisores de luz monocromática de perovskita (PeLED) desarrollados hasta ahora, la capa emisora suele comprender perovskitas 3D o 2D intercaladas entre las capas de transporte de electrones y de huecos, y los contactos de inyección.

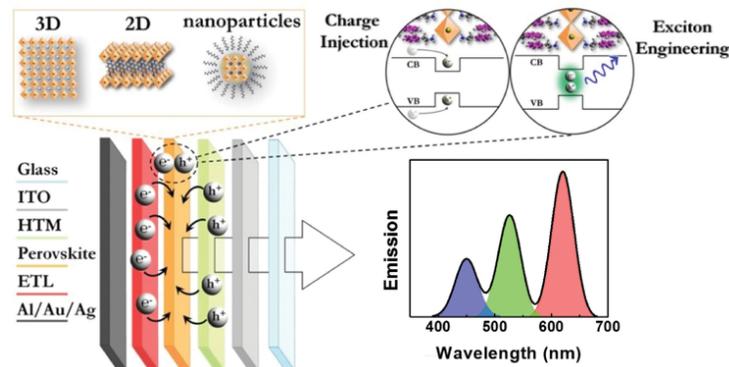


Figura 2.22: Estructura de un LED de perovskita [39]

En la búsqueda de fuentes de iluminación blanca, las perovskitas de halogenuros han atraído atención debido al buen funcionamiento que han demostrado en PeLEDs de colores monocromáticos. 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.

En el trabajo de investigación que se llevará a cabo, no se utilizarán distintos materiales pa-

ra lograr una emisión en blanco, ya que las perovskitas que se emplearán tienen emisión en un espectro amplio de longitudes de onda, logrando emisión en blanco, y al ser de un sólo material emisor y no varios como en los LEDs blancos comerciales, lo anterior se podrá considerar como otra forma de reducir costos en el proceso de fabricación de los LEDs blancos. En 2018, en el equipo de investigación al que pertenezco se desarrolló un LED con emisión en blanco, basado en una perovskita híbrida 2D [40]. Esta vez se empleará una perovskita 1D como capa emisora de luz.

El *caso comercial* para las perovskitas híbridas es conveniente: pueden sintetizarse en solución a partir de precursores simples abundantes en la Tierra a temperatura ambiente o evaporarse usando temperaturas relativamente bajas; tienen brechas ópticas del orden de 1.6 eV, las cuales pueden ajustarse cambiando la composición; y pueden formar foto-juntas sencillas y eficientes [55].



## CAPÍTULO 3

---

### Objetivo e hipótesis

---

#### Objetivo general

Diseñar, ensamblar y caracterizar diodos emisores de luz cuya capa activa será la perovskita  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ .

#### Objetivos Particulares

- Sintetizar y caracterizar la perovskita  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ .
- Estudiar diferentes métodos y condiciones de depósito de las películas delgadas utilizadas en el LED para hallar las más adecuadas en cuanto a calidad y costo.
- Probar diferentes materiales como capa donadora de electrones y huecos para mejorar la eficiencia de los LED.
- Fabricar dispositivos LED con la perovskita híbrida  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  como capa activa.
- Caracterizar los dispositivos obtenidos.

#### Hipótesis

La perovskita  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  podrá ser implementada como capa activa de un diodo emisor de luz y el dispositivo desarrollado presentará electroluminiscencia de banda ancha en el espectro visible debido a la estructura de la perovskita y su fotoluminiscencia.



## CAPÍTULO 4

---

### Sección experimental

---

*Síntesis de  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ :* Se disolvieron 0,3 mL de N,N' dimetiletilendiamina al 98 % ( $CH_3NHCH_2CH_2NHCH_3$ ) en 10 mL de ácido bromhídrico al 48 % que se encuentra a 4°C, y se mantienen en agitación por 1 hora, posteriormente se agregan 70 mg de  $PbBr_2$  al 98 %. Se mantienen en agitación por 24 hrs. De lo anterior se obtiene un precipitado (la perovskita ya formada) y el resto de la disolución se hace precipitar gota a gota en 10 mL de acetona, la cual se mantiene en un baño de hielo, para obtener una suspensión blanca. Posteriormente se centrifuga a 6000 rpm por 20 min, y se lava tres veces con 5 mL de éter etílico, lo que se obtiene es la perovskita en polvo. Finalmente, para evaporar los restos de disolvente, el vial que contiene la perovskita se mantiene al vacío, durante 12 horas antes de su almacenamiento y uso.

Previamente se utilizó un método de síntesis por difusión de vapor, el cual fue reportado Zhao y Chenkun [65], pero debido a que en la perovskita obtenida por este método no se observa la emisión de luz de forma homogénea en todo el material por lo tanto, se decidió proceder por el método de síntesis reportado aquí, el cual funciona y cuya reproducibilidad se ha observado en cada síntesis hasta el momento.

*Difracción de rayos X.* Se realizaron análisis de difracción de rayos X en polvos en el difractómetro Bruker AXS D8 Advance con software Diffrac Plus Release 2000, que utiliza una lámpara de  $Cu K\alpha = 1,54183\text{\AA}$  a 40 kV y 44 mA en modo haz rasante, haciendo un barrido en un intervalo de  $[4^\circ, 50^\circ]$  a una velocidad de  $1^\circ/\text{min}$ . Para la medición en película se utilizó un difractómetro marca Rigaku modelo ULTIMA IV, con radiación de la lámpara de  $Cu (0,154\text{nm})$  y detector de centelleo, en modo haz rasante.

*Depósito de películas delgadas.* Las diferentes películas delgadas para formar la estructura del LED, fueron depositadas mediante la técnica de *spin coating* (recubrimiento por centrifugación), utilizando para ello un *spin-coater* marca Laurell, modelo WS-650MZ-23NPPB. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio y de ITO de  $2.25\text{ cm}^2$  de superficie, y para el análisis de fotoluminiscencia las películas de perovskita se depositaron sobre sustratos silicio tipo p de  $1\text{ cm}^2$  de superficie. Para la limpieza de los sustratos de vidrio e ITO se realizan los siguientes pasos:

#### 4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

---

Lavado		Sonicador
1°	Agua destilada	5 min
2°	Etanol	5 min
3°	Agua destilada	5 min
4°	Acetona	5 min
5°	Agua destilada	5 min
6°	Etanol	5 min

Tabla 4.1: Procedimiento para la limpieza de los sustratos de vidrio y los sustratos de ITO

Para la limpieza de los sustratos de silicio tipo p se realizan los siguientes pasos:

Lavado		Sonicador
1°	Agua y jabón	5 min
2°	Agua destilada	5 min
3°	Tricloroetileno	5 min
4°	Agua destilada	5 min
5°	Acetona	5 min
6°	Agua destilada	5 min
7°	Alcohol isopropílico	5 min

Tabla 4.2: Procedimiento para la limpieza de los sustratos de silicio tipo p

Después de la limpieza, los sustratos se secan a 80°C para asegurar la eliminación de los disolventes. Justo antes de ser usados, los sustratos son sometidos a un tratamiento de plasma por 20 minutos en un limpiador de ozono UV marca Ossila, modelo E511.

También, se realizó el depósito de PEDOT:PSS (Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) en disolución acuosa CLEVIOS™ PVP Al 4083 (Heraeus) sobre vidrio a diferentes velocidades de depósito para determinar las condiciones óptimas del depósito. Se encontró que a 3500 rpm durante un minuto se obtienen las películas de PEDOT:PSS más homogéneas. Posteriormente, sobre estas películas se realizaron las pruebas del depósito de la siguiente película, que corresponde a la capa activa del LED, la perovskita.

Se utilizó la técnica de spin coating para depositar  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ , en la cual existen tres variables que son cruciales para el depósito: el tiempo de depósito, la velocidad de depósito y la concentración del material en la solución.

Para el depósito del material  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  el primer problema que se tuvo fue que éste era parcialmente soluble en DMF (N,N- dimetilformamida ( $C_3H_7NO$ )). Este disolvente se considera ideal para crear la solución de depósito de distintas perovskitas híbridas, debido a que es relativamente fácil evaporarlo por completo de la película. Pero ya que no fue posible disolver la perovskita, se tuvo que emplear una solución en la que se mezclaran DMF y DMSO (dimetilsulfóxido ( $(CH_3)_2SO$ )). La perovskita  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  es completamente soluble en DMSO.

---

La razón por la que no se utilizó solamente DMSO fue porque la solución obtenida no se lograba adherir al sustrato (Figura 4.1). Como observamos en el diagrama, se creaba una gota cuya tensión superficial era tal que al momento de la rotación simplemente salía volando sin lograr ningún depósito del material sobre el sustrato.

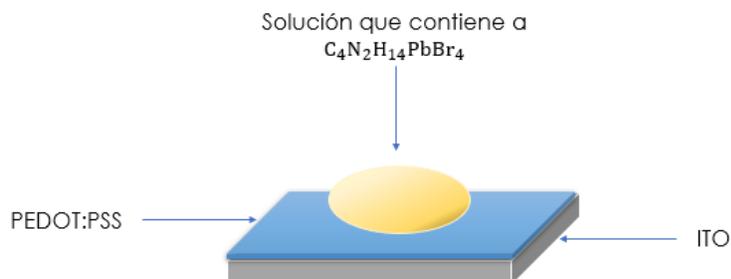


Figura 4.1: Al disolver por completo la perovskita en DMSO, la solución presentó poca adherencia con la superficie del sustrato, la tensión superficial de la solución mantenía la forma de gota sobre el sustrato al intentar hacer el depósito.

Así que lo siguiente que se llevó a cabo, fue tratar de encontrar la proporción de estos tres materiales en la solución, de modo que la cantidad de DMSO fue la mínima. Las películas se realizaron utilizando una mezcla de DMF y DMSO, se realizaron pruebas de depósito a concentraciones de 30 mg en 0.12 mL de DMSO y 0.88 mL de DMF, 40 mg en 0.16 mL de DMSO y 0.84 mL de DMF, 50 mg en 0.20 mL de DMSO y 0.80 mL de DMF, 60 mg en en 0.24 mL de DMSO y 0.76 mL de DMF, de este modo se fueron variando las concentraciones hasta encontrar que la concentración óptima era de 270 mg en 0.4 mL de DMSO y 0.6 mL de DMF.

Para cada una de estas concentraciones, se llevó a cabo el depósito de las películas en un intervalo de velocidades entre 2000 rpm a 5500 rpm con un paso de 500 rpm entre cada depósito y haciendo una variación del tiempo de depósito entre 30 s a un minuto.

*Mediciones de Fotoluminiscencia.* El arreglo óptico para la medición de fotoluminiscencia de las películas de perovskita utiliza un láser helio-cadmio de longitud de onda 325 nm y 160 mW de potencia, el cual usa dos filtros para quitar el primer y segundo armónico, y las lentes sirven para enfocar la luz dispersa que proviene la muestra. El software de análisis es Spectra Sense.

#### 4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

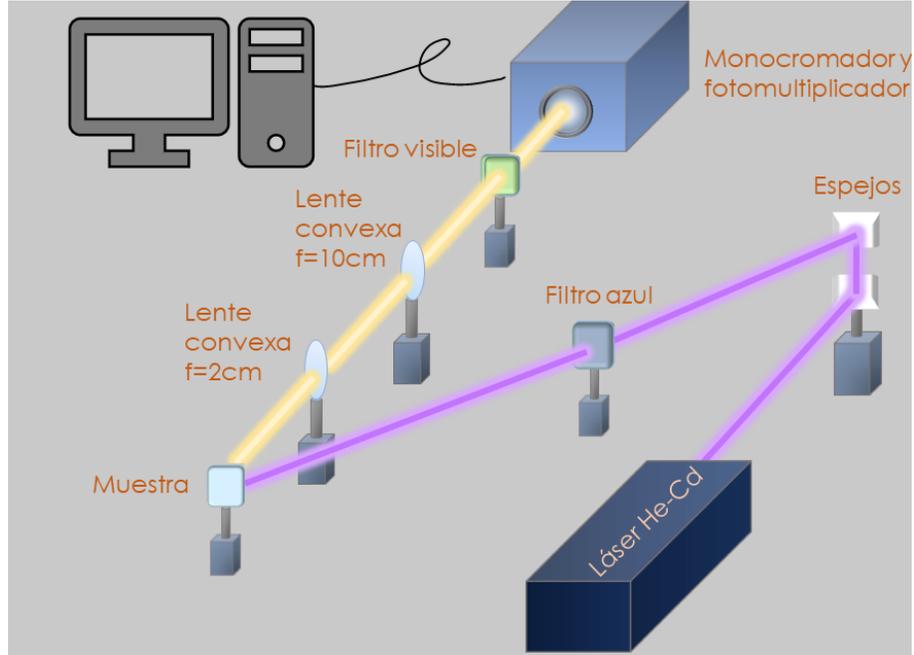


Figura 4.2: Arreglo experimental para medir la fotoluminiscencia de las películas

Como veremos en la sección de resultados, las mediciones obtenidas con este equipo tuvieron que rehacerse utilizando otro equipo de medición, un espectrofluorímetro marca HORIBA modelo Fluoromax 4C, el cual utiliza una lámpara de arco de xenón sin ozono de 30 mW a una longitud de onda de 380 nm, el software de análisis es el FluorEssence.

