

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE CsPbBr₃ SOPORTADOS SOBRE Al₂O₃"



Versión definitiva. Incluye cambios sugeridos por revisores

Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Óptica) Presenta: Ing. Ingrid Jazmín Chávez Serrano

> Director de Tesis: Dr. Haggeo Desirena Enrriquez. Co-asesor: Dr. Jorge Alberto Molina Gonzalez

Dr. Jorge Alberto Molina González 13/Noviembre/2024

León · Guanajuato · México Noviembre 2024

Dr. Haggeo Desirena 13/Noviembre/2024



Tesis de maestría:

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE CsPbBr3 SOPORTADAS SOBRE Al₂O₃"

Como Requisito Para Obtener el Grado de: MAESTRO EN CIENCIAS (ÓPTICA)

Presenta: Ing. Ingrid Jazmín Chávez Serrano

Asesor: Dr. Haggeo Desirena Enrriquez

Co-asesor: Dr. Jorge Alberto Molina González

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías por el apoyo económico otorgado durante la maestría. Al Centro en Investigaciones en Óptica por el apoyo en equipo, biblioteca e instalaciones.

Agradezco a mi director de tesis, Dr. Haggeo Desirena, por su infinita paciencia y por haberme mostrado su pasión por la ciencia. A través de sus enseñanzas no solo he crecido profesionalmente sino también como persona.

A mi co-asesor, Dr. Jorge Molina, por su motivación inicial a introducirme en este mundo de la ciencia. Sus sabios consejos, los oportunos regaños y sus valiosas enseñanzas han sido los pilares fundamentales de esta.

Distinguidos investigadores del CIO, les agradezco de todo corazón por su apoyo inquebrantable y constante a lo largo de mi proceso de investigación. Su experiencia y conocimientos han sido invaluables para mi crecimiento profesional. Le doy muchas gracias al Dr. Sergio Calixto por abrirme las puertas a un área de investigación ajena a la mía, permitirme expandir mi horizonte y conocimientos. Su disposición para compartir su experiencia han sido un modelo de inspiración para mí. Al Dr. Gabriel Ramos, agradezco su invalorable apoyo académico y resolución oportuna de las dudas relacionadas con mi proyecto. Su orientación e instrucciones fueron sumamente valiosas para el desarrollo de mi investigación.

DEDICATORIA

Soli Deo Gloria

Agradezco a Dios primeramente por permitirme realizar un posgrado en el CIO.

Expreso mi más profunda gratitud a mis queridos padres Laura y Trino, por su amor incondicional y apoyo constante en cada paso de mi camino. Su presencia ha sido mi pilar fundamental, impulsándome a perseguir mis sueños y alcanzar mis metas.

A mis queridos hermanos Aldo y Erandi, quienes han sido mi motor y fuente de inspiración para seguir adelante en este viaje llamado vida. Gracias por su infinita paciencia, apoyo y por creer siempre en mí. Son un tesoro invaluable en mi vida.

A mis amigos Dixie y Oscar, por convertir esta experiencia de maestría en algo extraordinario. Gracias por compartir conmigo los retos, el estrés, las risas, los viajes, las comidas, los juegos y tantos momentos inolvidables.

A mis queridos compañeros de posgrado, aunque la distancia nos separe, los recordaré siempre con cariño por su invaluable apoyo, motivación y aliento para no renunciar al posgrado.

Mi felicidad más grande de este logro es tener con quien compartirlo. Este es un escalón importante en mi vida, un sueño enorme que Dios me permitió concluir, el cual, se lo dedico a aquel hombre con el que sé que compartiremos más logros juntos y seguiremos creciendo.

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la mezcla de aluminio y boro como matriz para la síntesis de puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr₃. Variando la proporción molar de los componentes, con 30% de aluminio se tiene la mayor eficiencia cuántica de fluorescencia, alcanzando un valor de 97.45%.

Mediante microscopía electrónica de barrido, se caracterizaron la morfología y la estructura cristalina de los materiales obtenidos. Los difractogramas de rayos X confirmaron la formación de la fase de perovskita. Asimismo, se compararon los espectros de emisión, excitación, y las eficiencias cuánticas al igual que la comparación de los tiempos de decaimiento de la emisión de muestras sintetizadas a diferentes temperaturas.

Se desarrolló un método de síntesis rápido y eficiente, que opera a temperaturas entre 400-600 °C durante 2 horas, y que permite obtener puntos cuánticos de perovskita en estado sólido directamente desde la síntesis, sin requerir etapas adicionales de procesamiento. Este método representa una alternativa prometedora a las técnicas convencionales de síntesis. El método de síntesis propuesto tiene el potencial de escalar la producción de puntos cuánticos de manera más eficiente en comparación con otros métodos reportados en la literatura. Esto se debe a su simplicidad, versatilidad y la posibilidad de implementarlo en condiciones que favorecen la producción a gran escala, sin comprometer las propiedades ópticas y estructurales de los puntos cuánticos.

Finalmente, se construyó un prototipo de dispositivo LED para evaluar el potencial electroluminiscente de estos materiales para aplicaciones optoelectrónicas. Los resultados preliminares indican valores prometedores de electroluminiscencia.

ÍNDICE GENERAL

1.	INTRODUCCIÓN	5
2.	MARCO TEÓRICO	
	2.1. Puntos cuánticos.	12
	2.2. Métodos de síntesis de los puntos cuánticos	18
	2.3. Matriz de aluminio y boro	21
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	
	3.1. Equipos y reactivos	23
	3.2 . Síntesis de los puntos cuánticos de CsPbBr ₃ en estado sólido	23
	3.3 . Caracterización de las muestras	26
	3.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	26
	3.3.2. Difracción de rayos X (DRX)	27
	3.3.3 . Espectroscopia emisión	27
	3.3.4. Fabricación de QD-LEDs y caracterización del prototipo	30
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
	4.1. Microscopio electrónico de barrido	32
	4.2. Difracción de rayos X (DRX)	37
	4.3. Espectroscopía emisión	39
	4.3.1. Excitación	39
	4.3.2 . Emisión	41
	4.3.3. Tiempo de decaimiento de fluorescencia	44
	4.3.4. Rendimiento cuántico	47
	4.4. Prototipo de QD-LED	49

5.	CONCLUSIÓN	54
6.	REFERENCIAS	57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Porcentajes molares para cada muestra	25
Tabla 2.	Resultados numéricos de las emisiones centrales de cada muestra así como su ancho de banda medio	43
Tabla 3.	Resultados numéricos de los tiempos de decaimiento de las 12 muestras realizadas	47
Tabla 4.	Datos de las áreas bajo la curva de los espectros de emisión y excitación	49
Tabla 5.	Resultados arrojados por el equipo y cálculos de la eficacia luminosa	50
Tabla 6.	Resultados de las muestras A70-600 con variación en masa	52

1. INTRODUCCIÓN

La manipulación de la materia a escala nanométrica, ha abierto un nuevo universo de posibilidades en diversos campos. Es ahí donde han nacido los nanomateriales que se definen como aquellos materiales que tienen al menos una de sus dimensiones en la nanoescala (1 a 100 nm). Existen diversos tipos de nanomateriales, como lo son los alótropos de carbono, nanotubos, nanometales, nanocerámicos, nanocompuestos y nanopartículas. Entre ellos destacan los puntos cuánticos (QD) debido a sus propiedades únicas, pues estas los convierten en elementos esenciales en el desarrollo de nuevas tecnologías [1-4].

Los QD, son nanopartículas semiconductoras que exhiben un comportamiento distinto en comparación con otros materiales semiconductores, atribuible a su tamaño nanométrico (1 nm a 10 nm) en todas las dimensiones, así como a su escala global [5-7].

La variación en el tamaño de los QDs provoca un cambio en la brecha de energía. En concreto, al disminuir las dimensiones del QD, la energía de los fotones emitidos aumenta, lo que resulta en una longitud de onda menor dentro del espectro visible, tendiendo hacia el rango azul. Por otro lado, si hay un incremento en el tamaño del QD, conducirá a una emisión de energía más baja, llevando su emisión a un corrimiento al otro extremo del espectro visible, es decir, en el rango del color rojo. Esto vuelve versátiles a los QD, ya que es posible sintonizar la longitud de onda de emisión, en función del tamaño del cristal, lo cual puede lograrse en su

síntesis modulando variables tales como el incremento de la temperatura y el tiempo de reacción [8].

Dado que todas las dimensiones de los QDs se encuentran en la nanoescala, estos exhiben propiedades singulares, como una alta eficiencia cuántica de fluorescencia, resultado de la confinación tridimensional de sus excitones. Este, fenómeno intrínseco a la mecánica cuántica, conocido como confinamiento cuántico, el cual se abordará con mayor detalle en el capítulo 2 [6-9].

El confinamiento cuántico es la condición en la cual una o más dimensiones de un sistema son lo suficientemente reducidas como para influir en su densidad electrónica de estado [10]. En el caso de los QD los electrones están confinados en todas las direcciones, dando lugar a propiedades ópticas y eléctricas muy particulares [8-11].

Entre las propiedades ópticas y espectroscópicas más representativas de los QD se encuentran, un espectro de emisión estrecho, que conllevan a la pureza del color [12], fotoestabilidad, un rango amplio de absorción y una banda prohibida que puede ser sintonizable desde el ultravioleta hasta el infrarrojo controlando la composición y el tamaño del QD. Cabe resaltar que las propiedades espectroscópicas de los QDs dependen de los materiales base. Por ejemplo, para algunos QDs semiconductores, las eficiencias cuánticas de fluorescencia se encuentraen alrededor del 90%, mientras que sus tiempos de vida están alrededor de las decenas de nanosegundos, sin embargo, eso no es limitante, pues eso dependerá en gran medida a la matriz base. Todo esto con rutas de síntesis de bajo costo [13].

