

UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ DE ELCHE

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ELCHE

GRADO EN INGENIERÍA ELECTRÓNICA Y AUTOMÁTICA
INDUSTRIAL



UNIVERSITAS
Miguel Hernández

“Síntesis de Nanopartículas de Perovskita:
Análisis Comparativo entre Métodos de
Fabricación a temperatura y atmósfera
ambiente a través de la Literatura Científica”

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Junio 2026

AUTOR: Eros Llorens Sala

DIRECTOR/ES: Fernando Rodríguez Mas

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mi familia el apoyo recibido durante todos estos años. Gracias por estar siempre ahí, por animarme en los momentos más difíciles y por confiar en mí durante todo este camino.

También quiero dar las gracias a mis compañeros de clase y a mis compañeros de piso, con quienes he compartido muchas horas de estudio, convivencia y buenos momentos. En especial, agradezco a mis compañeros de piso por haber formado parte del día a día durante esta etapa, por los momentos compartidos y por hacer más llevaderos los años fuera de casa.

Por último, agradezco a mi tutor, Fernando Rodríguez Mas, su orientación y ayuda durante la realización de este Trabajo de Fin de Grado.

A todos ellos, muchas gracias.



RESUMEN

Este Trabajo de Fin de Grado se basa en una revisión bibliográfica sobre la síntesis de nanopartículas de perovskita, centrada principalmente en aquellos métodos que pueden realizarse en condiciones relativamente sencillas, como temperatura ambiente y atmósfera ambiental. Las perovskitas halogenadas han despertado un gran interés en los últimos años debido a sus buenas propiedades ópticas y electrónicas, como la emisión ajustable, la elevada fotoluminiscencia y su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos, entre ellos LEDs, pantallas, fotodetectores y células solares.

A lo largo del trabajo se han estudiado y comparado diferentes rutas de síntesis, prestando especial atención al método LARP y a la inyección en caliente, además de incluir otros métodos complementarios como la formación de películas, la síntesis mediada por ligandos, la microfluídica, los ultrasonidos, los microondas y los métodos solvotérmicos o hidrotermales. Para ello, se han analizado distintos artículos científicos, teniendo en cuenta aspectos como las condiciones de síntesis, el tipo de perovskita obtenida, el tamaño y la morfología de las nanopartículas, la cristalinidad, la estabilidad y las propiedades ópticas finales.

Los resultados de la revisión muestran que la inyección en caliente permite obtener nanocristales de alta calidad y con un buen control del tamaño y la morfología, aunque requiere temperaturas elevadas, atmósferas controladas y un procedimiento experimental más complejo. En cambio, el método LARP destaca por su sencillez, rapidez, bajo coste y posibilidad de realizarse a temperatura ambiente, lo que lo convierte en una opción especialmente interesante desde el punto de vista práctico. Por este motivo, se considera que LARP presenta un buen equilibrio entre facilidad experimental y propiedades obtenidas, siendo una ruta adecuada para futuras investigaciones en el ámbito universitario.

ABSTRACT

This Final Degree Project is based on a literature review about the synthesis of perovskite nanoparticles, mainly focused on methods that can be carried out under relatively simple conditions, such as room temperature and ambient atmosphere. Halide perovskites have attracted great interest in recent years due to their good optical and electronic properties, such as tunable emission, high photoluminescence and their possible application in optoelectronic devices, including LEDs, displays, photodetectors and solar cells.

Throughout this work, different synthesis routes have been studied and compared, with special attention to the LARP method and hot injection, while also including other complementary methods such as film formation, ligand-mediated synthesis, microfluidics, ultrasound-assisted synthesis, microwave-assisted synthesis and solvothermal or hydrothermal methods. To do this, several scientific articles have been analysed, considering aspects such as synthesis conditions, the type of perovskite obtained, particle size and morphology, crystallinity, stability and final optical properties.