*Mediciones de perfilometría óptica.* Para hacer mediciones del grosor de las películas delgadas de perovskita se utilizó un perfilómetro óptico Zygo modelo Nexview.

*Mediciones de SEM.* Las imágenes de la morfología de la superficie de las películas delgadas fueron obtenidas microscopio electrónico de barrido SEM JEOL 7600.

*Medición del espectro de electroluminiscencia.* Los espectros de electroluminiscencia fueron medidos utilizando un espectrómetro Ocean Optics USB4000.

*Mediciones de las curvas  $J$  vs  $V$ .* Para estas mediciones se utilizó una fuente de voltaje-corriente KEITHLEY-2450.

## CAPÍTULO 5

### Resultados y análisis

#### 5.1. Síntesis y caracterización de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$

Se realizó la síntesis de la perovskita de  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ . Lo primero que se observó es que con el método reportado por Zhao Yuan y colaboradores [65], la intensidad de la luz emitida por la perovskita obtenida no era homogénea en el material, aunado a eso con este método el rendimiento era muy bajo, de menos del 70 %.

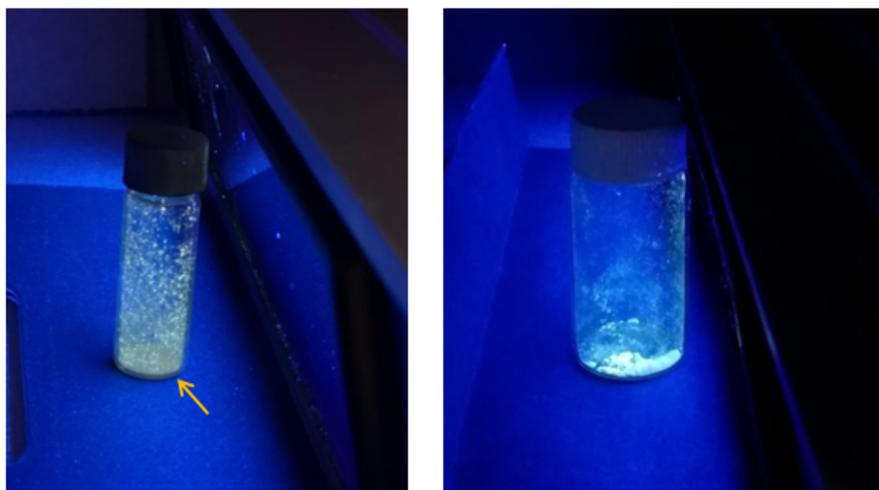


Figura 5.1: Comparación de la emisión de luz de  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ , izq. método reportado en [65] la flecha señala una de las zonas donde la emisión es más opaca que en el resto del material, der. método desarrollado, el material fue excitado con luz UV de 365 nm.

Siguiendo el método de síntesis reportado en esta tesis, se calcularon las cantidades para obtener 100 mg de producto, y se pudieron recuperar hasta 92 mg por síntesis, lo que nos da un rendimiento del 92 %. De este modo, el primer análisis que se obtuvo fue el patrón de rayos x en polvos para comparar con el difractograma reportado [65], los resultados obtenidos se muestran a en la Figura 5.2.

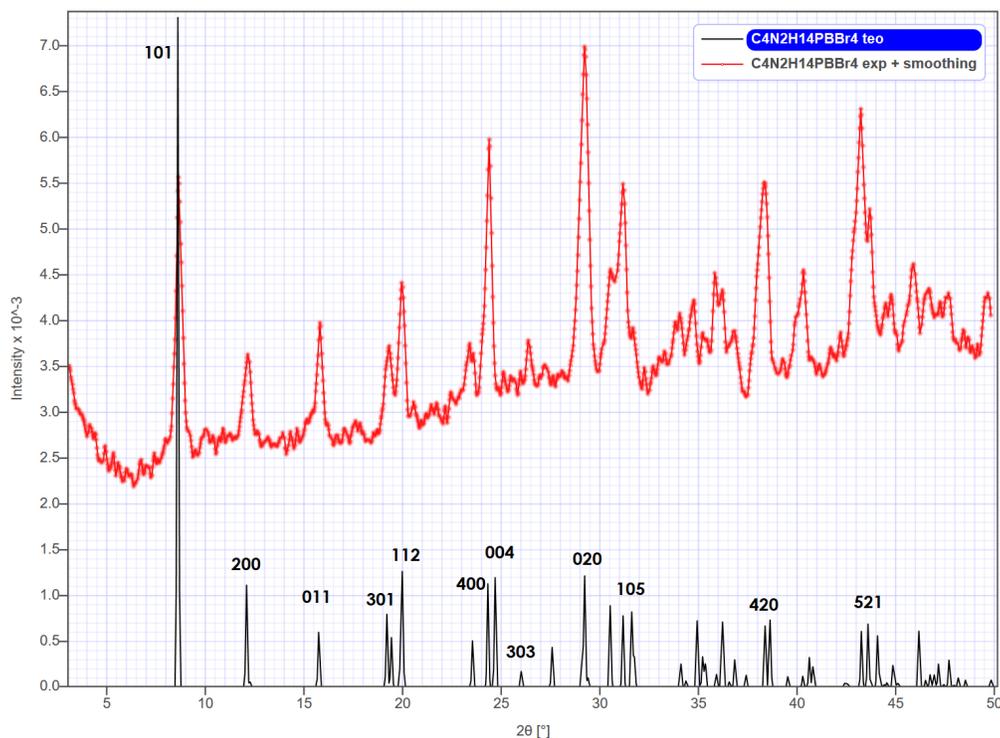


Figura 5.2: Difractograma correspondiente a  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  (rojo), comparado contra el valor reportado (negro) en la literatura del tema [65].

Para visualizar más fácilmente los picos del difractograma, se aplicó una función *smooth* de 5 puntos, con lo cual minimizamos el ruido sin perder la información que nos compete.

Lo que podemos observar es que el difractograma obtenido para nuestro material coincide con el teórico, por lo cual podemos decir que el material se sintetizó correctamente, y que no tiene alguna dirección preferencial de orientación, esto puede ser por su estado de polvo, más adelante analizaremos qué sucede cuando el material se deposita como película.

## 5.2. Depósito de películas de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$

Se realizó el estudio de las condiciones de depósito de las películas delgadas de  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ . Las películas fueron depositadas a diferentes concentraciones. El intervalo de concentraciones, así como las velocidades de depósito se eligieron basadas en las condiciones de depósito reportadas en distintos artículos [39, 60–63], en donde dichas condiciones fueron empleadas para el depósito de materiales tipo perovskita utilizados en LEDs de una sola longitud de onda de emisión.

Es importante señalar que en las películas pueden existir defectos que son propios de la técnica de spin coating los cuales se presentan en la Figura 7.

- Burbujas de aire en la superficie del sustrato ó burbujas de aire en fluido dispensado. Estos defectos ocurren ebido a que la punta de dispensación se corta de forma desigual o presenta rebabas o defectos.
- Cometas, rayas o bengalas. Estos defectos se presentan si la velocidad del fluido (tasa de dispensación) es demasiado alta. Otra causa de estos fenómenos son la velocidad de giro y la configuración de aceleración cundo son demasiado altas. También ocurre si existen partículas en la superficie del sustrato antes de dispensar el fluido, o bien si el fluido no se dispensa en el centro de la superficie del sustrato.
- Patrón de remolino. Este defecto aparece si la tasa de escape de la taza giratoria es demasiado alta. O bien, si el fluido golpea la superficie del sustrato fuera del centro.
- Círculo central (Marca Chuck). Las marcas de círculo central aparecen debido a diferencias térmicas entre la parte superior del sustrato y la parte inferior del sustrato más cercana al spin-coater.
- Áreas no recubiertas. Volumen de dispensación insuficiente, concentración de la solución no adecuada.
- Poros. Estos defectos aparecen debido a burbujas de aire, o bien debido a la existencia de partículas en la superficie del sustrato antes de dispensar.

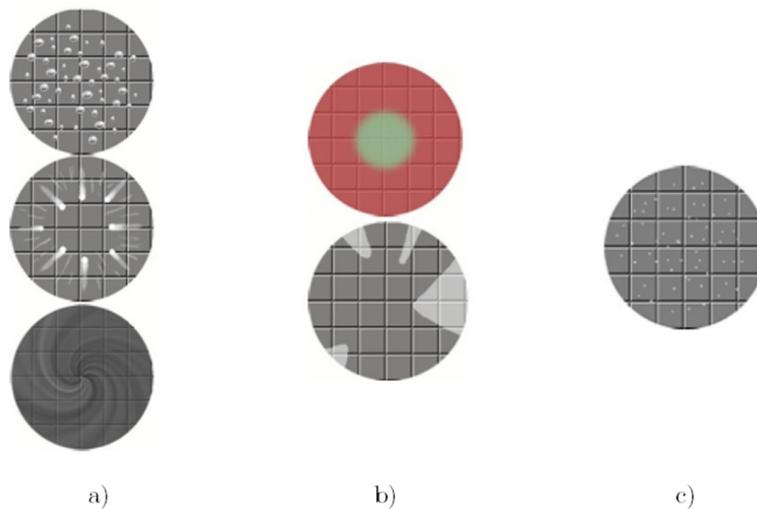


Figura 5.3: Distintos defectos de la deposición por spin coating a) Burbujas de aire, cometas, rayas, patrón remolino b) Círculo central, áreas sin recubrimiento c) Poros [64]

De lo anterior se tomaron en cuenta tres variables principales a controlar para evitar tener este tipo de defectos: la velocidad, el tiempo de depósito y la concentración del material. De estos tres factores se hizo una variación dejando la concentración como fija en cada prueba, y variando la velocidad en intervalos de 2000 rpm a 5500 con un paso de 500 rpm y el tiempo de depósito en intervalos de 30 s a 1 min con un paso de 10 s. De este modo se probaron para concentraciones desde 60 mg/ml, hasta 280 mg/ml.

De esta forma, las películas sobre las cuales se realizaron análisis posteriores fueron aquellas que a simple vista no presentaban alguno de los defectos ya mostrados. En consecuencia, las condiciones de depósito de las películas que presentaban dichos defectos fueron descartadas para depósitos posteriores.

El análisis de perfilometría se realizó sobre las películas que se mostraron más homogéneas, este análisis además de darnos información sobre el espesor de las películas, nos diría qué tan reproducibles son las películas depositadas. Las tablas correspondientes a los diferentes espesores obtenidos para las diferentes condiciones de depósito se encuentran disponibles en el Apéndice A4.

Para el depósito del material  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  hay varias concentraciones para las cuales las películas se observan homogéneas a simple vista. De aquellas que se observaron homogéneas, para 3000 rpm y 5500 rpm a 120 mg/mL los espesores varían demasiado entre sí, esto pudo ser por los defectos propios de la técnica, pero que a simple vista no fueron perceptibles, por lo que podemos decir que no se tiene reproducibilidad.

Mientras que a 3500 rpm en 270 mg/mL, 3000 a 250 mg/mL, 5000 rpm a 120 mg/mL y 3000 rpm a 80 mg/mL y los espesores de las diferentes películas muestran un comportamiento más constante, por lo que consideramos usar estas películas para la siguiente etapa de análisis.

En la Figura 5.4 podemos observar que existe una diferencia en la homogeneidad de la película que se puede ver a simple vista. La diferencia radica en la velocidad y la concentración de las películas, la imagen de la izquierda corresponde a una concentración de 250 mg/mL en la solución perovskita-DMF-DMSO a 4000 rpm, por lo cual esta velocidad de depósito fue descartada, mientras que la imagen de la derecha corresponde a la película de perovskita-DMF-DMSO de 270 mg/ml a 3500 rpm.

El siguiente paso fue depositar las películas con las condiciones 5000 rpm a 120 mg/mL y 3000 rpm a 80 mg/mL. Se trabajó primero con estas ya que son las películas más delgadas. Una vez hecho el depósito de las películas, se probó un tratamiento térmico sobre ellas. Decidimos probar este tratamiento ya que es sugerido en distintos artículos [60–62], en donde mencionan que se puede mejorar la morfología de las películas utilizándolo.

Queríamos observar cómo era el cambio en la morfología en la superficie de la película en comparación con las películas sin tratamiento, puesto que lo que buscamos es que se tenga un buen recubrimiento del material sobre la superficie del sustrato, esto es necesario para lograr un mejor desempeño en el LED. Para observar la superficie de las películas se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM). Algunas de las imágenes obtenidas se muestran en las figuras 5.5 y 5.6.