El confinamiento cuántico que presentan los QD, debido a su tamaño, da lugar a propiedades particulares, por ejemplo, una mayor fuerza del oscilador para las transiciones permitidas electrónicas. Esto origina, intensidades de absorción y emisión muy intensas, así como estrechas y bien definidas, comparadas a otros materiales con luminiscencia. Esto puede ser utilizado en aplicaciones como fabricación de diversos dispositivos electrónicos, incluidos celdas solares, transistores, fotodetectores, biosensores, pantallas, chips de memoria, computación cuántica, criptografía cuántica, láseres, imágenes médicas, etiquetas, marcadores fluorescentes, termoelectricidad, entre otras [14-19]

Los puntos cuánticos de perovskita (PQD) ofrecen ventajas significativas sobre los puntos cuánticos convencionales. Si bien la eficiencia cuántica de los QD convencionales ya era alta, los PQD llegan a estar cercanas al cien por ciento. Debido al mismo confinamiento, los PQD presentan una versatilidad en la sintonización de la absorción y emisión al igual que los QD, sin embargo estos pueden ser sintetizados con rutas de síntesis más sencillas y menos costosas. Además, presentan una mayor movilidad de portadores y una longitud de difusión más larga, lo que los hace ideales para aplicaciones optoelectrónicas [20-21].

La aplicación de dispositivos optoelectrónicos basados en puntos cuánticos, celdas solares, láseres, desplegados, fotodetectores y los diodos emisores de luz basados en puntos

cuánticos (QD-LED) ha experimentado un rápido crecimiento en los últimos años. Particularmente los QD-LED, compuesto de un diodo emisor de luz y un fósforo conversor, han cautivado la atención tanto de la comunidad científica como de la industria debido a su enorme potencial para el ahorro de energía y la amplia gama de colores que pueden generarse, lo que los hace ideales para el desarrollo de pantallas. Esto debido a que con un mismo diodo emisor y variando el fósforo conversor se puede tener la gran variedad de colores, pero con una electrónica simplificada. [18-22].

Desde esta perspectiva, constantemente se exploran y generan nuevos métodos de síntesis y deposición de QDs coloidales que permitan una producción a gran escala. Entre las técnicas más prometedoras se encuentran la impresión por inyección (inkjet printing), el recubrimiento por centrifugación (spin coating), la precipitación asistida por ligandos (LARP), la inyección en caliente (hot injection), la síntesis hidrotermal, por microondas y por láser [2]. Además, se investigan métodos de incorporación en matrices como la deposición en películas delgadas [23].

La síntesis coloidal, al ofrecer un control cinético preciso sobre la nucleación y el crecimiento de los nanocristales, permite obtener QDs con tamaños uniformes. Sin embargo, estos nanomateriales son sensibles a factores externos como el polvo, el calor y la radiación, lo cual compromete su estabilidad y su eficiencia lumínica [22, 24-25].

Debe mencionarse que una limitante en el uso de PQD es la estabilidad de su integridad estructural. Debido a su naturaleza nanométrica, estos materiales presentan una elevada proporción de átomos superficiales, lo que incrementa la probabilidad de defectos cristalinos. Estos defectos actúan como centros de recombinación no radiativa, atenuando la emisión lumínica. Asimismo, la presencia de enlaces libres en la superficie confiere una alta reactividad, comprometiendo la estabilidad estructural de los puntos cuánticos [26].

Otros factores son los procesos de sinterizado y purificación convencionales que implican el uso de grandes cantidades de solventes y reactivos tóxicos, lo que plantea riesgos para la salud y aumenta los costos de producción [7]. El tratamiento post-síntesis de los QDs es esencial para garantizar su estabilidad y prevenir su degradación ante la exposición a factores ambientales como el agua, el aire y el oxígeno. Sin embargo, los solventes empleados para dispersar los QDs suelen ser volátiles y presentan riesgos tanto para el medio ambiente como para la salud humana. Por lo tanto, es imperativo desarrollar estrategias de tratamiento que no solo protejan a los QDs, sino que también sean seguras y respetuosas con el entorno [27].

Desde un punto de vista práctico, la producción a gran escala de dispositivos de iluminación basados en QD coloidales se ve limitada por la degradación de sus propiedades ópticas a largo plazo, causada principalmente por las altas temperaturas de operación, su sensibilidad a la humedad y las intensidades luminosas, pues estas pueden producir reacción de fotodegradación [22-28].

Los PQDs en estado sólido presentan ventajas significativas para aplicaciones de iluminación, como una vida útil extendida en comparación con los sistemas en coloide. Esta mejora se logra sin comprometer la alta eficiencia de emisión lumínica y, además, se reduce el impacto ambiental al eliminar la necesidad de solventes tóxicos [27].

Actualmente, existen tres aproximaciones enfocadas en mejorar la estabilidad de los QDs, entre los cuales se encuentran, 1) modificación composicional, 2) tratamiento superficial y el 3) encapsulamiento matricial. Esta última aproximación es la más explorada y prometedora, pues debido al aislamiento del entorno, puede mejorar la estabilidad térmica y química. Existen diversas maneras de encapsular los QD, con ligando orgánicos para crear pasividad de la superficie, encapsular en matrices huésped-huésped, aleaciones y con la incorporación de dopantes [26, 29]. De hecho, algunos compuestos poliméricos han sido utilizado para estos propósitos, sin embargo, presentan baja estabilidad térmica y tienden al amarillamiento por la radiación de longitudes de onda corta las cuales están asociados a la baja temperatura de transición vítrea (Tg). En este contexto, las matrices inorgánicas vítreas presentan enorme potencial como encapsulante de los QDs. Son transparentes, con alta estabilidad térmica, químicamente estables y con un alto punto de fusión [26].

Sin embargo, las propiedades de los QDs embebidos en matrices vítreas, se ven afectadas, puesto que controlar la distribución espacial de los QDs es difícil. Esto es debido a que su control homogéneo en todo el vidrio está sujeto a tratamientos térmicos in situ, similares a los de un vidrio cerámico, donde los iones precursores forman la nucleación y el posterior crecimiento de los cristales de QD o PQD [30-31].

10

En la búsqueda de alternativas más simples, económicas y ecológicas para la síntesis de PQDs, surge la técnica en estado sólido propuesta en este documento. A diferencia de los métodos convencionales que requieren atmósferas inertes controladas, equipos complejos y disolventes. Esta técnica no exige condiciones especiales de atmósfera, minimiza la cantidad de equipo necesario y elimina el uso de disolventes. Esto se traduce en ventajas como menores costos, menor impacto ambiental y mayor seguridad en el proceso de síntesis.

Motivados por acercar los PQD sintetizados a una aplicación real, se enfocó el esfuerzo en obtener una matriz dieléctrica inorgánica para los PQDs debido a que es fundamental para su uso en la iluminación en estado sólido [32]; en este sentido, una matriz basada en Al₂O₃ podría funcionar como un excelente dieléctrico, sin embargo, su alto punto de fusión limita su procesabilidad. Para superar esta barrera, se propuso una matriz de aluminio y boro, donde la adición de B₂O₃ reduce el punto de fusión. Adicionalmente la incorporación de B₂O₃ aumenta la difusión de los iones de Pb en la red de perovskita con composición CsPbBr₃ lo cual favorece el crecimiento de los QD [31], sin necesidad de un tratamiento térmico para el crecimiento de los QDs [32]. Se realizó la caracterización estructural y espectroscópica para evaluar su potencial uso en iluminación de estado sólido. Además, se fabricó un prototipo de iluminación LED como prueba de concepto.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Puntos cuánticos

Los QDs son una clase de nanomateriales con propiedades excepcionales que los diferencian de los materiales a gran escala. Los QDs, con dimensiones en el rango nanométrico, albergan un número limitado de electrones, lo que les confiere características ópticas y electrónicas sin precedentes [33].

En mecánica cuántica, el modelo clásico para describir el confinamiento de un electrón es el de una partícula en una caja, en el cual el potencial es cero dentro de la caja y se vuelve infinito en las paredes y fuera de ella. Este modelo restringe al electrón dentro de una región espacial finita, y debido a las condiciones de frontera, solo ciertos niveles de energía están permitidos. En el caso de un punto cuántico, el confinamiento ocurre en tres dimensiones, lo cual significa que el electrón está confinado en todas las direcciones espaciales. La Fig. 1 muestra como es el confinamiento, en la región azul, el potencial es cero [34].



Figura 1. Representación del confinamiento cuántico. En la región azul el potencial es cero, mientras que en la región exterior el potencial es infinito.

Al resolver la ecuación de Schrödinger (Ecuación 1) para este sistema, se obtienen los niveles de energía para el electrón confinado, dados por:

Ecuación 1.
$$E_n = \frac{h^2}{8m_e} \left[\left(\frac{n_x}{l_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{l_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{l_z} \right)^2 \right]$$

Donde nx, ny y nz son números enteros y lx, ly, lz las dimensiones de la caja, h la constante de Planck y me, la masa reducida.

Por otro lado, un parámetro importante es la banda prohibida o "bandgap" en inglés, la cual no es más que la diferencia que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción. Para un punto cuántico está puede estimarse por medio de la siguiente ecuación (Ecuación 2):

Ecuación 2.
$$E_{g,dot} = E_{g,bulk} + \Delta E_{conf}$$

Donde $E_{g,dot}$ y $E_{g,bulk}$ son las energías de la banda prohibida del punto cuántico y del bulto, respectivamente. Por otro lado, ΔE_{conf} es la energía debida al confinamiento. La cual cumple la condición $\Delta E_{conf} \propto \frac{1}{L^2}$, donde L es la dimensión del confinamiento. Por lo anterior, se entiende que conforme el tamaño del punto cuántico disminuye, la banda prohibida aumenta [35]. Los QDs convencionales y los PQDs presentan propiedades ópticas únicas. Los primeros destacan por su alta estabilidad y facilidad de síntesis, mientras que los segundos se caracterizan por una alta eficiencia cuántica de fluorescencia, amplio espectro de absorción y facilidad de sintonización de la banda prohibida. Por otro lado, en comparación con los materiales de perovskita 3D en bulto, los PQDs exhiben una mayor movilidad de portadores y una mayor longitud de difusión, lo que los hace especialmente atractivos para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos [20].