The results of this review show that hot injection allows high-quality nanocrystals to be obtained, with good control over size and morphology, although it requires high temperatures, controlled atmospheres and a more complex experimental procedure. In contrast, the LARP method stands out for its simplicity, speed, low cost and ability to be performed at room temperature, making it especially interesting from a practical point of view. For this reason, LARP is considered to offer a good balance between experimental simplicity and the properties obtained, making it a suitable route for future research in a university context.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Índice

1. Introducción	9
1.1. Justificación.....	9
1.2 Objetivos	9
2. Marco Teórico.....	10
3. Metodología	14
4. Resultados.....	15
4.1. LARP (Ligand-Assisted Reprecipitation):.....	15
4.2 Inyección en caliente:	60
4.3. Otros métodos de síntesis	88
5. Conclusiones	91
Tabla comparativa de los métodos de síntesis de perovskitas estudiados	94
6. Bibliografía	96



Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica	
Ilustración 1. Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaño relativo de NC de CsPbBr ₃ con una relación de (a, d, g) 0,1, (b, e, h) 0,3 y (c, f, i) 0,5, respectivamente.	17
Ilustración 2. Patrones de difracción de rayos X de NC de CsPbBr ₃ con diferentes relaciones Cs/Pb.....	18
Ilustración 3. Imágenes de TEM (d, e y f) e histogramas de distribución del tamaño de partícula (g, h, e i) de NC de CsPbBr ₃ sintetizados con 0, 30 y 60 µL de agua aditivada, respectivamente.	22
Ilustración 4. Imágenes de TEM (d, e y f) e histogramas de distribución del tamaño de partícula (g, h, e i) de NC de CsPbBr ₃ sintetizados con 0, 30 y 60 µL de agua aditivada, respectivamente.	23
Ilustración 5. Imágenes TEM, HR-TEM e histogramas de distribución de tamaño de los PNC sintetizados con 0,5 mL (a y c) y 2 mL (b y d) de solución precursora.	27
Ilustración 6. a–c) Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de barrido en modo campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-STEM) de bajo aumento y d–f) de resolución atómica que muestran: a,d) NCs y NWs durante la parte inicial de la síntesis; b,e) pequeños racimos de NWs en una etapa intermedia de la síntesis; y c,f) NWs autoensamblados más grandes (cúmulos). Todas las imágenes HAADF-STEM se tomaron a lo largo del eje de la zona [100]. Los recuadros en (d)–(f) son los patrones FFT correspondientes. e) Las imágenes TEM y los patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) de los NWs ensamblados.....	32
Ilustración 7. (a) Ilustración esquemática del sistema de reacción y el proceso para la técnica LARP. (b) Ilustración esquemática de los materiales de partida en la solución precursora. (c) Imagen óptica típica de una solución coloidal de CH ₃ NH ₃ PbBr ₃	36
Ilustración 8. (a) Imagen TEM de puntos cuánticos coloidales de CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ . (b) Análisis de la distribución de tamaños de la muestra mostrada en el panel a. (c) Imagen HRTEM de un punto cuántico típico de CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ . El recuadro en la esquina inferior derecha muestra la imagen FFT correspondiente. (d) Patrones de XRD de puntos cuánticos de CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ . Los índices de Miller correspondientes están marcados en la parte superior de los picos de difracción.....	37
Ilustración 9. (a) imagen TEM de los QD e imagen HRTEM (recuadro) de un solo QD, (b) espectros de absorción óptica y PL (azul) de los QD, (c) imágenes TEM y HRTEM (recuadro) de los NPL, (d) espectros de absorción óptica y PL (cian) de los NPL, (e – g) imágenes TEM, FESEM y HRTEM (el recuadro muestra FFT), respectivamente, de las nanobarras y (h) espectros de absorción óptica y PL (verde) de las nanobarras.....	41
Ilustración 10. (a) TEM, (b) imagen HR-TEM y (c) espectros de absorción óptica y PL de nanocubos (~12 nm), (d) imágenes TEM y (e) FESEM de nanocubos más grandes (~34 nm), (f) imágenes TEM y (g) FESEM de nanobarras, (h, i y j) imágenes TEM de longitud creciente de las nanobarras después de 5, 25 y 40 horas de reacción respectivamente, (j - Recuadro) imagen HR-TEM y (k) espectros de absorción y PL de los nanocables correspondientes.	42
Ilustración 11. a) puntos cuánticos de CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ representativos (60 °C); b) la imagen HRTEM correspondiente; c) una única partícula seleccionada a gran aumento; y d) el patrón FFT para la misma región de la imagen.	46
Ilustración 12. Ilustración 12 a) fotografía de soluciones coloidales en tolueno bajo excitación con lámpara UV (λ = 365 nm); b) capacidad de ajuste de los espectros PL en el	