## 5.2. Depósito de películas de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$

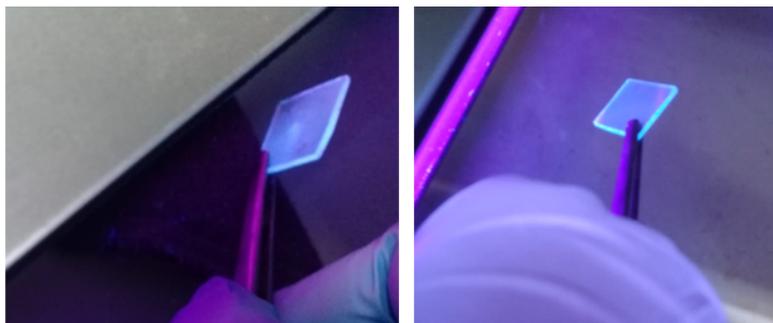


Figura 5.4: Comparación entre las películas depositadas a diferentes concentraciones y velocidades, la imagen de la derecha corresponde a la película de perovskita-DMF-DMSO de 270 mg/ml

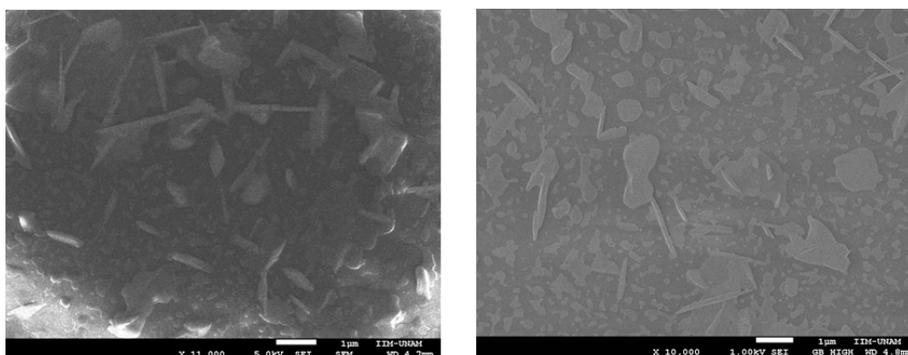


Figura 5.5: Superficie de las películas de  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  sometidas a tratamiento térmico a  $80^\circ$  por media hora, izq. 3000 rpm a 80 mg/mL y der. 5000 rpm a 120 mg/mL

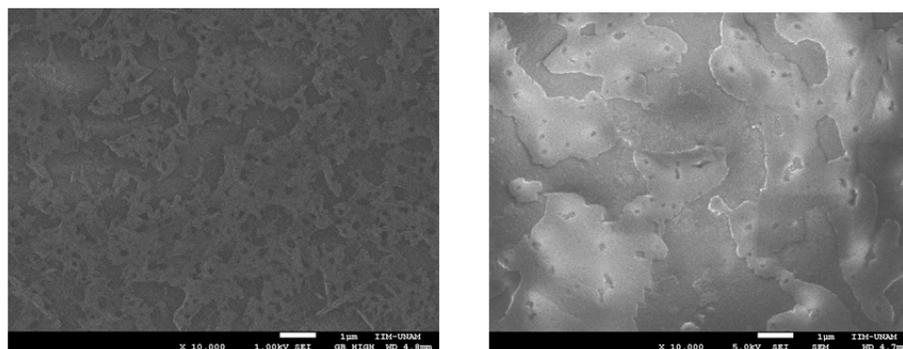


Figura 5.6: Superficie de las películas de  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  sin tratamiento térmico, izq. 3000 rpm a 80 mg/mL y der. 5000 rpm a 120 mg/mL

Lo que podemos observar es que el tratamiento térmico sobre las películas genera superficies que no son muy homogéneas, observamos acumulación de material en forma de líneas, y zonas en donde no hay depósito de material. Mientras que las películas a las que no se les realizó tratamiento térmico, presentan una mayor cobertura de material sobre el sustrato.

Esto puede deberse a que cuando no se le da tratamiento térmico a las películas, se le da más tiempo al material para que logre cristalizarse sobre la superficie. Por ello se decidió que las demás películas serían depositadas sin tratamiento térmico.

Se depositaron películas a 250 mg/mL a 3000 rpm durante 30 segundos y se obtuvieron las películas mostradas en la Figura 5.7.

Pero se observó que la concentración de perovskita aún no era la suficiente para lograr una cobertura completa del sustrato, es decir, la mezcla de disolventes era más que la necesaria para la cantidad de perovskita que se estaba disolviendo, pues observamos que hay regiones en donde los restos de disolvente ocupan el espacio en donde debería haber perovskita.

Así, bajo las condiciones de depósito que ya se mencionaron, la morfología de las películas más homogénea se logró a una concentración de la solución perovskita de 270 mg/ml, 3500 rpm por 40 seg. Las imágenes de SEM de dichas películas se muestran en la Figura 5.8.

## 5.2. Depósito de películas de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$

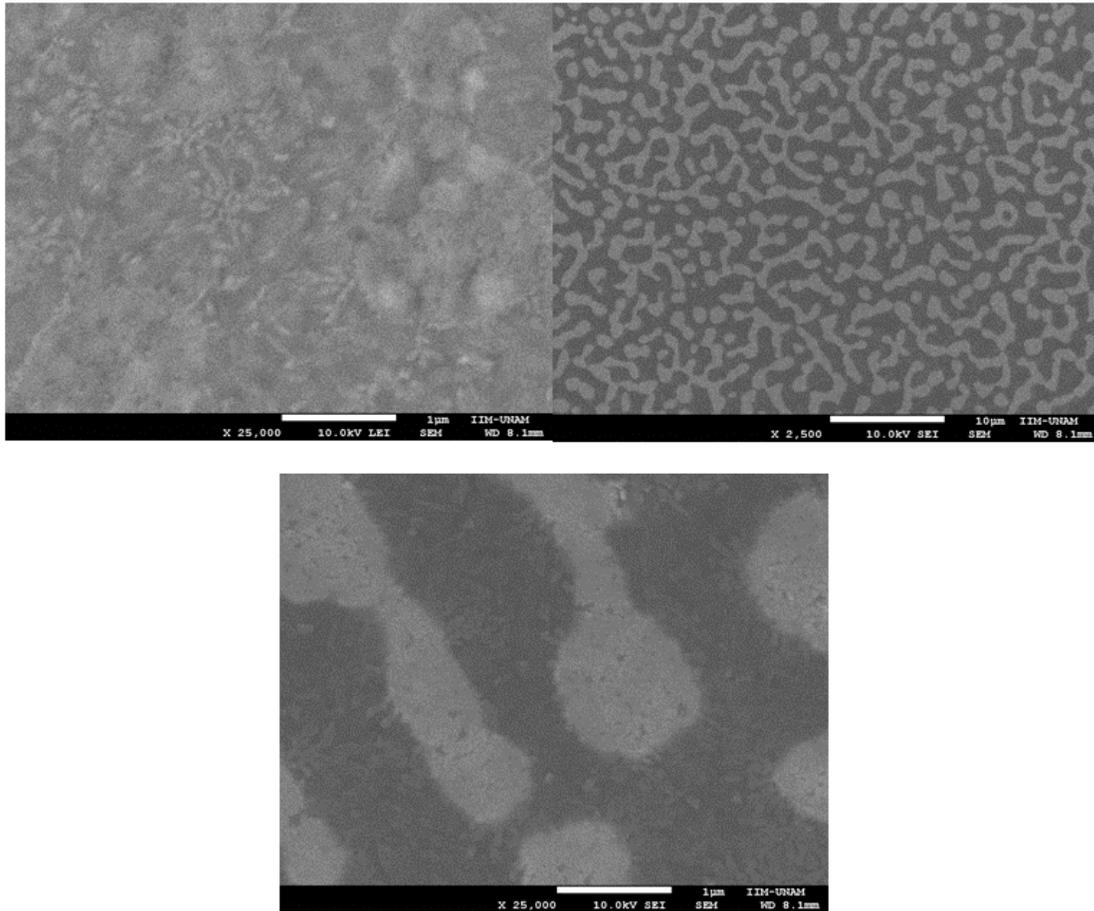


Figura 5.7: Imágenes de SEM que muestran la morfología de las películas de  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  a 250 mg/mL a 3000 rpm durante 30 segundos sin tratamiento térmico.

Para asegurarse de que las condiciones de depósito eran reproducibles se hicieron más depósitos a las mismas condiciones y concentración, y se tomaron imágenes de SEM de dichas películas.

Lo que podemos observar es que en efecto, las películas depositadas bajo estas condiciones son reproducibles, pues la morfología es muy semejante en ambas películas mostradas en las Figuras 5.8 y 5.9. Otra cosa que es importante mencionar es la homogeneidad de las películas, pues podemos ver que la morfología de la perovskita sobre todo el sustrato es idéntica.

Finalmente comparando estas imágenes con las obtenidas para los casos anteriores observamos que el material cubre mejor el sustrato, pues en los anteriores se pueden observar áreas negras que corresponden a partes del sustrato que no tienen depósito de material.

## 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

---

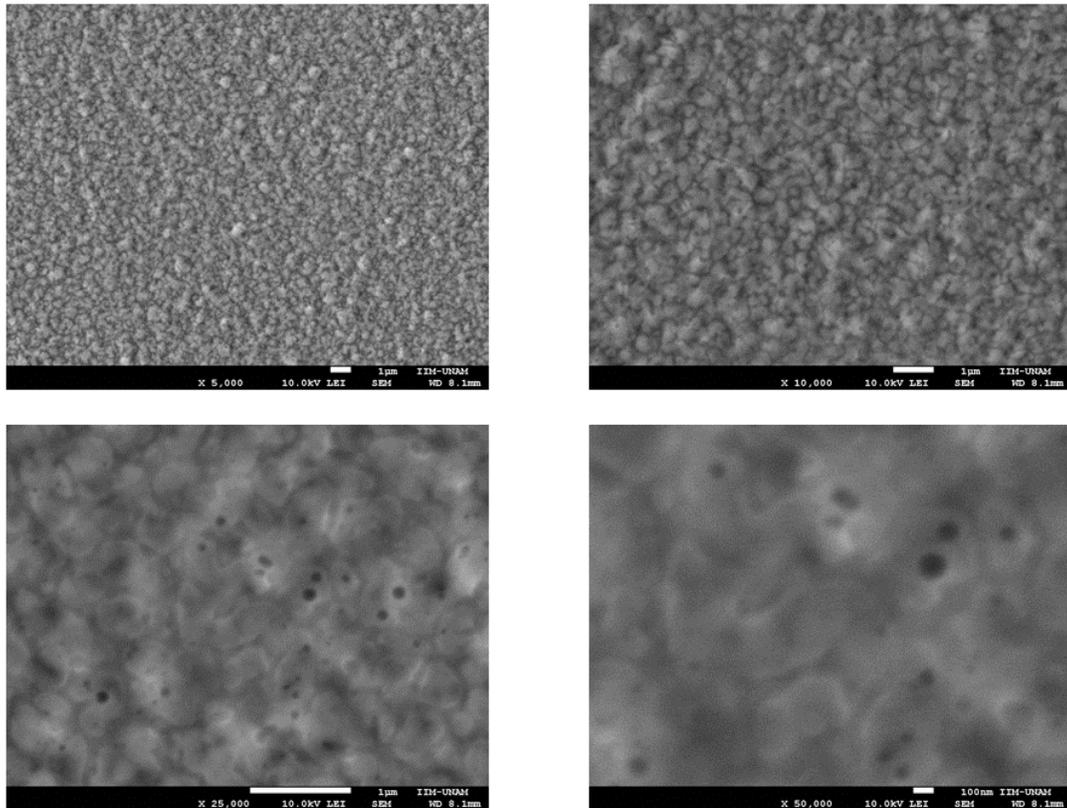


Figura 5.8: Imágenes de SEM que muestran la morfología de las películas

Respecto al grosor de las películas, un material depositado como película delgada permitiría que la luz saliera del material sin interactuar demasiado con sus alrededores generando pérdidas de energía. PEn este caso se ensamblaron LEDs con aquellas películas en donde las capa de perovskita tuviera buen recubrimiento para impedir el contacto entre las capas p y n, o bien el contacto metálico del LED, evitando el paso de corriente en zonas donde no hubiese película de perovskita.

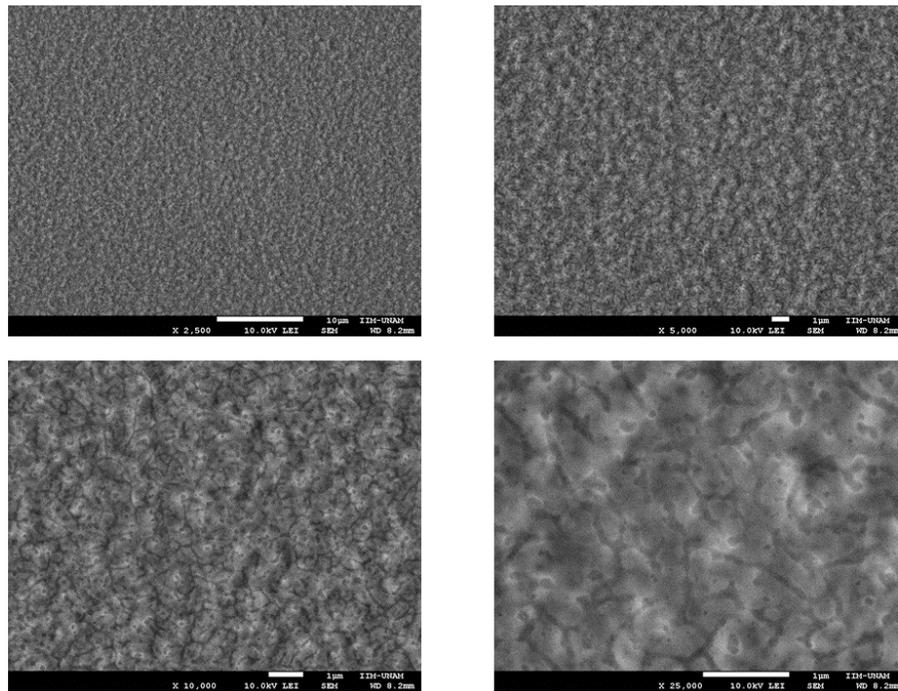


Figura 5.9: Imágenes de SEM que muestran la morfología de las películas

### 5.2.1. Espectro de fotoluminiscencia

Ya que para al menos cuatro condiciones de depósito se observaron películas homogéneas, medimos sus espectros de fotoluminiscencia, el siguiente espectro corresponde a la condición de 80 mg/mL de solución. Se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 5.10.