Los PQDs de haluro tienen una fórmula general de ABX₃, donde A y B son, respectivamente, cationes monovalentes, divalentes, y X es un anión haluro monovalente (Cl, Br, I). La unidad estructural básica de las perovskitas de haluro metálico se muestra en Fig. 2. En esta estructura, los cationes en el sitio B, son típicamente plomo (Pb) como en este trabajo, aunque también se puede utilizar estaño (Sn). Estos cationes forman octaedros inorgánicos rodeados por seis iones haluros. Sin embargo, cuando el sitio B es un catión mixto como B⁺ y B³⁺, toda la estructura formará una configuración de doble calcita con cristales más grandes. La perovskita de fase cúbica, la cual es la más común, tiene una estructura de compartir esquinas, lo que significa que el catión en el sitio A es compartido por ocho celdas vecinas, con la ubicación de A en el ápice de la celda [32].

Los PQDs de haluro exhiben una estructura cristalina cúbica con fórmula general ABX₃, en el caso particular de este documento A es un catión monovalente cesio, B un catión divalente plomo y X un anión haluro donde puede ser Cl, Br o I ejemplificado en la Fig. 2. La variación del radio X permite ajustar de manera precisa la longitud de onda de emisión, siendo el bromo el utilizado en este trabajo para obtener una emisión en la región verde del espectro electromagnético. La celda unitaria exhibe una estructura octaédrica, con el catión de plomo (Pb) en el centro rodeado por seis aniones de haluro. Esta configuración influye significativamente en las propiedades optoelectrónicas del material. La alta simetría de la estructura cúbica contribuye a una eficiente recombinación radiativa, característica fundamental para aplicaciones como los diodos emisores de luz (LED) [37].



Figura 2. Configuración de los puntos cuánticos de perovskita [36].

Los PQD exhiben un conjunto de propiedades ópticas que los convierten en materiales altamente prometedores para diversas aplicaciones tecnológicas. Su capacidad para absorber una amplia gama de longitudes de onda de luz, con amplios espectros de absorción, los hace ideales para su uso en sensores y dispositivos optoelectrónicos [38]. Además, presentan grandes secciones transversales de absorción, lo que significa que necesitan menos cantidad de luz para producir el efecto deseado. Una de las características más notables de los PQD es su capacidad para emitir luz con un rango muy estrecho de longitudes de onda, lo que se traduce en espectros de emisión estrechos y sintonizables (Fig 3). Esta propiedad los convierte en materiales excepcionales para aplicaciones en pantallas y LEDs. Además, la longitud de onda de la luz emitida puede ajustarse controlando el tamaño del QD, lo que ofrece una gran versatilidad para diferentes aplicaciones [39].



Figura 3. Energía sintonizables en eV dependiendo de su composición de los QD, las líneas puntuadas con el rango ideal de emisión [36].

Los PQD también presentan rendimientos cuánticos de fluorescencia altos de más del 90% y muy cercana al 100% lo que significa que son muy eficientes en la conversión de energía absorbida en luz emitida. Esta característica los hace ideales para aplicaciones en iluminación y biotecnología, donde la generación de luz eficiente y precisa es necesaria [40].

El tamaño del punto cuántico y la banda prohibida permiten que los efectos de cuantificación se manifiesten teóricamente en todo el rango visible e infrarrojo cercano. Mediante un control preciso de las condiciones de síntesis, es posible modular el tamaño de los nanocristales y, consecuentemente, ajustar su emisión en el rango visible e infrarrojo cercano.

Esta capacidad de sintonización de los PQD, superior a la de los QDs II-VI, abre nuevas posibilidades para el diseño de dispositivos optoelectrónicos con propiedades ópticas a la medida [41].

La estabilidad de los PQDs se ve comprometida por su gran área de superficie específica, que propicia la existencia de numerosos defectos superficiales. Estos defectos actúan como centros de extinción de la luz, afectando negativamente la luminiscencia y la estructura de los materiales. Además, el aumento de los enlaces insaturados y colgantes incrementa la reactividad superficial, lo que reduce la estabilidad estructural y favorece reacciones de intercambio aniónico [42].

En el caso específico de los PQDs de $CsPbX_{3}$, la naturaleza iónica de sus enlaces los hace especialmente vulnerables a la degradación estructural. Factores como la irradiación de luz, la humedad y las altas temperaturas aceleran este proceso, comprometiendo significativamente sus propiedades ópticas [43].

Por consiguiente, mejorar la estabilidad de los PQDs, especialmente de los CsPbX₃, es un objetivo primordial en la investigación actual de los PQD. Las estrategias para lograr este objetivo se centran en reducir los defectos superficiales, proteger la estructura cristalina y minimizar las reacciones de intercambio aniónico. Estas mejoras son fundamentales para garantizar la durabilidad y el desempeño óptimo de estos materiales en diversas aplicaciones [42-44].

Los PQDs presentan una serie de limitaciones que restringen su aplicación (Fig. 4), su baja energía de formación los vuelve susceptibles a degradación por factores ambientales como la luz, el calor, el agua y los solventes polares. Además, su composición elemental introduce cierta toxicidad y los hace propensos a cambios estructurales en presencia de oxígeno e iones halógenos [45].



Figura 4. Factores que provocan una inestabilidad de los PQDs y estrategias para solventarlo

2.2. Métodos de síntesis de los puntos cuánticos de perovskita

Protesescu y colaboradores [46], fueron los pioneros en el método de síntesis de PQDs CsPbX₃, desarrollaron un método cuyos resultado era PQD coloidales puras y altamente eficientes en emisión. El método de inyección en caliente, fue el utilizado, consolidándolo como

el método más común y eficiente. Sin embargo, este método de síntesis sólo permite obtener PQDs en pequeñas cantidades y la temperatura de reacción es difícil de controlar, lo que difículta la producción a gran escala y la reproducibilidad lote a lote.

El método de inyección en caliente ha sido ampliamente utilizado para obtener PQDs en forma de polvo. Un tratamiento post-síntesis común consiste en el secado en horno a 120°C durante 24 horas para eliminar solventes residuales. Para preservar el alto rendimiento cuántico de los PQDs, debe realizarse en atmósfera inerte [47].

Los PQDs obtenidos por el método de inyección en caliente requieren de tratamientos posteriores para mejorar su estabilidad estructural. La incrustación en matrices es una solución ante este problema. Las matrices poliméricas orgánicas, como puede ser el etileno acetato de vinilo, polietileno y polimetilmetacrilato (PMMA) son factibles para prevenir el contacto entre los PQDs de CsPbBr₃, sin embargo, su sensibilidad al calor representa una limitante importante en su aplicación [48]. Las matrices mesoporosas de SiO₂ tienen la capacidad de mejorar la estabilidad térmica. Sin embargo, la homogeneidad de emisión de los PQDs y la complejidad del método de síntesis de la matriz suelen ser las limitantes más grandes [49].

Otro método empleado para mejorar la estabilidad de los PQD ante la intemperie es el uso de matrices vítreas. Donde se sigue una ruta de síntesis similar a la convencional de vidrios dopados de QD, la cual implica un proceso de temple por fusión y tratamiento térmico para formar un vidrio homogéneo. Los precursores, como óxidos metálicos o sales, se funden a altas temperaturas (1200-1300 °C) durante periodos cortos (10-30 minutos) para homogeneizar la mezcla. Posteriormente, se realiza un recocido a temperaturas más bajas (300-400 °C) durante varias horas para aliviar las tensiones térmicas residuales generadas durante el enfriamiento rápido. Finalmente, se lleva a cabo un tratamiento térmico a temperaturas intermedias (400-470 °C) por un tiempo prolongado (10 horas) para inducir el crecimiento de los nanocristales de QD dentro de la matriz vítrea. Este proceso de nucleación y crecimiento de los QD está influenciado por factores como la composición química del vidrio, la temperatura, y el tiempo de tratamiento térmico. La síntesis por fusión ofrece una alta flexibilidad en la composición de los vidrios dopados con QD, pero puede presentar desafíos relacionados con la homogeneidad y la estabilidad térmica de los nanocristales [31-32].

Como se ha abordado, la síntesis de los PQD implica el uso de atmósferas inertes y solventes especiales, lo que eleva los costos y dificulta su producción a gran escala. Por lo anterior y aunado a sus excelentes propiedades espectroscópicas, resulta necesario generar métodos de síntesis de bajo costo, simples y que produzcan PQD robustos, homogéneos y estables.

En la búsqueda de una metodología sencilla y escalable de un solo paso, que elimine el uso de equipos especializados, solventes adicionales y tiempos de síntesis prolongados., sSe ha establecido que el objetivo de la presente tesis, en comunión con la literatura, es obtener un método de síntesis reproducible y que pueda ser escalable a grandes cantidades, sin comprometer las propiedades ópticas de los PQDs.

2.3. Matriz de óxido de aluminio y óxido de boro

En la búsqueda de una matriz dieléctrica adecuada para la formación de PQD se propuso la alúmina la cual puede formar distintas estructuras cristalinas, sin embargo, es de gran interés la alúmina cúbica (γ -Al₂O₃). Una característica distintiva de la γ -Al₂O₃ es la presencia de vacancias en algunos de los sitios que deberían estar ocupados por átomos de aluminio. Estas vacancias confieren a este material propiedades, como una alta área superficial y una gran porosidad. Su estructura porosa la convierte en un excelente soporte para catalizadores, mientras que su estabilidad térmica y química la hacen adecuada para su uso en condiciones extremas [50].

Por otro lado, el óxido de boro (B_2O_3) reduce el coeficiente de expansión térmica aumentando la resistencia al choque térmico, la conductividad térmica, la resistencia mecánica, las propiedades ópticas, mejora la durabilidad química y se disminuye el punto de fusión de las materias primas que acompañen al óxido de boro. A su vez, se ha reportado, que el óxido de boro puede reducir la temperatura de fusión, la tendencia a la cristalización, la viscosidad y aumentar el rango de trabajo del vidrio, además de tener una disolución más eficiente de las materias primas refractarias [51].