Observamos que en este caso se tiene fotoluminiscencia en un intervalo amplio de longitudes de onda del espectro visible, por lo que podemos decir que se tiene una emisión en blanco con un FWHM de 179.01 nm y un máximo de emisión en 575 nm. Sin embargo el espectro obtenido en la Figura 5.10, no coincidía con el reportado por Yuan et al. [65], el cual tiene un máximo de emisión en 475 nm y un FWHM de 157 nm. Además, mientras se realizaban las mediciones de fotoluminiscencia, se observó, cuando se terminó el análisis, que el material emitía en color verde (500 nm), por lo cual, se decidió hacer otra prueba irradiando al material con el láser tras un periodo de tiempo para ver cómo era el cambio en la emisión del material. Las mediciones se hicieron con una diferencia de 5 minutos entre cada una de ellas.

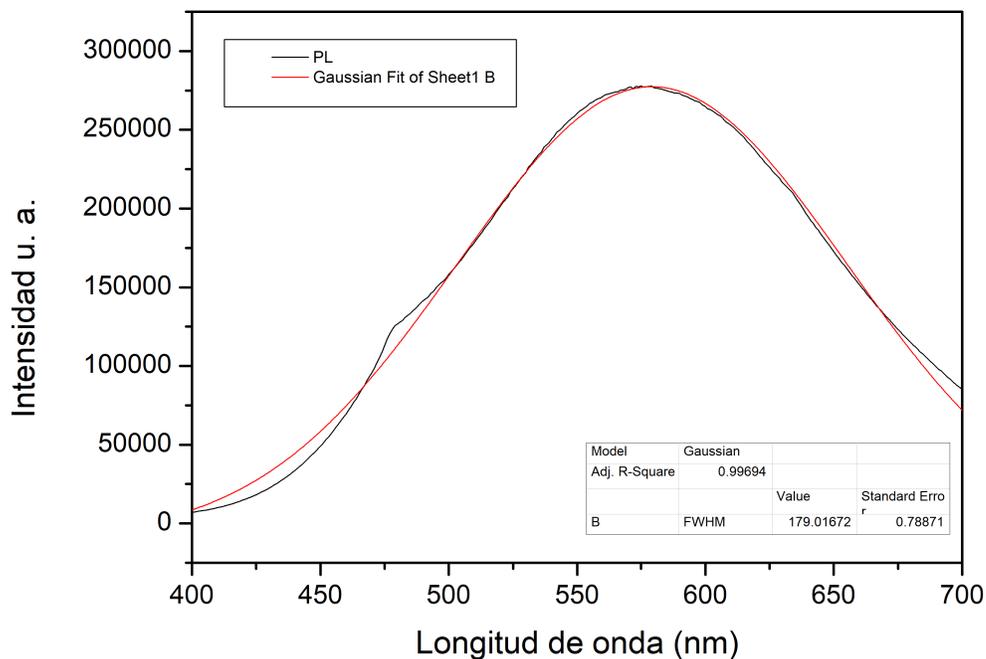


Figura 5.10: Espectro de fotoluminiscencia de película delgada de  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$

También es importante señalar que bajo la luz normal de día, la perovskita de control, material que se obtuvo de las primeras síntesis y se apartó del resto para ver si su emisión cambia con el tiempo, ha mantenido el mismo color de emisión desde su síntesis hasta hoy. La figura 5.11 muestra los espectros de fotoluminiscencia obtenidos en el orden que aparecen de izquierda a derecha.

## 5.2. Depósito de películas de $C_4N_2H_{14}PbBr_4$

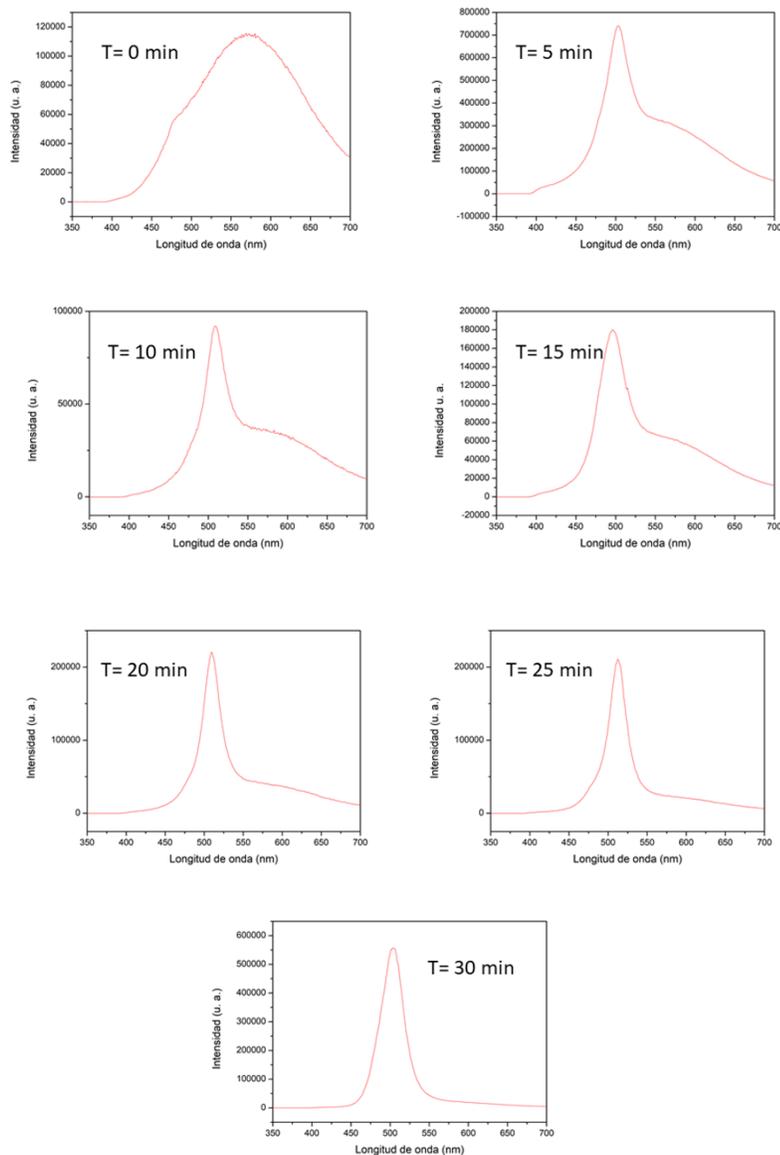


Figura 5.11: Espectro de fotoluminiscencia de película delgada de  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  con variación en el tiempo bajo iluminación continua del láser.

En este caso lo que podemos decir es que la perovskita bajo la emisión del láser podría estar presentando un cambio en la estructura, pues podría estar descomponiéndose, lo que promovería la emisión de una sola longitud de onda de 500 nm el cual corresponde a un color verde. Esta descomposición se debe a la potencia de la luz con la que se irradiaba el material, pues bajo la iluminación de la lámpara de xenón del espectrofluorímetro, no se observó dicha descomposición.

## 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Debido a lo anterior, se decidieron hacer todas las mediciones de fotoluminiscencia, utilizando el espectrofluorímetro. Así, para las películas de perovskita a una concentración de 270 mg/ml se obtuvo el espectro mostrado en la figura 5.12. el cuál coincide con el reportado por Yuan et al. [65].

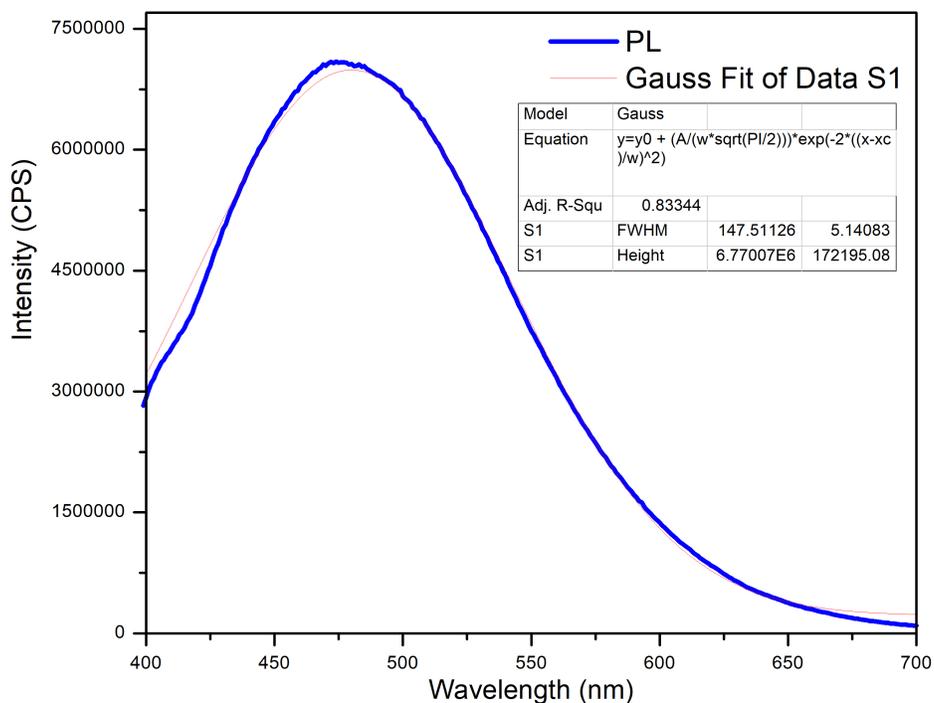


Figura 5.12: Espectro de fotoluminiscencia de una película delgada de  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  para la solución perovskita de 270 mg/ml, 3500 rpm por 40 seg.

Para este espectro de PL se obtuvo el diagrama CIE el cual se presenta a continuación en la Figura 5.13. Las coordenadas de color obtenidas son (0.207, 0.290) que corresponden a un color blanco-azul, dichas coordenadas corresponden con las reportadas en [65].

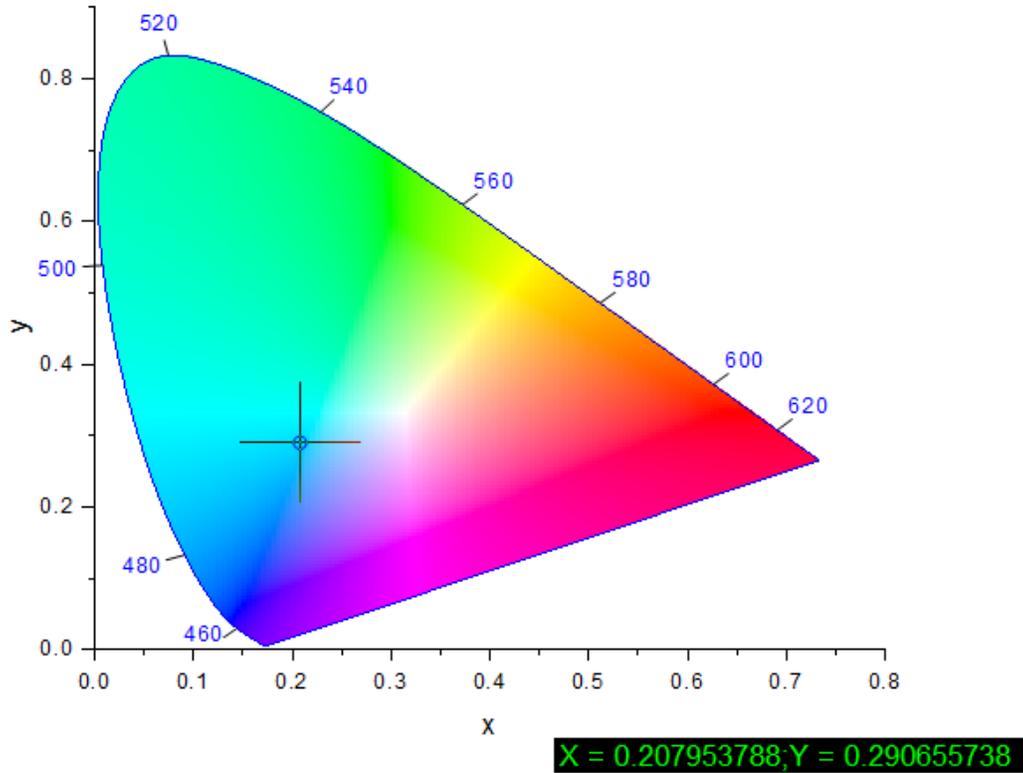
**CIE 1931**

Figura 5.13: Coordenadas CIE correspondientes al espectro de PL de  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  de la Figura 5.12

## 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

También se realizó una prueba de difracción de rayos x, para ver si la perovskita, una vez depositada como película, presentaba alguna orientación respecto al sustrato. El difractograma obtenido se muestra en la Figura 5.14.

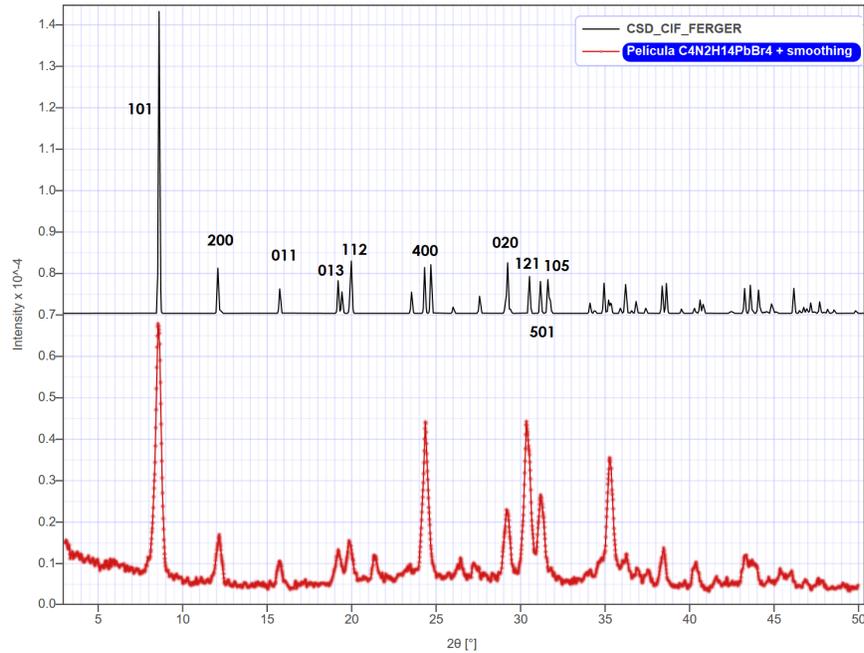


Figura 5.14: Difractograma correspondiente al material  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  depositado como película a partir de la solución de perovskita-DMF-DMSO de 270 mg/ml, 3500 rpm por 40 seg.

Observamos que un pico en la dirección  $\langle 400 \rangle$  adquiere mayor intensidad de lo que se indica en el difractograma teórico, por lo que se podría pensar que es una dirección de orientación preferencial, sin embargo, ningún pico desaparece, por lo que en general el material no tiene una orientación importante.

### 5.3. Construcción del LED

La configuración elegida para el LED fue una configuración p-i-n como se muestra en la Figura 5.15., debido a que este tipo de configuración es la que se ha reportado para LEDs de perovskita de una sola longitud de onda [39, 62]. Además como se mencionó antes, en el grupo de investigación se desarrolló un LED con emisión en blanco, en la que se utilizó una arquitectura semejante [40].

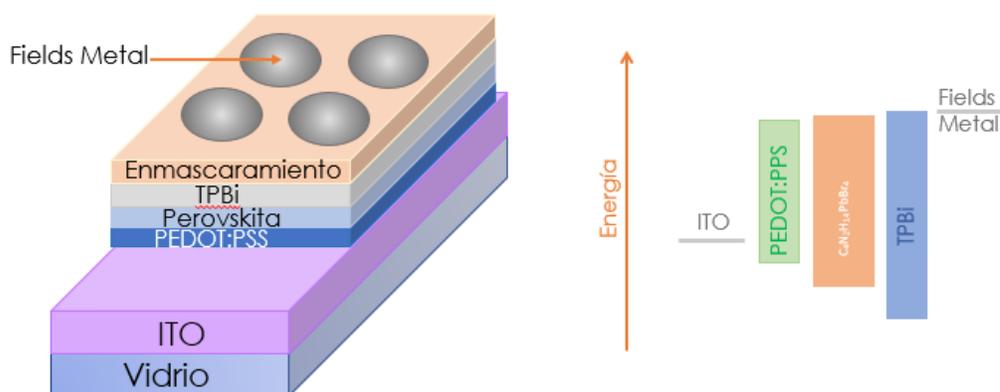


Figura 5.15: Arquitectura del LED con  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  como capa activa

Para llevar a cabo la construcción del LED con  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  como el material de la capa activa del LED, se utilizó PEDOT:PSS como capa HIL empleando spin coating para el depósito a 3500 rpm por 1 minuto, estas condiciones se habían estudiado previamente en nuestro grupo de investigación [67]. Para la capa EIL se utilizó 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) mejor conocida como TPBi, fue depositada por spin coating a 3000 rpm por 1 minuto.

Una vez depositadas las capas que forman el LED, se fabrica un enmascaramiento hecho con cinta Magic Tape de Scotch, y con ayuda de una perforadora de 3 mm de radio se realizan cuatro perforaciones por sustrato como se muestra en la Figura 5.15.

Para colocar los contactos metálicos se utilizó Fields Metal, el cual es una aleación con la siguiente composición: 32.5 % Bi, 51 % In, 16.5 % Sn y debido a su bajo punto de fusión, es una buena opción para evitar dañar el material ya depositado. Para colocar los contactos se funde el metal a 60° C y se retiran las impurezas. Posteriormente, se vierte el metal sobre

el enmascaramiento, obteniendo así un dispositivo completo como el mostrado en la figura 5.16.

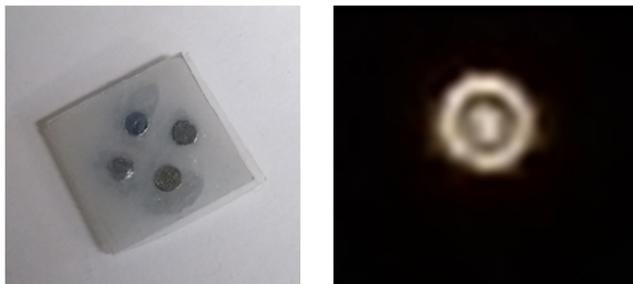


Figura 5.16: LED de  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ : ensamblado (izquierda); en funcionamiento (derecha)

Lo que observamos a simple vista es que no se tiene una emisión de luz homogénea en el dispositivo, esto puede deberse a la forma en la que los contactos fueron depositados, ya que al verter el metal sobre el enmascaramiento, no podemos asegurar que se tenga un buen contacto sobre toda la superficie de la capa donadora de electrones del LED, de modo que no hay paso de corriente en esas zonas, por lo cual tiene sentido que algunas partes no se vean encendidas.

### 5.3.1. Comportamiento de diodo: gráficas J vs V

Se obtuvieron las gráficas de voltaje (V) contra densidad de corriente (J) para poder calcular el voltaje de encendido, y corroborar que los dispositivos presenten comportamiento de diodo. Dichas gráficas se presentan en el apéndice A.5., de forma representativa una de ellas se muestra en la Figura 5.17.

Lo que se observa es que para diferentes dispositivos las gráficas que se obtienen mantienen el mismo comportamiento de diodo dentro de valores similares, lo cual refuerza la idea de reproducibilidad de nuestra síntesis, condiciones de depósito, y en general de todo el proceso. De acuerdo a las gráficas el voltaje de encendido se encuentra entre 4 V y 4.5 V.

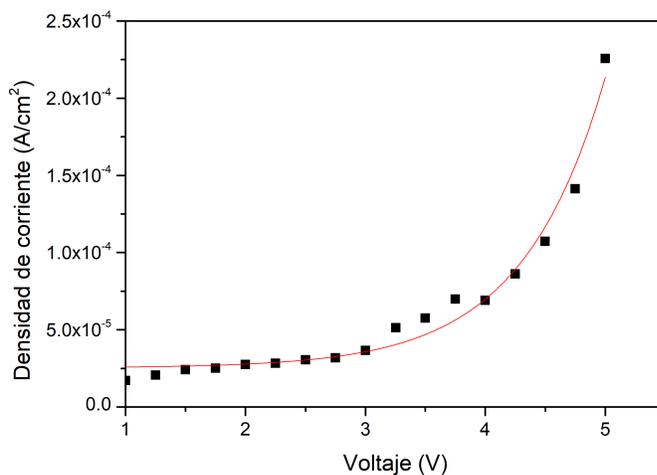


Figura 5.17: Curva representativa de V vs J para los LEDs de C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>14</sub>PbBr<sub>4</sub>

### 5.3.2. Espectro de electroluminiscencia

Posteriormente se midió el espectro de electroluminiscencia obtenido de los dispositivos hechos. Dicho espectro se presenta en la figura 5.18, el cual abarca todo el espectro visible, y parte de la región del infrarrojo.

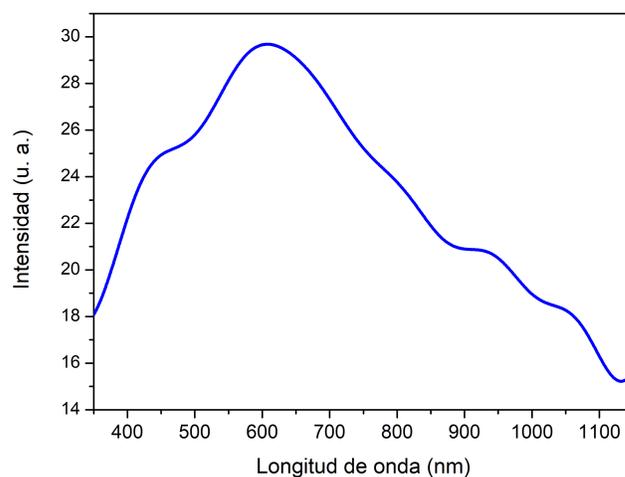


Figura 5.18: Espectro de electroluminiscencia de los LEDs de C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>14</sub>PbBr<sub>4</sub>

## 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Tomando como línea base el mínimo en las coordenadas (1130, 15) el valor del FWHM calculado es de 430.2 nm, además el máximo de intensidad se encuentra en 606.0 nm. Posteriormente se calcularon las coordenadas CIE (Figura 5.19).

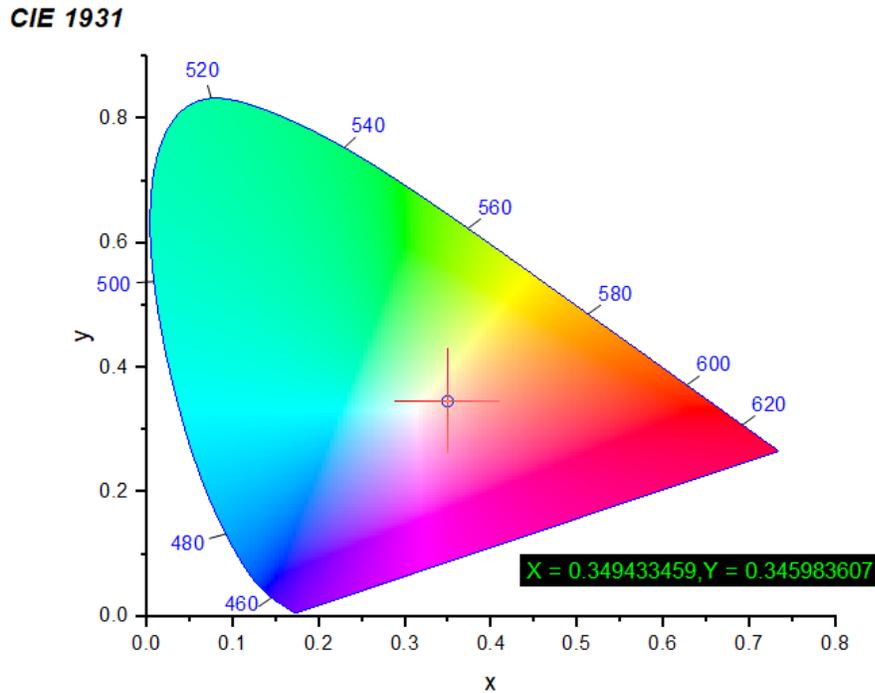


Figura 5.19: Espectro de electroluminiscencia obtenido para los LEDs de  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$

Las coordenadas de color para este LED son  $x = 0.34$ ,  $y = 0.34$  que corresponden con una luz blanca cálida. Recordemos que el color blanco ideal se encuentra en las coordenadas  $x = 0.33$ ,  $y = 0.33$ , y nuestro LED es muy cercano a estas y dentro de la región considerada de luz blanca (Figura A.8).

En la figura 5.20 observamos que el espectro de electroluminiscencia es bastante más ancho que el de fotoluminiscencia de la perovskita sola. Sin embargo, debemos tener en mente dos cosas: que en el espectro de electroluminiscencia, se trata del espectro para todas las capas del LED, y que la excitación electrónica se logra por el paso de corriente y no por la interacción de la perovskita con una sola longitud de onda.

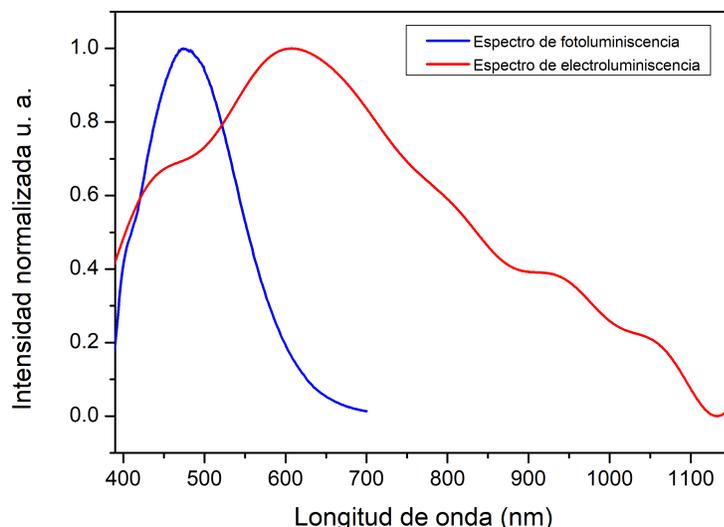


Figura 5.20: Comparación de los espectros de electroluminiscencia y fotoluminiscencia obtenidos para los LEDs de  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$

Por lo cual, además de observar estados de energía de la perovskita, quizá estamos observando la contribución de las otras capas. Es por ello que los espectros no necesariamente deben ser el mismo, además se pueden tener fenómenos de absorción de luz por parte de todo el dispositivo incluyendo el sustrato, pues la luz debe atravesar todo el sustrato para llegar al detector, generando pérdidas de energía que se observan en la emisión en la región infrarroja del espectro.