El Al₂O₃, tiene un elevado punto de fusión alrededor de 2200°C, lo cual, presenta desafíos para su uso como matriz en síntesis que requieran bajas temperaturas de procesamiento. Para abordar esta limitación, se incorpora el B₂O₃, que actúa como fundente, disminuyendo el punto de fusión de la composición [45-46]. Una técnica prometedora para unir estos materiales

es la unión por difusión. Este método consiste en aplicar altas temperaturas (superior al 50-75% de los puntos de fusión absolutos de los materiales) [52].

El reto que se presenta para esta matriz es conocer la fracción de volumen entre el Al_2O_3 y B_2O_3 ideal para ser usada como matriz para los PQD para su formación y para no obstruir la emisión de estas nanopartículas. Basándonos en el principio de los materiales compuestos de matriz de aluminio (CMA) los cuales se componen de una matriz de aluminio reforzada con partículas cerámicas equiaxiales (con una forma aproximadamente esférica), estos se forman con una fracción de volumen menor al 30% y con una relación de aspecto baja (menor o igual a cinco). La fracción de volumen de refuerzo puede variar según su aplicación [52]. Es por ello que en este trabajo se utilizaran cuatro composiciones de la matriz en su composición molar (100-55) Al_2O_3 - (0-45) B_2O_3 .

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Equipos y reactivos

Los equipos y materiales utilizados para la síntesis de los PQDs en matriz de aluminio y boro fueron los siguientes:

- 1. Balanza analítica
- 2. Molino de bolas planetario
- 3. Horno de convección forzada
- Los reactivos utilizados para la matriz de óxido de aluminio y óxido de boro, fueron obtenidos de los precursores comerciales expresados por Al₂O₃ (pureza 99%) y H₃BO₃ (pureza 99.99%) ambos de la marca Alfa-Aesar
- Los reactivos utilizados para la obtención de los PQDs CsPbBr₃ fueron obtenidos con los precursores de Cs₂CO₃ (pureza 99.9%), PbBr₂ (pureza ≥98%), NaBr (pureza ≥99%) cada uno de la marca Sigma-Aldrich

3.2. Síntesis de los puntos cuánticos de CsPbBr₃ en estado sólido

La síntesis en estado sólido consistió en 3 principales etapas mostradas en la Fig 5.

- 1) Preparar una mezcla de Al_2O_3 y B_2O_3 en diferentes proporciones.
- 2) Mezclar los precursores de las PQDs con la mezcla del punto 1.

 Tratamiento térmico de las muestras durante 2 horas a temperatura entre 400°C y 600°C



Figura 5. Método de síntesis utilizado.

La Fig. 5 muestra de manera general y resumida, el método de síntesis correspondiente a las muestras con el 85% mol como matriz de Al_2O_3 y 15% mol de B_2O_3 a diferentes temperaturas (400, 500 y 600°C) durante 2 horas.

1) Preparación de una mezcla de Al₂O₃ y B₂O₃ en diferentes proporciones:

Con el objetivo de encontrar condiciones óptimas de sinterizado, se fabricaron 12 muestras variando la temperatura y la composición de la matriz en función de la concentración de B_2O_3 , expresados por la fórmula (100-x) Al_2O_3 -x B_2O_3 , donde x= 0, 15, 30 y 45 mol %. Las 24 muestras son etiquetadas a fin de facilitar la lectura y son mostradas en la Tabla 1.

Las muestras A100, A85, A70, A55 (Tab. 1) se molieron en un molino de bolas planetario marca *MTI modelo MSK-SFM-1* durante 2 horas utilizando metanol como solvente a 30 revoluciones por minuto. El material resultante se secó a 70 °C durante 24 horas para eliminar y evaporar todo el solvente utilizado.

Marantara	Precursores de QD (16 %mol)				
Muestra	Cs ₂ CO ₃	PbBr ₂	NaBr	Matriz (84 %mol)	Sinterization (°C)
A100-400, A100-500, A100-600,	3.2	6.4	3.2	A100 (84)	400, 500, 600
A85 -400, A85 -500, A85 -600,	3.2	6.4	3.2	A85 (84)	400, 500, 600
A70- 400, A70- 500, A70- 600,	3.2	6.4	3.2	A70 (84)	400, 500, 600
A55- 400, A55- 500, A55- 600,	3.2	6.4	3.2	A55 (84)	400, 500, 600

Tabla 1. Porcentajes molares para cada muestra.

Los precursores de PQDs fueron pesados de acuerdo a la razón Cs_2CO_3 /PbBr₂ /NaBr/(Al₂O₃-B₂O₃) = 1:2:2:20. Subsecuentemente se mezclaron con las diferentes matrices por 5 minutos hasta obtener una mezcla homogénea, como se detalla en la Tabla 1. La síntesis se llevó a cabo una vez alcanzadas las diferentes temperaturas de 400, 500 y 600 °C en un horno marca *MTI modelo KL-1200X-J* durante dos horas. Las muestras se mantuvieron a la temperatura indicada durante todo el proceso. Al finalizar el proceso, se retiraron del horno para que se enfriarán, hasta temperatura ambiente.

3.3. Caracterización de las muestras

Los QDs sintetizados se caracterizaron mediante diversas técnicas:

- Microscopía electrónica de barrido (SEM): Se empleó para determinar el tamaño, la morfología y la composición elemental de las partículas, garantizando la homogeneización de los precursores en la formación de los QDs.
- Difracción de rayos X (DRX): Esta técnica permitió conocer la estructura cristalina de las muestras.
- Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL): Se empleó para caracterizar las propiedades ópticas. Comparando las emisiones de las muestras, identificando la que presenta la emisión más eficiente. Se determinó el rango de excitación, el tiempo de decaimiento de la emisión y el rendimiento cuántico de fluorescencia (QY).

3.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM):

Se analizaron las muestras tanto de las matrices de aluminio y la mezcla de aluminio con boro como de las muestras A100-600, A85-500, A70-600, A55-500 utilizando el microscopio electrónico de barrido (SEM) JSM-7800F de la marca JEOL. Debido a que las muestras se encuentran en polvo, fue necesario depositarlas sobre un portamuestras y cubrirlas con una capa de carbono para convertirlas en conductoras, ya que de otra manera no podrían ser analizadas con el SEM. El análisis de las muestras fue realizado a diferentes amplificaciones x5000, x10000, x50000, x100000, x200000. Todas medidas con una distancia de trabajo de 3 mm, una energía de haz de 1 kV.

3.3.2. Difracción de rayos X (DRX):

La estructura cristalina de las muestras A100-600, A85-500, A70-600, A55-500 se analizaron mediante un difractómetro de rayos X *modelo D2 segunda generación de Phaser Bunker*. Los difractogramas se obtuvieron variando los valores angulares en un rango de 15° a 75°, con pasos de 0.02° y un tiempo de integración de 0.8 segundos por paso.

3.3.3. Espectroscopia de emisión

La fluorescencia de todas las muestras realizadas (12 muestras) se midió utilizando un fluorómetro equipado con dos monocromadores: un *SpectraPro 2300i* para la lectura, provisto de tres rejillas de difracción y acoplado a un tubo fotomultiplicador *Hamamatsu R955* para detectar la luz emitida, y un *Acton SpectraPro 2150i* para la excitación, que selecciona la longitud de onda de excitación dado por la lámpara de xenón.

El espectro de excitación (para las 12 muestras) fue obtenido, de manera individual, de 250 nm hasta 495 nm, fijando la longitud de onda de emisión en 511 nm con intervalos de 1 nm. El espectro de emisión se realizó de 450 nm hasta 550 nm excitando en la longitud de onda de 385 nm. Ambos espectros se hicieron con 600 V de voltaje de alimentación del tubo fotomultiplicador, con un tiempo de integración de 1s.

Los tiempos de decaimiento de los QDs fueron medidas utilizando un diodo láser pulsado de picosegundos centrado en 406 nm marca *Horiba scientific (DD-405L)* como fuente de excitación, y detectada por el monocromador *SpectraPro 2300i* y posteriormente incidiendo en el fotomultiplicador para ser registrada en un oscilador *Teledyne LeCroy HDO4054*. El tiempo de respuesta en conjunto de los tres equipos es de 5 ns. Los datos obtenidos en el osciloscopio fueron procesados y ajustados a dos exponenciales decayentes para tener el valor del tiempo de decaimiento (τ).

El QY de las muestras se determinó utilizando una esfera integradora modelo *SC-30* y un *espectrofluorímetro FS5 de Edinburgh Instruments*. Para medir polvos, el haz de excitación se dirige hacia abajo (Fig. 6). Para ello se proporcionó un espejo en un soporte recubierto de $BaSO_4$ (referencia). El soporte del espejo y las bandejas de polvo están montados en un pedestal de acero inoxidable. El accesorio de polvo contiene dos posiciones de bandeja de muestra, una para iluminación directa directamente debajo del espejo la cual, fue la utilizada en este trabajo y la otra para iluminación indirecta detrás del espejo.



Figura 6. Ejemplo para la medición de polvos en iluminación directa [53].

El cálculo numérico del QY para cada muestra se llevó a cabo mediante el método absoluto de fluorescencia. Para ello, se utilizaron los datos obtenidos del método directo (Fig. 6), en el que se determinaron las áreas bajo la curva de los espectros de emisión de la luz esparcida usando un blanco como referencia (EA), emisión de la muestra (EB), la excitación de la luz esparcida usando un blanco como referencia (SA) y la excitación de la muestra (SB) empleando la siguiente ecuación (ecuación 3):

Ecuación 3.
$$QY = \frac{E_B - E_A}{S_A - S_B}$$
 [53]

3.3.4. Fabricación de QD-LEDs y caracterización del prototipo

Los PQDs de CsPbBr₃ han adquirido gran interés en el campo de la optoelectrónica debido a su prometedora electroluminiscencia. En este trabajo, se evaluó la eficacia luminosa de estos materiales con el flujo luminoso y potencia. Para ello, se encapsularon los polvos de CsPbBr₃ en una matriz de polidimetilsiloxano, un material inerte y transparente que permite la emisión de luz (Fig 7).



Figura 7. Esquema del acomodo realizado para el prototipo de QD-LEDs

Las muestras se obtuvieron con un diámetro de 8.5 mm y un grosor variable entre 0.48mm a 1.65 mm debido a las limitaciones de la técnica utilizada. Se realizaron una muestra de A85-500 y A70-600 con un peso de 0.007g.

Por otro lado, a fin de evaluar el efecto de la concentración de la muestra A70-600, se prepararon 4 muestras con proporciones 60:40, 70:30, 50:50 y : en wt% de A70-600:polidimetilsiloxano. Estas fueron sometidas a un tratamiento térmico de 50°C por 72 horas, esto con el fin de eliminar burbujas internas y lograr el secado de la muestra. Una vez concluido el secado, las muestras fueron desmontadas y usadas para medir su eficacia luminosa.

Dichas muestras se analizaron en una esfera integradora Labsphere Co. de 1 metro de diámetro para conocer las propiedades fotométricas. La eficacia luminosa (LE) fue calculada utilizando el flujo luminoso y la potencia eléctrica expresados por la ecuación 4.

Ecuación 4.
$$LE = \frac{Flujo luminoso}{Potencia eléctrica} = \frac{Flujo luminoso}{(Corriente eléctrica)(Tensión eléctrica)}$$

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para obtener una visión más clara de la disposición de los puntos cuánticos en la matriz.

Las muestras se observaron con diferentes amplificaciones (x10 000, x50 000, x100 000 y x200 000) para obtener una visión más amplia de la matriz y la distribución de los puntos cuánticos, al igual que conocer la morfología de la muestra en conjunto. También se realizó un mapeo elemental, donde se observó que al aumentar la concentración de boro, las partículas tienden a disminuir su tamaño de las muestra global. Teóricamente, esto podría explicarse por la tendencia del boro a ocupar los huecos en la matriz (Al₂O₃), dando la falsa impresión de que las partículas de la matriz son más pequeñas que el resto de la muestra. Sin embargo, este no es el caso, ya que el boro no genera huecos ni intersticios, solo ocupa los espacios dados por el óxido de aluminio. A100-600 (Fig. 8), A85-500 (Fig. 9), A70-600 (Fig. 10) y A55-500 (Fig. 11).

El análisis comenzó con la observación de la muestra A70-600 (Fig. 8), también muestra un mapeo elemental que revela la distribución uniforme de aluminio y oxígeno, consistente con la composición de Al₂O₃. Muestra A100-600: mostrada en la figura 8.



Figura 8. Muestra A100-600 vista a diferentes amplificaciones y el mapeo elemental obtenidas con un microscopio electrónico de barrido

En las muestras A85-500, A70-600, A55-500, se hizo el mapeo elemental del boro, sin embargo, el boro es un elemento químico de bajo número atómico (Z=5), lo que significa que posee un núcleo pequeño y pocos electrones. Esta característica dificulta significativamente su observación mediante SEM [47]. Es por ello que la imagen de la muestra carece de la nitidez.

Muestra A85-500: mostrada en la Fig. 9.



Figura 9. Muestra A85-500 vista a diferentes amplificaciones y el mapeo elemental obtenidas

con un microscopio electrónico de barrido

Muestra A70-600: mostrado en la Fig. 10.



Figura 10. Muestra A70-600 vista a diferentes amplificaciones y el mapeo elemental obtenidas

con un microscopio electrónico de barrido

Muestra A55-500: mostrado en la Fig. 11



Figura 11. Muestra A55-500 vista a diferentes amplificaciones y el mapeo elemental de la muestra de la matriz aluminio, boro y CsPbBr₃ obtenidas con un microscopio electrónico de barrido.

4.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La identificación de la fase de las muestras A100-600, A85-500, A70-600, A55-500, (Fig. 12) fueron realizadas con el programa de *match!* utilizando la base de datos PDF-RELEASE 2004.



Figura 12. Difractograma de la muestras A100-600, A85-500, A70-600, A55-500, obtenidos los datos con la técnica de difracción de rayos x para polvos.

En la Figura 12 se muestra la influencia de la concentración del fundente (B_2O_3) sobre el 37

patrón de difracción de rayos X (DRX) de las muestras sinterizadas por reacción de estado sólido. Los picos de difracción indexados están asociados a una combinación de dos fases cristalinas expresados por la fases cúbicas de la de los puntos cuánticos tipo perovskitas de CsPbBr₃ y la matriz de Al₂O₃ en su forma cúbica. Este último se encuentra presente en todas las muestras sin la aparición de picos de difracción adicionales.

El análisis de difracción de rayos X (DRX) revela una fase amorfa envolvente asociado al B_2O_3 , además de un ensanchamiento significativo en los picos de difracción de los puntos cuánticos, lo que dificulta la identificación precisa de las fases cristalinas presentes en las muestras. No obstante, un análisis detallado muestra que los picos de difracción se observan más pronunciados e intensos con el incremento de la concentración del B_2O_3 . La muestra A100-600 presenta los picos característicos de la fase cúbica del CsPbBr₃. Sin embargo, la introducción del B_2O_3 mejora sustancialmente los picos del CsPbBr₃, siendo este hecho una evidencia clara de la optimización de la cristalinidad por la adición de un fundente. Ejemplo de ello es la aparición del pico en 2theta=30° para la muestra A55-600 y un notable mejoría en los desdoblamientos 2theta=33 y 34°. Además de la fase cúbica, la introducción del boro promueve la aparición de uno de los picos centrados en 2 theta=12.5°, siendo este asociado a la fase CsPb₂Br₅.

La mejora de la cristalinidad está asociado al método de sinterizado empleado conocido como método del fundente (flux method). En dicho método el fundente ejerce la función de un solvente y es utilizado para disolver un soluto en una solución. En el presente estudio, el óxido de boro es introducido como fundente mejorando la difusión de los precursores de puntos cuánticos, promoviendo la disminución del punto de fusión y la precipitación de los nanocristales de CsPbBr₃. En el caso del H₂BO₃, se conoce que la temperatura de descomposición es de 150 °C para obtener B₂O₃, mientras que el B₂O₃ presenta una temperatura de fusión de 450 °C y punto de ebullición de 1860 °C. Esta brecha tan amplia entre la fusión y ebullición cumple con una de las principales características que lo hacen ideal como fundente. Es relevante puntualizar que el B₂O₃ no reacciona con el contenedor, ni con los precursores de la matriz, sin embargo impulsa las propiedades fotoluminiscentes de los puntos cuánticos. Asimismo, los precursores de los puntos cuánticos con principal énfasis en el PbBr₂ (370 °C) presentan bajas temperaturas de fundido, con el cual hace posible realizar la función de un fundente que no solo actúa como un solvente sino también como reactante con la subsecuente generación del producto final CsPbBr₃. En la literatura este tipo de fundente es llamado fundente reactivo y la selección adecuada del fundente proporciona resultados extraordinarios. Este ensanchamiento está asociado al pequeño tamaño de los nanocristales, una característica común en este tipo de materiales. Las observaciones son consistentes con la presencia de la fase cristalina cúbica. Dicha fase ya ha sido reportada en coloide y en sólido [31].

4.3.Espectroscopia de emisión

4.3.1. Excitación

Los espectros de excitación fueron obtenidos fijando la longitud de onda de emisión en 511 nm, estos se muestran en la Fig. 13, en donde para cada concentración de óxido de aluminio (A100, A85, A70, A55), se muestran tres espectros correspondientes a las temperaturas de

reacción (400, 500 y 600°C). Para los cuatro conjuntos de muestra en polvo, mostraron un aumento de intensidad en su emisión, al incrementar la temperatura, siendo la máxima obtenida la que se fabricó a 600°C para la concentración A70. Además, presentan la factibilidad de un amplio espectro de excitación que abarca desde 270 nm hasta 500 nm, lo que los hacen potencialmente aplicable a la iluminación de estado sólido. Los picos máximos de excitación se encuentran centrados en 390 nm y a 470 nm, que corresponde al rango de excitación del ultravioleta y parte del espectro visible, específicamente en el rango característico del color azul respectivamente. Está región es relevante, pues comercialmente los LEDs son más eficientes en dicha región, permitiendo una excitación eficiente, lo cual se traduciría en una mayor producción de fotones con un menor coste energético.

Nótese que la razón de intensidad entre región UV y azul del espectro de excitación es modificado con la concentración de B_2O_3 . Para las muestras A100 ambas regiones presentan el mismo nivel de intensidad. Sin embargo, para las muestras A85 y A70 la región azul se vuelve más significativa y finalmente disminuye para las muestras A55. Este fenómeno no es claro y no será cubierto en este documento. Sin embargo más experimentos necesitan desarrollarse a fin de dilucidar dicho fenómeno. Desde la perspectiva de la iluminación de estado sólido, el corrimiento de la longitud de onda de excitación hacia la región roja promueve algunas propiedades favorables, tales como la eficiencia de conversión, baja dispersión y el incremento de la potencias ópticas. Asimismo, los espectros se sobreponen con los picos máximos de los chips semiconductores comerciales centrados en 405 y 455 nm promoviendo una excitación eficiente. También se puede observar como en las muestras con la etiqueta A55 presentan una disminución significativa en su intensidad de excitación en el rango de 420 nm a 490 nm.



Figura 13. Resultados de excitación de todas las muestras divididas según su porcentaje molar de B_2O_3

4.3.2. Emisión

La Fig. 14 muestra los espectros de emisión de los nanocristales tipo perovskitas en función de la temperatura de sinterizado y concentración de B_2O_3 . Los espectros fueron medidos

con una excitación de 385 nm, presentando todos un máximo entre 506 y 514 nm, correspondientes al rango del color verde (Fig. 14).