Cabe mencionar que las coordenadas de color se obtuvieron utilizando el software Origin2019b, el cual contiene una aplicación en donde se procesa la información del espectro de electroluminiscencia (longitud de onda e intensidad), y éste genera el diagrama con las coordenadas de color. Se sospechó que la región infrarroja podría estar afectando el cálculo de las coordenadas CIE, para verificar si esto ocurría, se hizo otro diagrama tomando los datos que correspondían sólo a la región del espectro visible de 400 nm a 700 nm, y se obtuvieron las mismas coordenadas de color (ver apéndice A. 6.), por lo cual podemos decir que el programa descarta por sí mismo las regiones que no se encuentran dentro del espectro visible.



## CAPÍTULO 6

---

### Conclusiones

---

Primero, respecto a la síntesis de la perovskita de  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  comprobamos que utilizando el método desarrollado, fue posible obtener un rendimiento químico porcentual del 92 %, lo cual debido a las cantidades tan pequeñas de materiales que se manejan es algo aceptable.

Por otro lado el LED construido con  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  como capa emisora logró emitir luz blanca de coordenadas (0.34, 0.34), al pasar corriente a través de él. Esto nos indica que la configuración de las capas que lo componen, así como las condiciones de depósito y los materiales empleados fueron una buena elección para este dispositivo. Esto es algo realmente bueno, pues la emisión de luz del dispositivo se observó, en todos los casos, en oscuridad parcial, es decir, a pesar de existir fuentes de luz alrededor del lugar donde los dispositivos se probaron, la intensidad de la luz del LED era perfectamente perceptible, lo cual nos habla de una eficiencia energética aceptable. Como trabajo futuro se contempla hacer mediciones de la eficiencia en conversión energía eléctrica, así como probar otros materiales para las capas HIL y EIL.

Respecto al funcionamiento del LED probamos que tiene un voltaje de encendido entre 4 y 4.5 volts, lo cual se encuentra dentro de los parámetros en los que los dispositivos LED de perovskitas monocromáticas han logrado encender.

También pudimos comprobar que la técnica de depósito de spin coating resultó ser buena para el depósito de las películas, ya que comparada con las técnicas de depósito de los LEDs comerciales, el spin coating resulta ser barata, ya que no se necesitan grandes cantidades de energía eléctrica para su ejecución. También podemos decir que el tiempo de depósito es bastante corto, pues ninguna de las capas requiere más de un minuto. Como trabajo futuro también será necesario encontrar condiciones para las cuales la emisión del dispositivo sea más homogénea, y comprobar si se debe a las películas delgadas o al depósito del contacto.

En general se comprobó la hipótesis de que este material resultaría adecuado para su uso en LEDs. Lo que logramos aquí fue importante pues este es un material que es capaz de emitir en todo el espectro visible. Retomando la introducción, tenemos un dispositivo que necesita poca energía para su funcionamiento, además, a diferencia de los LEDs blancos comerciales, no se necesita hacer la combinación de dispositivos extra, como en el caso

## 6. CONCLUSIONES

---

de los LEDs RGB, o bien, el uso de capas de fósforo. Y esto podemos tomarlo como una ventaja respecto a estas tecnologías.

Además, el costo de fabricación resulta menor comparado con el de tecnologías actuales, pues los materiales utilizados no necesitan tener alta pureza, son relativamente abundantes, y el depósito se puede hacer a temperatura ambiente y de forma sencilla, utilizando la técnica de spincoating.

# APÉNDICE A

---

## Apéndices

---

### A.1. Color y percepción

El color es una sensación que es producida en el cerebro cuando la luz llega a la retina del ojo, dicha luz puede venir de una fuente que la emita o puede ser producto de la reflexión de la luz sobre alguna superficie [68].

Las personas tendemos a relacionar colores con sensaciones, estados de ánimo, y otras experiencias de índole psicológica. Por ejemplo: el verde-azul y el violeta son considerados colores fríos, mientras que los amarillos y rojos dan más bien una sensación de calor.

Desde el comienzo de la civilización se ha tratado de clasificar y dar una explicación al color, sin embargo los primeros estudios sobre óptica y la naturaleza del color fueron llevados a cabo por Issac Newton en 1666, quien utilizando prismas descomponía la luz en distintos colores que coloquialmente conocemos como arcoíris. En la actualidad se han estudiado mejor estos fenómenos y hemos clasificado a los colores del arcoíris como parte del espectro electromagnético visible [69]. El espectro visible se encuentra entre los 380 nm a los 760 nm.

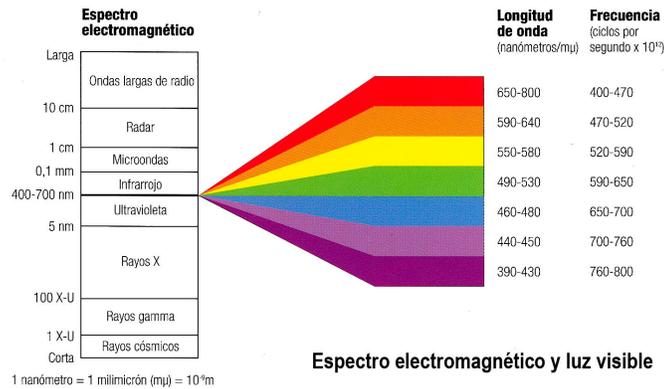


Figura A.1: Espectro electromagnético [71]

En el espectro electromagnético existen muchas otras longitudes de onda que no son perceptibles al ojo humano, sin embargo algunos animales son capaces de ver en regiones cercanas al espectro visible, que para nosotros es imposible visualizar, como el infrarrojo; o en caso contrario, algunos animales perciben los colores de forma distinta, como es el bien conocido caso de los perros [72].

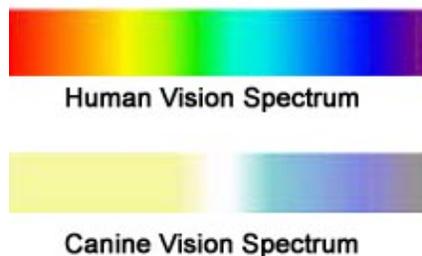


Figura A.2: Diferente percepción del color entre humanos y perros [73]

Los seres humanos no somos capaces de distinguir cambios entre cada longitud de onda, se considera que hay un intervalo de 5 nm entre la percepción de un color diferente. Para el ser humano, la región más sensible al espectro se encuentra en el color verde [70]. Para hacer una mejor clasificación respecto a la forma en como se perciben los colores, existen tres características que deben considerarse:

- **Matiz.** Es la propiedad del color que está directamente relacionada con la longitud de onda (verde, rojo, etc.).
- **Saturación:** Esta propiedad se refiere a qué tan mezclado está el color puro con el blanco o con el gris.

- Luminancia. Es la cantidad de negro que hay está presente en el color [69].

También es necesario definir el contraste, el cual es la oposición o diferencia notable que existe entre los colores. Entre los tipos de contraste se encuentran:

- Contraste de temperatura. Se refiere a la apreciación psicológica de los colores, en donde se relacionan la zona fría del espectro como las longitudes de onda entre el violeta y el verde, y la zona cálida del espectro, entre el amarillo y el rojo.
- Contraste de valor. Es la relación entre luminosidad y oscuridad tanto en los colores como en la escala de grises. Esta característica nos ayuda a distinguir entre efectos de luz y sombra y por tanto profundidad [69].

Una característica más es la croma, la cual se define a partir del parámetro de valor y el como se van acercando al color puro [68].

Atendiendo a estas características del color se desarrollaron diagramas para hacer su clasificación. En 1898, Munsell desarrolló un sistema tridimensional de clasificación donde se consideraban el matiz y el valor y la croma [74].

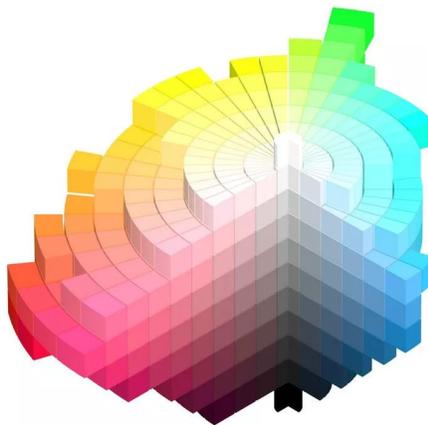


Figura A.3: Diagrama de cromaticidad de Munsell [74]

A lo largo de la historia se han desarrollado diferentes diagramas de clasificación del color, a estos diagramas se les conoce como espacios de color. Existe un organismo internacional, la comisión internacional de la iluminación (normalmente como la CIE por su nombre en francés *Commission internationale de l'éclairage*), que es el encargado de regular estos diagramas, además de cumplir con otras funciones [69].

En 1930 J. Guild y W. D. Wright observaron que ciertos colores pueden obtenerse como la suma de rojo (R), verde (G) y azul (B)

$$X = aR + bG + cB \quad (\text{A.1})$$

Pero otros colores no se podían obtener de esta manera, se observó además que un si a un color se le añadía cierta cantidad de un color primario, la mezcla podía ser igualada con una mezcla de las cantidades adecuadas de los otros colores primarios

$$X + aR = bG + cB \quad (A.2)$$

Lo que significa que es posible hacer substracción de color. Partiendo de los trabajos de Guild y Wright, en 1931 la CIE consideró tres colores fundamentales dados por:

- $\lambda = 700$  nm obtenido con una lámpara incandescente y un filtro rojo
- $\lambda = 546$  nm línea verde espectral del mercurio
- $\lambda = 436$  nm línea azul espectral del mercurio

La CIE por tanto estableció tres magnitudes R, G y B que recibieron el nombre de componentes tricromáticas, las cuales se definen como

$$R = L_R \quad G = L_G/4,591 \quad B = L_B/0,0601 \quad (A.3)$$

donde  $L_R, L_G$  y  $L_B$  son las luminancias correspondientes a cada color, y los divisores fueron elegidos para que un observador normal promedio percibiera una mezcla de  $R = G = B$  como si fuera luz blanca convencional [68].

A partir de estas cantidades se introdujeron los coeficientes tricromáticos que están dados por

$$r = \frac{R}{R+G+B} \quad g = \frac{G}{R+G+B} \quad b = \frac{B}{R+G+B} \quad (A.4)$$

con lo que se obtiene  $r + g + b = 1$ , en donde cada coeficiente tiene la posibilidad de ser negativo. Para desarrollar un diagrama en donde los colores pudieran ser clasificados, se consideró un triángulo equilátero en donde la suma de las distancias de un punto a sus lados es igual a su altura, la cual fue elegida como la unidad. El centro del triángulo corresponde por tanto a la luz blanca ideal.

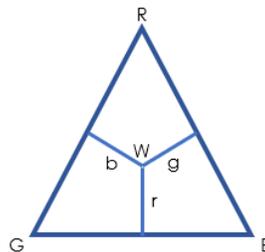


Figura A.4: Representación de los coeficientes tricromáticos

## A.2. Diagrama cromático del CIE

La CIE determinó experimentalmente los valores  $RGB$  en función de las longitudes de onda, de acuerdo con un observador normal medio, partiendo de luces monocromáticas de luminancias energéticas iguales tomadas de 10 en 10 nm (Figura A5).

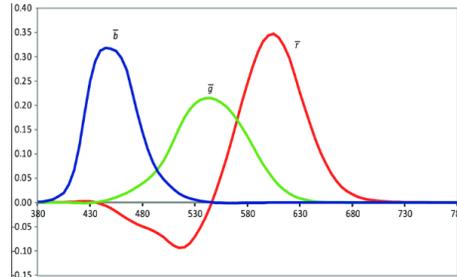


Figura A.5: Coeficientes tricromáticos en función de la longitud de onda para un observador normal promedio [75]

Utilizando la representación del triángulo equilátero  $RGB$  se desarrolló una curva en forma de herradura formada por los puntos que determinan la composición de los colores espectrales dados por la CIE, el diagrama toma esta forma pues recordemos que se aceptan la suma de valores negativos.

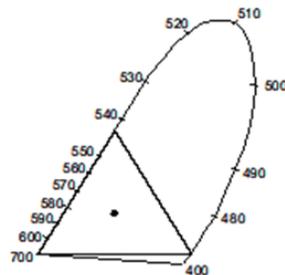


Figura A.6: Desarrollo del Diagrama CIE [68]

Pero para evitar número negativos, se decidió redefinir las coordenadas evitarlo, con la condición de que las coordenadas  $(r, g, b) = (0,33, 0,33, 0,33)$  siguieran correspondiendo a las coordenadas del blanco ideal [68].