Figura 14. Resultados de emisión de todas las muestras divididas según su porcentaje

molar de B₂O₃

La figura 14 muestra los espectros de emisión para las muestras sintetizadas. Para obtenerlos, las muestras fueron colocadas en capilares, cuidando que fuese la misma masa y a su vez, se fijaron las condiciones de medición con la finalidad de poder realizar una comparativa

entre las emisión de las muestras. En la tabla 2 se muestran los valores de longitud de onda máxima y de ancho de banda medio (FWHM).

Muestra	Longitud de onda de máxima	FWHM	
A100-400	511 nm	28.13 nm	
A100-500	510 nm	30.42 nm	
A100-600	514 nm	26.63 nm	
A85-400	509 nm	29.48 nm	
A85-500	511 nm	30.76 nm	
A85-600	506 nm	36.14 nm	
A70-400	510 nm	27.67 nm	
A70-500	511 nm	29.91 nm	
A70-600	511 nm	29.48 nm	
A55-400	510 nm	29.76 nm	
A55-500	512 nm	29.94 nm	
A55-600	510 nm	36.28 nm	

Tabla 2. Resultados numéricos de las emisiones centrales de cada muestra así como su ancho de banda medio

La Tab. 2 resume el pico máximo de emisión y los anchos de banda medio para las muestras de PQDs con diferentes matrices. Los datos presentados indican que el promedio del ancho de banda medio de emisión para las muestras A100 es de 28.393 nm, con un error estándar de 1.9086 nm. Las muestras A85 presentan un promedio del ancho de banda medio de emisión de 32.126 nm y un error estándar de 3.534 nm. Las muestras A70 y A55 tienen promedios de

pico máximo de emisión de 29.02 nm y 31.998 nm, respectivamente, con errores estándar de 1.188 nm y 3.712 nm, respectivamente.

La Fig. 15 proporciona una comparación de los espectros de emisión más intensos por concentración de aluminio. Mostrando que la muestra que mantiene una emisión más intensa es la muestra A70-600, posteriormente la muestra A85-500, después la muestra A100-600 y por último pero no de manera significativa entre ellas la diferencia la muestra A55-500.



Figura 15. Comparación de las muestras que presentan mayor intensidad de emisión de cada matriz

4.3.3. Tiempo de decaimiento de fluorescencia

Los tiempos de decaimiento de fluorescencia medidos para las 12 muestras analizadas en función del tiempo de sinterizado y concentración del fundente son presentados en la Fig. 16.



Figura 16. Gráficas mostrando los tiempos de decaimiento de las 12 muestras realizadas.

Las curvas de decaimiento fueron ajustadas a un exponencial doble (Ec. 5)

Ecuación 5.
$$I_t = I_0 + A_1 e^{(-\frac{t}{\tau_1})} + A_2 e^{(-\frac{t}{\tau_2})}.$$

Donde I_t y I₀ representan las intensidades de luminiscencia en el tiempo t y 0 respectivamente. A₁ y A₂ son constante de ajuste y τ_1 y τ_2 son atribuidos las componentes rápida y lenta del tiempo de decaimiento exponencial. En consecuencia el tiempo de decaimiento medio de los puntos cuánticos de perovskita es calculado por la ecuación 6.

Ecuación 6.
$$\tau_{avg} = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2)$$

En la Figura 16 se puede observar que el tiempo de decaimiento medio disminuye ligeramente para A85, A70 y A55 cuando la temperatura de sinterizado es incrementada de 400 a 600 °C. Sin embargo, para A100 la tendencia es opuesta, mostrando un incremento sustancial del tiempo de vida medio de 15.52 ns a 30.23 ns. No obstante, la concentración del fundente también modifica el tiempo de vida medio incrementando con la concentración de B_2O_3 . Desde esta perspectiva ambos parámetros deben optimizarse a fin de reducir los procesos no radiativos debido a la formación de aglomeraciones. La Tab. 3 muestra de manera numérica los valores obtenidos en nanosegundos (ns).

Los tiempos de vida de las muestras nos indican que la vida útil intrínseca del excitón y su recombinación depende principalmente de la fuerza de interacción entre el electrón y el hueco en el excitón. Es mejorada la pasivación superficial un factor crucial para obtener materiales luminiscentes de alta eficiencia y suprimir la formación de defectos y trampas superficiales [54].

Capítulo 4. Resultados y discusión

Muestra	A ₁	$ au_1$	A ₂	$ au_2$	Tiempo de vida de decaimiento
A100-400	2.38 E-03	1.32 E-09	3.75 E-04	2.11 E-08	15.52 ns
A100-500	6.98 E-04	8.82 E-09	3.20 E-04	3.85 E-08	28.64 ns
A100-600	1.07 E-03	9.4 E-09	4.68 E-04	4.11 E-08	30.23 ns
A85-400	1.910 E-03	1.055 E+01	7.2952 E-04	4.2510 E+01	38.19 ns
A85-500	5.87 E-03	1.11 E -0 8	1.19 E-03	5.11 E-08	32.40 ns
A85-600	6.42 E-03	1.16 E-08	9.98 E-04	4.66 E-08	25.08 ns
A70-400	1.25 E-03	1.18 E-08	2.91 E-04	6.54 E-08	41.96 ns
A70-500	1.50 E-03	1.08 E-08	5.42 E-04	5.25 E-08	37.39 ns
A70-600	5.05 E-03	1.09 E-08	1.39 E-08	4.87 E-08	31.75 ns
A55-400	1.53 E-03	9.87 E-09	6.54 E-04	4.83 E-08	35.9 ns
A55-500	1.20 E-03	1.08 E-08	4.03 E-04	4.80 E-08	33.06 ns
A55-600	1.09 E-03	1.04 E-08	3.34 E-04	5.23 E-08	35.78 ns

Tabla 3. Resultados numéricos de los tiempos de decaimiento de las 12 muestras realizadas.

4.3.4. Rendimiento cuántico

Debido a que la detección de la luminiscencia y la excitación son parámetros relativos, los cuales pueden tener variaciones entre muestra y muestra impidiendo así una comparación directa. Se realizaron las mediciones del rendimiento cuántico. Para ello fueron medidas las 4 muestras con mayor intensidad de emisión correspondientes a cada matriz utilizada las cuales resultaron ser las muestras A100-600, A85-500, A70-600, A55-500 mostradas en la figura 17,



las mediciones se hicieron con 405 nm como fuente de excitación.

Figura 17. Rendimientos cuánticos de las muestras A100-600, A85-500, A70-600, A55-500.

La Tabla 4 resume los resultados obtenidos al integrar las áreas bajo las curvas de los espectros de las muestras, normalizadas respecto a una referencia dada por el equipo. Estos valores integrados son fundamentales para aplicar la ecuación 3, para calcular los valores de la excitación y la emisión para la muestra y la referencia. A través de este análisis, se pudo conocer el rendimiento cuántico de las muestras.

El análisis conjunto de los resultados de tiempo de decaimiento y rendimiento cuántico

nos permite evaluar la pasivación superficial. Corroboramos que un tiempo de vida más lento y un mayor rendimiento cuántico de fotoluminiscencia, se obtiene un material luminiscente eficiente, aunque esto no es una regla, la explicación podría ser que se maximiza la probabilidad de decaimientos radiativos sobre los no radiativos [55].

Muestra	Excitación referencia (Sa)	Excitación directa (Sb)	Emisión referencia (Sa)	Emisión directa (Sb)	QY
A100-600	1011611.5	373078.5	21322.5	382648.5	56.58%
A85-500	1011611.5	138622.5	21322.5	730670.5	81.26%
A70-600	1011611.5	138031	21322.5	872653.5	97.75%
A55-500	1011611.5	168404.5	21322.5	225130	24.27%

Tabla 4. Datos de las áreas bajo la curva de los espectros de emisión y excitación.

En el caso de las 4 muestras analizadas con mayor intensidad de emisión de fotoluminiscencia A100-600, A85-500, A70-600, A55-500, presentaron un rendimiento cuántico de 56.58%, 81.26%, 97.75% y 24.17%, respectivamente.

4.4 Prototipo de LED

El prototipo QD-LED se fabricó con las muestras A85-500 y A70-600, seleccionadas por su alto desempeño cuántico (Tab 5). La Fig. 18 muestra los espectros de electroluminiscencia de los PQDs de CsPbBr₃ excitados por un LED UV (405 nm) y alimentados con una corriente de 20 mA. Los datos numéricos complementarios se presentan en la Tabla 5. La Fig. 18 evidencia la relación directa entre el desempeño cuántico y las propiedades fotométricas: mayor desempeño cuántico implica mayor intensidad de emisión y menor necesidad de potencia de excitación. Estos resultados sugieren una tendencia a explorar en futuros diseños.



Figura 18. Espectros de electroluminiscencia de las dos muestras representativas.

Muestra	Flujo luminoso (lm)	Potencia eléctrica (W)	Eficacia luminosa (lm/W)	CCT (°K)
A85-500	2.26982	0.06012	37.7548	9640
A70-600	2.67968	0.06014	44.5573	9678

Tabla 5. Resultados arrojados por el equipo y cálculos de la eficacia luminosa.

La máxima eficacia luminosa obtenida fue de 44.55 lm/W el cual corresponde a la muestra A70-600, como se muestra en la Fig. 18. Este resultado es extraordinario desde el punto de vista de iluminación estado sólido ya que su excitación principal se encuentra en la región de UV cercano donde la excitación no contribuye a las propiedades fotométricas ni a la eficacia luminosa, debido a la baja sensibilidad del ojo en esta región. Concluyendo así, que la eficiencia

de conversión del dispositivo QD-LED está totalmente ligada a la luminiscencia del material. En contraparte la mayoría de los trabajos reportados utilizan el LED de GaN como excitación principal con el pico de emisión centrado en 455 nm. En esta configuración el LED azul por sí mismo contribuye a las propiedades fotométricas y una eficacia luminosa cercana a 18 lm/W. De hecho algunos trabajos han reportado un incremento muy bajo de solo 2 lm/W [56] en casos extremos. En esta aproximación la eficacia se basa en fósforos comerciales, siendo estos últimos los que mayormente contribuyen en los valores de la eficacia [57].

En la Fig. 19 se observa como la variación en masa en la fabricación de los prototipos afecta la eficacia luminosa. Esta variación puede estar asociada al esparcimiento generado por las burbujas del silicón durante el proceso de secado. Adicionalmente la falta de una distribución homogénea del material genera aglomeraciones en ciertas secciones dando como resultado una disminución de la eficacia luminosa, La Tab. 6 muestra los valores de manera cuantitativa en función de la variación de la cantidad de material. Este resultado es similar a los valores obtenidos por otros autores [58] y muy superiores que los reportados en matrices vítreas [59].

Este trabajo muestra un enorme potencial en el desarrollo de dispositivos de estado sólido, ya que una falta un estudio óptimo y sistemático del proceso de ingeniería para curado y distribución homogénea del material. Además encontrar un sustrato adecuado que minimice la absorción en la región ultravioleta.



Figura 19. Espectros de electroluminiscencia de la muestra A70-600, con diferentes masas

Masas de A70-600	Flujo luminoso (lm)	Potencia eléctrica (W)	Eficacia luminosa (lm/W)	CCT (°K)
0.004g	1.19855	0.06032	19.8698	20000
0.005g	1.67613	0.0603	27.7873	20000
0.007g	2.67968	0.06014	44.5573	20000
0.012g	1.795485	0.06024	29.8055	10306

Tabla 6. Resultados de las muestra A70-600 con variación en masa

Por último se muestra en la Fig. 20 el prototipo QD-LED fuera del disipador y en la Fig. 21 el QD-LED en el disipador



Figura 20. Prototipo de QD-LED con el disipador, vista en diferentes ángulos.



Figura 21. Prototipo de QD-LED con el disipador.

5. CONCLUSIÓN

El presente estudio se ha centrado en analizar el impacto de la composición de la matriz (aluminio y boro) y las condiciones de síntesis en las propiedades ópticas de los puntos cuánticos de perovskita. A través de la caracterización de los espectros de emisión, los tiempos de decaimiento de fluorescencia y el rendimiento cuántico (QY), se ha obtenido una comprensión más profunda de los factores que influyen en la eficiencia lumínica de estos materiales.

Los resultados obtenidos demuestran que la pasivación superficial juega un papel fundamental en la determinación de las propiedades ópticas de los puntos cuánticos de perovskita. Una pasivación efectiva reduce los procesos de recombinación no radiativa, lo que se traduce en tiempos de decaimiento más largos y un mayor QY. La correlación entre el tiempo de decaimiento y el QY sugiere que una pasivación superficial adecuada mejora la calidad de los emisores y, por lo tanto, su potencial para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

El análisis de los espectros de emisión ha revelado que la composición de la matriz, en particular la concentración de B_2O_3 , influye en la posición y el ancho de banda de la emisión. Además, se ha observado que la temperatura de sinterizado afecta tanto a la intensidad de emisión como al ancho de banda. Estos resultados indican que la optimización de la composición y las condiciones de síntesis es crucial para obtener materiales con propiedades ópticas específicas. Si bien el B_2O_3 mejora las propiedades de la matriz, su aumento por encima del 30% mol en la composición resulta en una disminución de la emisión de los PQDs. Esto sugiere que al elevar la concentración de óxido de boro en la matriz para los PQDs, la intensidad de emisión disminuye, lo cual, puede deberse a cambios estructurales del material.

Es por ello que la muestra A70-600 se ha destacado por su mayor QY, alcanzando un valor del 97.45%. Esta muestra, con una concentración de B_2O_3 del 30 %mol y una temperatura de sinterizado de 600 °C por 2 horas, muestra una combinación óptima de pasivación superficial y propiedades de emisión. Los resultados obtenidos en este estudio tienen importantes implicaciones para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos basados en puntos cuánticos de perovskita. Estos materiales ofrecen una amplia gama de posibilidades gracias a su alta eficiencia lumínica, su capacidad para emitir en diferentes regiones del espectro visible y su facilidad de síntesis. Sin embargo, aún existen desafíos que deben abordarse, como la mejora de la estabilidad a largo plazo bajo condiciones extremas de oxidación.

Esta investigación propone una novedosa metodología de síntesis de un solo paso, que permite obtener PQDs con características definidas sin la necesidad de condiciones de reacción rigurosas. Este método de síntesis es efectiva, sencilla y escalable para la obtención de PQD en estado sólido, con un tamaño y una forma definidas, sin necesidad de tratamientos adicionales o solventes. Si bien, no se realizaron estudios detallados de estabilidad de las muestras A100-600, A85-500, A70-600, A55-500 ante condiciones extremas de corrosión, todas las muestras fueron sintetizadas sin atmósfera controlada, mostrando una prometedora estabilidad inicial en

condiciones ambientales, lo que abre nuevas posibilidades para su aplicación en diversos campos.

Los PQDs obtenidos muestran un gran potencial para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, como LEDs. Sin embargo, sus propiedades únicas los hacen candidatos prometedores para otras áreas, como las celdas solares, donde podrían mejorar la eficiencia de conversión de energía.

REFERENCIAS

[1] Ashok K. Adya, Elisabetta Canetta, *Chapter 14 - Nanotechnology and Its Applications to Animal Biotechnology*. p. 247-263. Academic Press. 2014.

[2] Ingrid Jazmín Chávez Serrano. Tesis: *Síntesis y caracterización de puntos cuánticos de perovskita CsPbBr₃ puro y dopado con EuCl₃*. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. 2022.

[3] Mahmoud Nasrollahzadeh, S. Mohammad Sajadi, Mohaddeseh Sajjadi, Zahra Issaabadi, *Chapter 1 - An Introduction to Nanotechnology, Interface Science and Technology*, vol. 28, p. 1-27. Elsevier. 2019.

[4] Muhammad Sajid, y col. *nanomaterials: types, properties, recent advances, and toxicity concerns.* vol. 25, Current Opinion in Environmental Science & Health. 2022.

[5] Schodek Daniel L., Ferreira Paulo, Ashby Michael F. *Nanomaterials Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers and Architects*. 1° Edition. **Elsevier.** 2009.

[6] T. Chakraborty. *Quantum Dots A Survey of the Properties of Artificial Atoms*. 1st Edition.Elsevier Science. 1999.

[7] Song, J., Li, J., Li, X., Xu, L., Dong, Y., & Zeng, H. *Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX3).* vol. 44, n.44, p.7162–7167 Advanced Materials. 2015.

[8] Jong-Min Lee, Jin Woo Choi, Il Jeon. *High quantum efficiency and stability of biohybrid quantum dots nanojunctions in bacteriophage-constructed perovskite*. vol. 13, p. 100099.
 Materials Today Nano. 2021

[9] Pham QP, Sharma U, Mikos AG. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: A review. vol. 12, p. 1197-211. Tissue Eng. 2006

[10] Koole R y col. Size effects on semiconductor nanoparticles. Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience. 2014

[11] Onyia A, Ikeri H and Nwobodo. *Theoretical study of the quantum confinement effects on quantum dots using particle in a box model*.14 49–54. *Journal of Ovonic Research*.2014

[12] Coe-Sullivan, S. Quantum dot developments. vol. 3, p. 315–316. Nature Photon. 2009.

[13] XIA, Mengling y COL. Semiconductor Quantum Dots-Embedded Inorganic Glasses: Fabrication, Luminescent Properties, and Potential Applications. vol. 7, n. 21, p. 1900851.

Advanced Optical Materials. 2019.

[14] Jiang Wu, Haowen Bai, Wenjie Qu, Guanying Cao, Yanjie Zhang, Jingjie Yu. *Preparation of Eu³⁺-doped CsPbBr₃ quantum-dot microcrystals and their luminescence properties*. vol. 97, p. 109454. Optical Materials. 2019.

[15] Mei, A., Li, X., Liu, y col. *A hole-conductor–free fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability*. vol. 345, n. 6194, p. 295-298. Science. 2014.

[16] Green, Martin A., Anita Ho-Baillie, and Henry J. Snaith. *The emergence of perovskite solar cells*. vol. 8, p. 506-514. **Nature Photonics** 2014.

[17] McGehee M.D. *Perovskite Solar Cells Continuing to solar*. vol. 13, n. 9, p. 845-846. Nature Materials. 2014.

[18] Huang-Yu Lin, Chin-Wei Sher, y col. Optical cross-talk reduction in a quantum-dot-based full-color micro-light-emitting-diode display by a lithographic-fabricated photoresist mold. vol. 5, p 411-416. Photon Res. 2017

[19] Sedat Nizamoglu, Hilmi Volkan Demir y col. *Hybrid white light sources based on layer-by-layer assembly of nanocrystals on near-UV emitting diodes*. Vol 18. Nanotechnology. 2007.

[20] Binchao Sun, Xunjun He, Jiuxing Jiang, Yongtao Yao, Guangjun Lu, *Recent progresses in terahertz modulators based on metal halide perovskites*, **Optics & Laser Technology**, Volume 171, 110342. 2024.

[21] Jifan Zou ; Mengkai Li; Xiaoyu Zhang ; Weitao Zheng. *Perovskite quantum dots: Synthesis, applications, prospects, and challenges.* 132, 220901. J. Appl. Phys. 2022

[22] Chih-Hao Lin, Akta Verma. *Hybrid-type white LEDs based on inorganic halide perovskite QDs: candidates for wide color gamut display backlights*, vol.7, p. 579-585. **Photon Res**. 2019

[23] Shivam Awasthi y col. *Template-free self-assembly of mesoporous ZnO nanocluster/ polymethyl methacrylate based anisotropic nanocomposite thin films with enhanced interfacial interactions and tuneable optical properties.* 56 114001. J. Phys. D: Appl. Phys. 2023.

[24] Mao, D., Chen, L., Sun, Z. et al. Observation of transition from superfluorescence to polariton condensation in CsPbBr₃ quantum dots film. Light Sci Appl. 13, 34. 2024.