Así el reemplazo de las componentes tricromáticas  $RGB$  se hizo de la siguiente manera, se definieron  $X, Y$  y  $Z$  como

$$X = 2,7689R + 1,7519G + 1,1302B \quad Y = R + 4,5909G + 0,0601B \quad Z = +0,0565G + 5,5944B \quad (A.5)$$

De esta forma observamos que  $XYZ$  para un observador promedio no toma valores negativos (Figura A. 7.) como en el caso de  $RGB$  (Figura A 5.6)

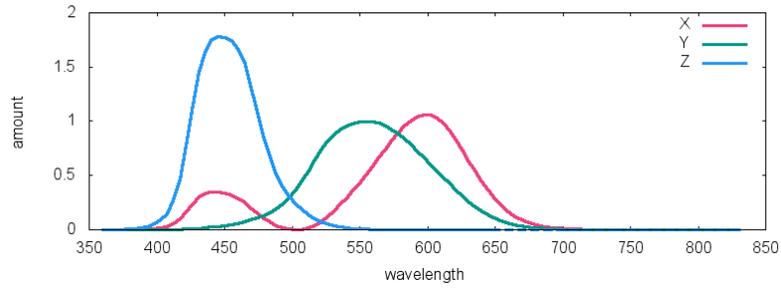


Figura A.7: XYZ en función de la longitud de onda [75]

Para estas nuevas funciones es posible hallar las coordenadas análogas a  $r, g, b$  mediante las siguientes ecuaciones

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (\text{A.6})$$

En donde se cumple que  $x + y + z = 1$ , y ningún color en el sistema de coordenadas de colores toma valores negativos.

Este diagrama es conocido como: Diagrama cromático CIE 1931. el cual en la actualidad es empleado para caracterizar colores.

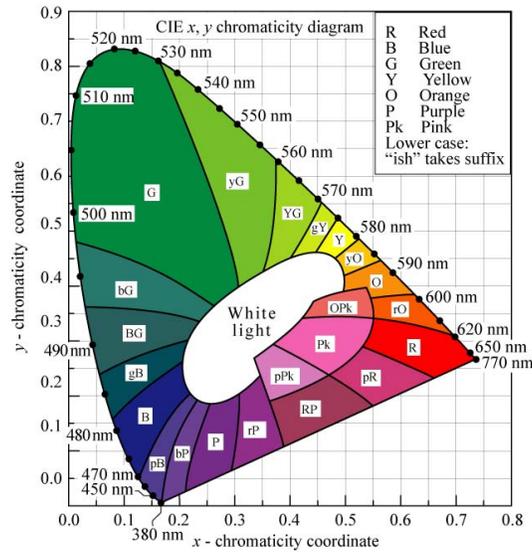


Figura A.8: Espacio de color o diagrama de cromaticidad CIE 1931

### A.3. Desplazamiento de Stokes

Un fenómeno clave en la emisión blanca de algunos materiales es el desplazamiento de Stokes, el cual se refiere a la diferencia (en unidades de longitud de onda o frecuencia) entre las posiciones de los máximos de banda de los espectros de absorción y emisión de la misma transición electrónica [53].

Cuando un átomo o molécula absorbe un fotón pasa a un estado excitado. Una forma para que el sistema se relaje es emitir un fotón, perdiendo así su energía (otro método sería la pérdida de energía térmica). Cuando el fotón emitido tiene menos energía que el fotón absorbido, esta diferencia de energía da lugar al desplazamiento de Stokes. Si el fotón emitido tiene más energía, la diferencia de energía se denomina como desplazamiento anti-Stokes; esta energía extra proviene de la disipación de los fonones térmicos en una red cristalina, enfriando el cristal en el proceso [54].

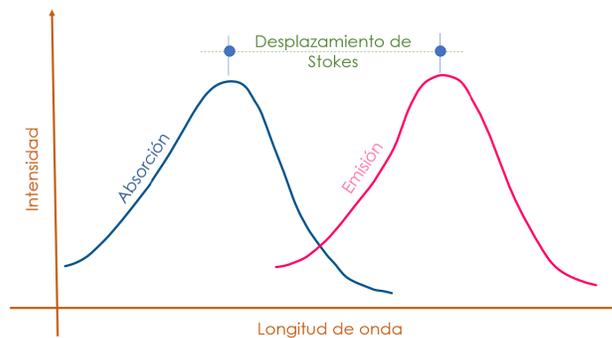


Figura A.9: Desplazamiento de Stokes

#### A.4. Resultados de la medición del grosor de las películas utilizando perfilometría óptica

Velocidad de depósito (rpm)	Grosor ((±30 nm)
3000	103
	111
	98
	106
	92
	96

Tabla A.1: Espesores obtenidos para películas de  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  depositadas con una concentración de 80 mg/mL

Velocidad de depósito (rpm)	Grosor (±30nm)
4000	77
	33
	35
	70
	73
	45
5000	56
	47
	47
	54
	53
5500	49
	56
	92
	84
	73
	66
	94
76	

Tabla A.2: Espesores obtenidos para películas de  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  depositadas con una concentración de 120 mg/mL

A.4. Resultados de la medición del grosor de las películas utilizando perfilometría óptica

Velocidad de depósito (rpm)	Grosor ( $\pm 30$ nm)
3500	287
	299
	274
	277
	289
	293
4000	275
	236
	243
	248
	232
	259
4500	284
	225
	234
	220
	199
	222
	234

Tabla A.3: Espesores obtenidos para películas de  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  depositadas con una concentración de 250 mg/mL

A. APÉNDICES

---

Velocidad de depósito (rpm)	Grosor ( $\pm 30$ nm)
3500	480
	475
	488
	480
	469
	483
4000	450
	423
	427
	520
	500
	421
4500	419
	436
	428
	434
	422
	429
	432

Tabla A.4: Espesores obtenidos para películas de  $C_4N_2H_{14}PbBr_4$  depositadas con una concentración de 270 mg/mL

## A.5. Gráficas V vs J

Se presentan las gráficas de voltaje contra densidad de corriente para los distintos dispositivos LED ensamblados.

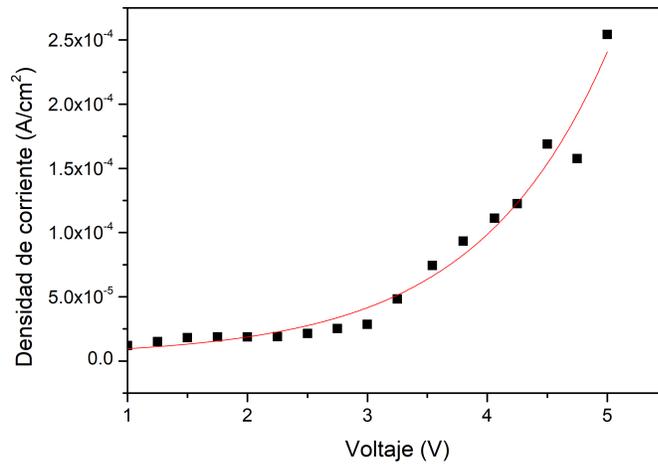


Figura A.10: Gráfica V vs J

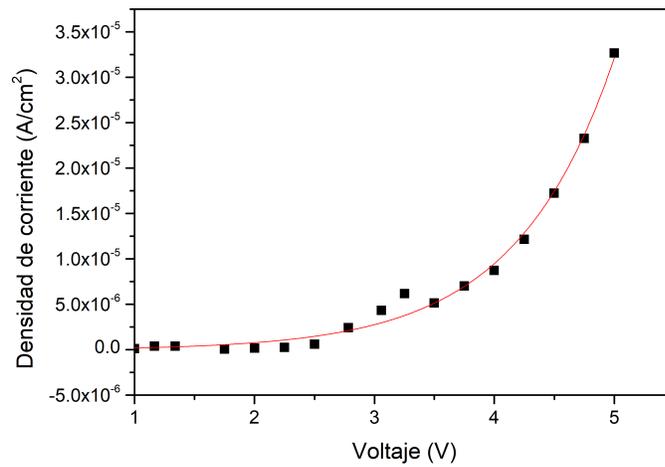


Figura A.11: Gráfica V vs J

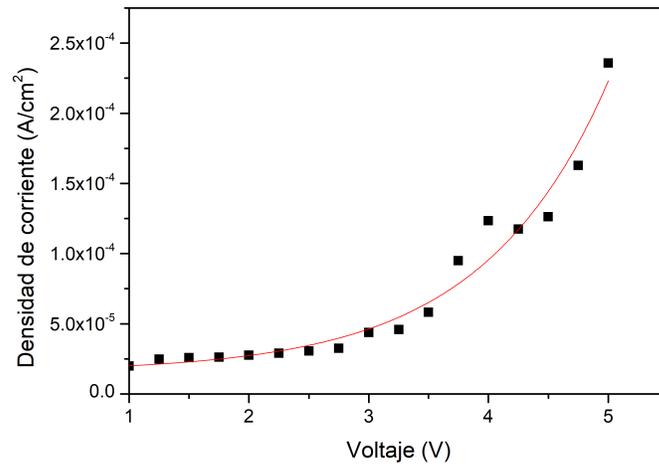


Figura A.12: Gráfica V vs J

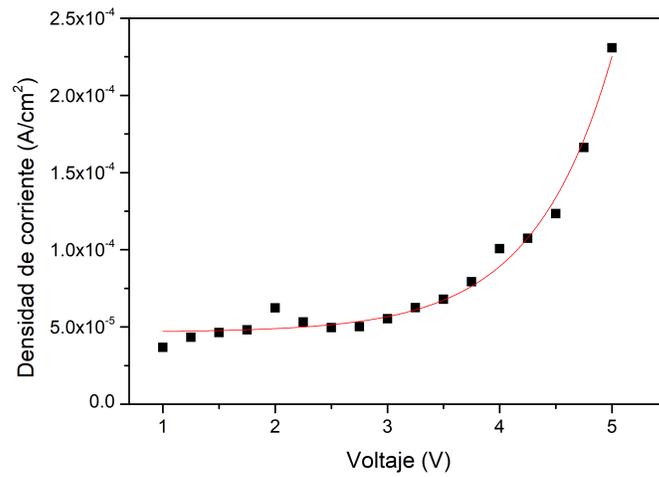


Figura A.13: Gráfica V vs J

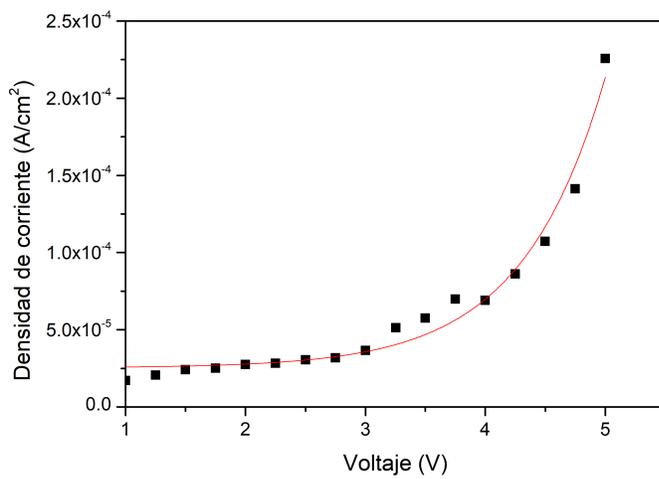


Figura A.14: Gráfica V vs J



---

## Referencias

---

- [1] SUEB, SUEB. *The Development Of Technology For Human Civilization*. The third Basic Science International Conference, (2013).
- [2] BRAUN E., AND McDONALD S., *Revolution in miniature. The history and impact of semiconductor electronics re-explored in an updated and revised second edition*, Cambridge University Press. 1982.
- [3] LASHOF, D. AND AHUJA, D., *Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming*, Nature 344, 1990, pp. 529 a 531.
- [4] MERCER J. H., *West Antartic ice sheet and  $\text{CO}_2$  greenhouse effect: a threat of disaster*, Nature 271, 1978, p.p. 321 a 325.
- [5] World Resources Institute based on IEA, CO2 emissions from fuel combustion, 2014.
- [6] ABBAS MARDANI, DALIA STREIMIKIENE, FAUSTO CAVALLARO, NANTHAKUMAR LOGANATHAN, MASOUMEH KHOSHNOUDI, *Carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) emissions and economic growth: A systematic review of two decades of research from 1995 to 2017*, Science of the Total Environment 640, 2019, p.p. 31 a 40.
- [7] GROSSMAN, G. KRUEGER, A., *Economic growth and the environment*, 1995, Quaterly Journal of Economics 112, p.p. 19 a 46.
- [8] CHEN, P., CHEN, S. HSU, C. AND CHEN, C., *Modeling the global relationships among economic growth, energy consumption and  $\text{CO}_2$  emissions.*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 65, pp. 420 a 431.
- [9] MAXIED, J., *Explotation of Energy Resources in Africa and the Consequences for Minority Rights*, 2006, SAGE Publications, (London, Thousand Oaks, and New Delhi) Vol 22(1): 2937.
- [10] LE BILLON, F., *Fuelling War: Natural resources and armed conflict*, Oxford University Press, 2005.
- [11] SCIENTIFIC BACKGROUND ON THE NOBEL PRIZE IN PHYSICS 2014, *Efficient blue light-emitting diodes leading to bright and energy saving white light sources* compiled by the Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences.
- [12] FOUILLÉ A. *Compendio de Electrónica*, Marcombo, 1979.

- [13] [www.lighting.philips.com.mx/consumer/bombillas – halogenas](http://www.lighting.philips.com.mx/consumer/bombillas-halogenas), consultada el 15 de mayo de 2019.
- [14] KANE, R., AND SELL H., *Revolution in Lamps. A Chronicle of 50 Years of Progress*, The Fairmont Press, 2001, p.p. 93 a 124.
- [15] SMETS, B.J.M., *Phosphors based on rare-earths, a new era in fluorescent lighting*, Materials Chemistry and Physics 16, 1987, p.p. 283 a 299.
- [16] [www.britannica.com/technology/fluorescent – lamp](http://www.britannica.com/technology/fluorescent-lamp) consultada el 15 de mayo de 2019.
- [17] LUIS MARÍA BENÍTEZ, uploaded by Paintman - Transferido desde es.wikipedia a Commons., CC BY-SA 3.0, [commons.wikimedia.org/w/index.php?curid = 2185231](https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2185231) consultada el 15 de mayo de 2019
- [18] DONALD A. NEAMEN, *Semiconductor Physics and Devices Basic Principles*, Fourth Edition, University of New Mexico
- [19] ESNEIDER BERNAL, WILSON, *Fabricación y Caracterización de Diodo Emisor de Luz Blanca Orgánico Basado en Estados Exciplex*, Centro de Investigaciones en Óptica.
- [20] LOSEV, O. V. *Luminous carborundum [silicon carbide] detector and detection with crystals*. Telegrafiya i Telefoniya bez Provodov, (1927), 44, 485-494.
- [21] BRUNO GAYRAL, *LEDs for lighting: Basic physics and prospects for energy savings* Univ. Grenoble Alpes, CEA, INAC-Pheliqs, 38000 Grenoble, France.
- [22] TITKOV IE, KARPOV SY, YADAV A, MAMEDOV D, ZEROVA VL, RAFAILOV E., *Efficiency of True-Green Light Emitting Diodes: Non-Uniformity and Temperature Effects*. Materials (Basel). 2017;10(11):1323. Published 2017 Nov 18.
- [23] [www.who.int/es/news – room/fact – sheets/detail/mercury – and – health](http://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health) consultada el 12 de mayo de 2019.
- [24] BAUTISTA, R.G., JOM (2003) 55: 23. [doi.org/10,1007/s11837 – 003 – 0155 – 2](https://doi.org/10.1007/s11837-003-0155-2)
- [25] CROESSMANN D. *Researchers discover an economical way to produce high-performance thin films for electronics* (2019, April 12), from [https : //phys.org/news/2019 – 04 – economicalhigh – performance – thin – electronics.html](https://phys.org/news/2019-04-economicalhigh-performance-thin-electronics.html)
- [26] [www.tecnicasei.com/fabricacion – y – produccion – de – leds/](http://www.tecnicasei.com/fabricacion-y-produccion-de-leds/) consultada el 15 de mayo de 2019.
- [27] [canaljudicial.wordpress.com/2014/06/02/a – partir – del – 1 – de – enero – del – 2015 – prohibida – la – venta – de – focos – incandescentes – de – 60 – y – 40 – watts/](http://canaljudicial.wordpress.com/2014/06/02/a-partir-del-1-de-enero-del-2015-prohibida-la-venta-de-focos-incandescentes-de-60-y-40-watts/) consultada el 13 de mayo de 2019.

- [28] QIANQIAN L., ARDALAN A., PAUL L. B., AND PAUL M., *Organohalide Perovskites for Solar Energy Conversion* Accounts of Chemical Research 2016 49 (3), p.p 545 a 553
- [29] KOJIMA A., TESHIMA K., SHIRAI Y., *Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells*. J Am Chem Soc. 139, 2009, p.p 6050 a 6051.
- [30] CHENKUN ZHOU, HAORAN LIN, SUJIN LEE, MAYA CHAABAN AND BIWU MA, *Organic-inorganic metal halide hybrids beyond perovskites*, Materials Research Letters,(2018) 6:10, p.p 552 a 569.
- [31] SANI, F.; SHAFIE, S.; LIM, H.N.; MUSA, A.O. *Advancement on Lead-Free Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells: A Review*. Materials 2018, 11, 1008.
- [32] MOURE, C.; PENIA, O. *Recent Advances in Perovskites: Processing and Properties*. Solid State Chemistry. 2015, 43 (4), p.p 123 a 148.
- [33] BHALLA, A. S.; GUO, R.; ROY, R. *The Perovskite Structure a Review of Its Role in Ceramic Science and Technology*. 200, 4 (1), p.p 3 a 26.
- [34] QIANQIAN LIN, ARDALAN ARMIN, PAUL L. BURN, AND PAUL MEREDITH, *Organohalide Perovskites for Solar Energy Conversion*. Accounts of Chemical Research 2016 49 (3), 545-553
- [35] HAORAN LIN, CHENKUN ZHOU, YU TIAN, THEO SIEGRIST, AND BIWU MA, *Low-Dimensional Organometal Halide Perovskites*, ACS Energy Letters 2018 3 (1), p.p 54 a 62
- [36] GIOVANNI, DAVID. *Optical-spin dynamics in organic-inorganic lead halide perovskites*. (2017). 10.13140/RG.2.2.35356.59523.
- [37] M. M. ABDELKADER1 W. M. GAMAL1, *Some aspects of dimensionality and phase transitions of organic inorganic hybrid perovskite  $(n - C_{14}H_{29}NH_3)_2ZnCl_4$* , Appl. Phys. A (2017).
- [38] XIAO-KE LIU AND FENG GAO, *Organic-Inorganic Hybrid Ruddlesden-Popper Perovskites: An Emerging Paradigm for High-Performance Light-Emitting Diodes*, Journal of Physical Chemistry Letters 9, 2018, p.p. 2251 a 2258.
- [39] SJOERD A. VELDHUIS , PABLO P. BOIX , NATALIA YANTARA , MINGJIE LI , TZE CHIEN SUM , NRIPAN MATHEWS , AND SUBODH G. MHAISALKAR, *Perovskite Materials for Light Emitting Diodes and Lasers*, Advanced Materials, 2016, p.p. 6804 a 6834.
- [40] CARMONA P., *Implementación de (EDBE)PbBr<sub>4</sub> (EDBE= 2'2[etilendioxi]bis[etilamonio]) como material electroluminescente en diodos emisores de luz blanca*, Tesis de Maestría, 2018.
- [41] JOHNSTON, M. B., *Colour selective photodiodes*, Nature Photonics, 9(10), 2015, p.p. 634 a 636.

- [42] VILLA FLORES, E., *Preparación y caracterización de películas delgadas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) como capa conductora de electrones para celdas fotovoltaicas de perovskitas orgánicas*, CICESE, Baja California, 2017.
- [43] R. T. WILLIAMS Y K. S. SONGS, *The Self-Trapped Exciton*, Phys. Chem. Solids Vol. 51. No. 7. pp. 679 a 716. 1990
- [44] KUWATA GONOKAMI, M., *High Density Excitons in Semiconductors*, Elsevier, 2011.
- [45] SUTTON, A. P., *Electronic Structure of Materials*, Oxford University Press, 1993.
- [46] SIDRO Y. *Theoretical study of excitons in semiconductor quantum wires and related systems*, Universiteit Antwerpen, 2007.
- [47] LA ROCCA, G. C. *Wannier-Mott Excitons in Semiconductors, Thin Films and Nanostructures*, Vol. 31, p.p. 97 a 126
- [48] BALDINI E. *What are excitons?*, imagen tomada de <https://www.quora.com/What-are-excitons?m=1>, MIT, 2019.
- [49] MLADEN GEORGIEV Y LUBOMIR MIHAILOV, *Exciton self-trapping processes*, Pure and Appl. Chem., Vol. 67, No. 3, pp. 447 a 456, 1995.
- [50] WILLIAMS, R. T.; SONG, K. S.; FAUST, W. L.; LEUNG, C. H., *Off-center selftrapped excitons and creation of lattice defects in alkali halide crystals*. Phys.Rev. B 1986, 33 , 7232-7240.
- [51] SHUNRAN LI, JIAJUN LUO, JING LIU, JIANG TANG, *Selftrapped Excitons in All-inorganic Halide Perovskites: Fundamentals, Status and Potential Application*, J. Phys. Chem. Lett., 2019.
- [52] GAUTHRON, K. , LAURET, J-S., DOYENNETTE L., LANTY G., AL CHOUERY A., ZHANG S.J., BREHIER A., LARGEAU L., MAUGUIN O., BLOCH J., AND DELEPORTE E. *Optical spectroscopy of two-dimensional layered (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> perovskite*, 2010, Vol. 18, No. 6, OPTICS EXPRESS 5912.  
K. Gauthron,<sup>1</sup> J-S. Lauret,<sup>2</sup> L. Doyennette,<sup>2</sup> G. Lanty,<sup>2</sup> A. Al Chouery,<sup>2</sup> S.J. Zhang,<sup>2</sup> A. Brehier,<sup>2</sup> L. Largeau,<sup>1</sup> O. Mauguin,<sup>1</sup> J. Bloch,<sup>1</sup> and E. Deleporte<sup>2</sup>
- [53] ALBANI, J.R., *Structure and Dynamics of Macromolecules: Absorption and Fluorescence Studies*. Elsevier, (2004).pp. 58.
- [54] KITAI, A., *Luminescent Materials and Applications*. John Wiley and Sons, (2008). pp. 32.
- [55] [www.eldiariomontanes.es/v/20100316/cantabria/universidad-cantabria/logra-avance-ciencia-materiales-20100316.html](http://www.eldiariomontanes.es/v/20100316/cantabria/universidad-cantabria/logra-avance-ciencia-materiales-20100316.html) el d0 de agosto de 2018
- [56] HU, H. et al. *Molecularly Engineered Organic Inorganic Hybrid Perovskite with Multiple Quantum Well Structure for Multicolored Light Emitting Diodes*. Sci. Rep. 6, 33546, (2016).

- [57] ESTEBAN SANCHIS, JUAN B. EJEJA, *El diodo de emisión de luz (LED)*, Universidad de Valencia, Escuela Técnica de Ingeniería.
- [58] VIJ, D. *Luminescence of Solids*. Springer Science and Business Media New York, 2012.
- [59] NISA KHAN M.. *Understanding LED Illumination*. CRC Press, 2014.
- [60] YOUNG HOON KIM, HIMCHAN CHO, JIN HYUCK HEO, SANG HYUK IM, TAE WOO LEE, *Effects of thermal treatment on organic inorganic hybrid perovskite films and luminous efficiency of light emitting diodes*, Current Applied Physics, 2016, p. 1567 a 1739.
- [61] YOUNG HOON KIM, HIMCHAN CHO, TAE-WOO LEE, *Metal halide perovskite light emitters*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016, 11694 a 11702.
- [62] Y. KUMAR, E. RELEGADO PÉREZ, ARTURO MARTÍNEZ AYELA, N. R. MATHEWS, XAVIER MATHEW, *Effect of heat treatment on the electrical properties of perovskite solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, p. 927 a 248.
- [63] ALEXANDER SHARENKO, MICHAEL F. TONEY, *Relationships between Lead Halide Perovskite Thin-Film Fabrication, Morphology, and Performance in Solar Cells*, Journal of the American Chemical Society, 2015, 463 a 470.
- [64] Imagen tomada de: [http://www.smtchn.com/html\\_news/Spin-Coating-Process-Troubleshooting-13.html](http://www.smtchn.com/html_news/Spin-Coating-Process-Troubleshooting-13.html), consultada el 17 de Nov. 2018
- [65] YUAN, ZHAO AND COWORKERS. *One-dimensional organic lead halide perovskites with efficient bluish white-light emission*. Nature Communications. 8. 14051. 10.1038/ncomms14051. (2017).
- [66] DOHNER E., JAFFE A., BRADSHAW L, KARUNADASA H., *Intrinsic white-light emission from layered hybrid perovskites*. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136(38).
- [67] CARMONA P., *Implementaci EDBEPbBr4 como material electroluminiscente en diodos emisores de luz blanca*, Tesis de maestr 2018.
- [68] ARRANZ RAMONET A. Apuntes de la clase: Temas selectos de óptica: color y visión, impartida en la Facultad de Ciencias de la UNAM, página del curso [www.mosaicodeculturaydeciencia.com/](http://www.mosaicodeculturaydeciencia.com/)
- [69] PAWLIK J., *Teorel color*, Paidos, 1975.
- [70] HECHT E., *tica*, Tercera edicidison Wesley, 2000.
- [71] [edbar01.files.wordpress.com/2014/04/espectro.jpg](http://edbar01.files.wordpress.com/2014/04/espectro.jpg) consultada el 15 de mayo de 2019
- [72] NEITZ, J. AND JACOBS, G., *Color vision in dog*, Visual Neuroscience, Septiembre 1989.

## REFERENCIAS

---

- [73] *urbanvets.com/articles\_earch.php?id = 431%26category = 0* consultada el 15 de mayo de 2019.
- [74] *hisour.com/munsell – color – system – 24295/* consultada el 15 de mayo de 2019.
- [75] NUY D., *Printing quality assessment by image processing and color prediction models*, PhD. Thesis, 2015.