[25] Zhongjie Cui, y col. *Efficient and environmentally friendly white light-emitting diodes with InP-based quantum dots embedded in mesoporous silica*. Vol. 200. Journal of Materials. Science & Technology. 2024

[26] Xiaoling Zeng, Dandan Sun, Ying Yu, Chang hui Miao, Yanhua Fu, Lixin Yu, ZBS glass synthesized containing both $Eu^{3+}-Eu^{2+}$ CsPbBr₃ quantum dots with multi-color luminescence for white LEDs. Ceramics International. 2024.

[27] Orhan Kıbrıslı, Erdinç Erol, Ali Erçin Ersundu y col. *Robust CsPbBr₃ and CdSe/Dy³⁺CdSe* 59 quantum dot doped glass nanocomposite hybrid coupling as color converter for solid-state lighting applications. Chemical Engineering Journal. Vol 420. Part 3. 2021.

[28] Shin-ichi Yamashita, Morihiko Hamada, Prof. Shunsuke Nakanishi, Hironobu Saito, Prof. Yoshio Nosaka, Dr. Shin-ichi Wakida, Dr. Vasudevanpillai Biju. *Auger Ionization Beats Photo-Oxidation of Semiconductor Quantum Dots: Extended Stability of Single-Molecule Photoluminescence*. Vol 54, 13. **Angewandte communications.** 2015

[29] Yang Li, Liubing Dong, Nan Chen, Ziquan Guo, Ying Lv, Jianghui Zheng, and Chao Chen. Room-Temperature Synthesis of Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride Nanosheet-Stabilized CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots. 11 (8), 8242-8249. ACS Applied

Materials & Interfaces. 2019

[30] Xiao Luo, Siyu He, Desui Chen, Guolong Sun, Jiejun Zeng, Xitong Zhu, Wangxiao Jin, Xiuyuan Lu, Yanlei Hao, and Yizheng Jin. *Shelf-Stable Green and Blue Quantum Dot Light-Emitting Diodes with High Efficiencies*. 15 (26), 6722-6727. **The Journal of Physical**

Chemistry Letters. 2024

[31] Belay Brehane Tesfamariam, Jing Wang, Chao Liu, Jong Heo. *Enhancement of PbSe QDs* formation with B_2O_3 content in borosilicate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids. Vol 480. Pag 107-110. 2018.

[32] Jianming Liu, Shengnan Liu, Ya Chen, Qiliang Zhao, Yajuan Zhao, Weidong Xiang, Xiaojuan Liang, Baodong Ren. Sm3+-doped CsPbBr₃ NCs glass: A luminescent material for potential use in lighting engineering. Vol 45. Pag 22688-22693. Ceramics International. 2019.
[33] Bawoke Mekuye, Birhanu Abera. Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. 4, 486. Nano Select. 2023

[34] JOHN WILEY & SONS, INC. Nanophotonics By Paras N. Prasad. 127 (40), 14118-14119.Journal of the American Chemical Society. 2005.

[35] Dinesh C. Agrawal. Introduction to nanoscience and nanomaterials. pag. 572. WorldScientific. 2013

[36] Dey, A., Ye, J., De, A y col. review: State of the Art and Prospects for Halide Perovskite Nanocrystals. 15(7). ACS Nano. 2021

[37] Ren, X.; Zhang, X.; Xie, H.; Cai, J.; Wang, C.; Chen, E.; Xu, S.; Ye, Y.; Sun, J.; Yan, Q.; et al. *Perovskite Quantum Dots for Emerging Displays: Recent Progress and Perspectives.* 12, 2243. *Nanomaterials.* 2022

[38] L. Xu, S. Yuan, H. Zeng, J. Song. A comprehensive review of doping in perovskite nanocrystals/quantum dots: evolution of structure, electronics, optics, and light-emitting diodes.

Materials Today Nano. Vol 6, 100036. 2019.

[39] Ching Liu, Wen-Tse Huang, Ru-Shi Liu. Stable glass-protected CsPbX3 (X = Cl, Br, and I) perovskite quantum dots and their applications in backlight LED. Progress in Materials Science. Vol. 143, 101243. 2024.

[40] Kushagra Agarwal, Himanshu Rai and Sandip Mondal. *Quantum dots: an overview of synthesis, properties, and applications.* Volume 10, Number 6. Materials Research Express. 2023.

[41] Gazis, T. A.; Cartildge, A. J.; Matthews, P. D. Colloidal III-V quantum dots: a synthetic perspective. J. Mater. Chem. C 2023, 11, 3926–3935

[42] Renjing Chen, Zhibin Wang, Qian Teng, Chenhao Li, Jinsui Li, Lingwei Zeng, Ruidan 61 Zhang, Feng Huang, Lei Lei, Fanglong Yuan, Daqin Chen. *Binary Host-induced Exciplex Enabled High Color-Rendering Index of 94 for Carbon Quantum Dot-Based White Light-Emitting Diodes.* vol. 11. No. 30-2404485. Advanced Scince. 2024

[43] Bowen Zhang, Ke Zhang, Lingfeng Li, Congcong Xu, Rongfei Wang, Chong Wang, Jie Yang, Yu Yang, Juan Wang, Feng Qiu, Tao Sun, Chunhua Zhou, Xiaoming Wen. *Enhancing stability and luminescence quantum yield of CsPbBr₃ quantum dots by embedded in borosilicate glass.* Journal of Alloys and Compounds. Vol 874-159962. 2021

[44] Mohan Lal Meena, Karan Kumar Gupta, Somrita Dutta, Rajesh Kumar, Rajan Kumar Singh, Chung-Hsin Lu, Shawn D. Lin, Sudipta Som. *Short review on the instability and potential solutions for perovskite quantum dots.* Vol 5. 100321. Current Research in Green and Sustainable Chemistry. 2022.

[45] Jianhua Shen, Qiliang Zhu. Stability strategies of perovskite quantum dots and their extended applications in extreme environment: A review. Vol 156. Materials Research Bulletin. 2022.

[46] Protesescu, Sergii Yakunin, Maryna I. Bodnarchuk, Franziska Krieg, Riccarda Caputo, Christopher H. Hendon, Ruo Xi Yang, Aron Walsh, and Maksym V. Kovalenko. *Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX3, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut.* Loredana Nano Letters, 15 (6), 3692-3696. 2015.

[47] Carlos Romero-Pérez, y col. Responsive Optical Materials Based on Ligand-Free Perovskite Quantum Dots Embedded in Mesoporous Scaffolds. 15 (1), 1808-1816. ACS Applied Materials & Interfaces. 2023. [48] Chris Guhrenz, Albrecht Benad, Christoph Ziegler, Danny Haubold, Nikolai Gaponik, and Alexander Eychmüller. *Solid-State Anion Exchange Reactions for Color Tuning of CsPbX3 Perovskite Nanocrystals.* 28 (24), 9033-9040. Chemistry of Materials. 2016

[49] Wang HC, Lin SY, Tang AC, Singh BP, Tong HC, Chen CY, Lee YC, Tsai TL, Liu RS. Mesoporous Silica Particles Integrated with All-Inorganic CsPbBr₃ Perovskite Quantum-Dot Nanocomposites (MP-PQDs) with High Stability and Wide Color Gamut Used for Backlight Display. 55(28):7924-9. Angew Chem Int Ed Engl. 2016

[50] Rizwan Wahab, Manawwer Alam. Aluminum oxide (Al_2O_3) quantum dots: A sensitive and direct electrochemical nanosensors for the detection of hydrogen peroxide. Vol 290. Materials Science and Engineering: B. 2023.

[51] Hubert, Mathieu & Faber, Aj. On the structural role of boron in borosilicate glasses. European Journal of Glass Science and Technology Part B. 55. 136-158. Physics and Chemistry of Glasses. 2014.

[52] Kar, A.; Sharma, A.; Kumar, S. *A Critical Review on Recent Advancements in Aluminium-Based.* 14, 412. Metal matrix composites crystals. 2024

[53] Manual del equipo: Integrating sphere module for FS5 modelo SC-30 Copyrights.Edinburgh Instruments Ltd. 2017.

[54] Bowen Zhang, Ke Zhang, y col. Enhancing stability and luminescence quantum yield of CsPbBr₃ quantum dots by embedded in borosilicate glass. vol. 874, Journal of Alloys and Compounds. 2021.

[55] J. Goldstein, D. Newbury y col. *book: Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis. Third Edition.* Extra materials. 2017.

[56] Cheng Y, Shen C, Shen L, Xiang W, Liang X. Tb^{3+} , Eu^{3+} Co-doped CsPbBr₃ QDs Glass with Highly Stable and Luminous Adjustable for White LEDs. 10(25):21434-21444. ACS Appl

Mater Interfaces. 2018.

[57] Xiaoxuan Di, Zemin Hu, Jutao Jiang, Meiling He, Lei Zhou, Weidong Xiang, Xiaojuan Liang. Use of long-term stable CsPbBr₃ perovskite quantum dots in phospho-silicate glass for highly efficient white LEDs. 53, 11068-11071. Chem Commun. 2017.

[58] Chih-Hao Lin, Akta Verma, Chieh-Yu Kang, Yung-Min Pai, Tzu-Yu Chen, Jin-Jia Yang, Chin-Wei Sher, Ya-Zhu Yang, Po-Tsung Lee, Chien-Chung Lin, Yu-Chuan Wu, S. K. Sharma, Tingzhu Wu, Shu-Ru Chung, and Hao-Chung Kuo. *Hybrid-type white LEDs based on inorganic halide perovskite QDs: candidates for wide color gamut display backlights*. 7, 579-585. **Photon. Res**. 2019.

[59] Bin Liu, Gang Wang, Yizhong Lu, Wenzhi Wang, Zongming Liu, and Jinkai Li. Zinc Borosilicate Glass-Stabilized $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) Perovskite Quantum Dots for Photoluminescence Lighting and Display Applications. 5 (7), 9503-9513. ACS Applied Nano Materials. 2022