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica	
rango de longitudes de onda indicadas; c) espectros de absorción óptica con los respectivos espectros PL para las tres muestras sintetizadas a diferentes temperaturas de precipitación como se indica.	47
Ilustración 13.Desintegraciones de PL resueltas en el tiempo y curvas ajustadas para muestras de PQD cultivadas de 0 a 60 °C, junto con las tendencias en la vida útil de recombinación radiativa (τ_r) y la vida útil de recombinación no radiativa (τ_{nr}) presentadas en el recuadro.....	48
Ilustración 14. (a) y (b): imágenes TEM y HR-TEM de NCs de perovskita CsPbBr ₃	51
Ilustración 15. Fotografías digitales de NC coloidales sintetizados por intercambio iónico en tolueno. (a) y (b) bajo luz diurna. (c) y (d) bajo una lámpara UV ($\lambda_{em} = 365$ nm). (e) Los NC de perovskita CsPbBr ₃ parentales en tolueno bajo una lámpara UV ($\lambda_{em} = 365$ nm). (f) Los espectros PL normalizados de NC de perovskita CsPbX ₃	53
Ilustración 16.Imagen TEM de perovskitas de CsPbBr ₃ . Las tres fotografías superiores corresponden a la síntesis con 20 μ L de nOCA y 250 μ L de la solución precursora, y las tres fotografías inferiores corresponden a la síntesis con 80 μ L de nOCA y 125 μ L de la solución precursora.	56
Ilustración 17. Características espectrales-luminiscentes de nanocristales de CsPbBr ₃ : (a) espectro de absorción y espectros de luminiscencia de soluciones en hexano: (1) inmediatamente después de la síntesis y después de (2) 24 h, (3) 14 días y (4) 36 días; (b) descomposición de la matriz de excitación de luminiscencia en dos componentes: los espectros de excitación del componente 1 (línea discontinua) y del componente 2 (línea continua), así como los espectros de luminiscencia del componente 1 (línea discontinua) y del componente 2 (línea continua).	57
Ilustración 18.Tamaño promedio de las nanopartículas de perovskita D en función del volumen de la solución precursora de V PS (por 5 mL de tolueno): (□) síntesis con 20 μ L y (○) síntesis con 80 μ L de nOCA.	58
Ilustración 19.Esquema del método HI utilizado para la síntesis de NC coloidales MHP..	61
Ilustración 20.(a) Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y (b) imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de bajo aumento de NS de CsPbBr ₃ . (c) Micrografías TEM de baja y (d) alta resolución de NW de CsPbBr ₃	63
Ilustración 21. (a) Esquema general de los reactivos y el resultado de una síntesis de CsPbBr ₃ NC. (b) Imagen TEM y (c) Difractograma XRD que muestra la fase de perovskita cúbica. (d) UV-vis y PL normalizado de una síntesis estándar de CsPbBr ₃ , purificada con el protocolo estándar descrito en la sección de Métodos . Para la PL, la longitud de onda de excitación fue de 460 nm y se añadió oleilamina al 5 % vol. a la suspensión antes de la dilución para la determinación del rendimiento cuántico.	66
Ilustración 22 (a) Esquema de la red cúbica de perovskita; (b,c) Imágenes típicas de microscopía electrónica de transmisión de nanocristales de CsPbBr ₃	70
Ilustración 23.(a) Soluciones coloidales en tolueno bajo lámpara UV ($\lambda = 365$ nm)	71
Ilustración 24. Morfología de los nanocristales de CsPbBr ₃ en función de la temperatura de reacción y la identidad de los ligandos superficiales. C18A: ácido oleico, C12A: ácido dodecanoico, C8A: ácido octanoico, C6A: ácido hexanoico, C18B: oleilamina, C12B: dodecilamina, C8B: octilamina y C6B: hexilamina.	72
Ilustración 25. Imágenes TEM de nanocables de CsPbBr ₃ con anchos medios de (a) 10, (b) 5,1 y (c) 3,4 nm. Barra de escala: 200 nm.	72

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica	
Ilustración 26. Imagen TEM de nanoláminas de CsPbBr_3 cultivadas a tamaños micrométricos. Escala: 1 μm	72
Ilustración 27. Ilustración del mecanismo propuesto para el intercambio aniónico fotoinducido de nanocristales de CsPbX_3	73
Ilustración 28. Emisión de 3 NC de CsPbX (puntos de datos negros) graficada en coordenadas de cromaticidad CIE y comparada con los estándares de color más comunes (TV LCD, triángulo blanco discontinuo, y TV NTSC, triángulo blanco sólido).....	74
Ilustración 29. Imágenes ópticas de películas de nanocristales de CsPbBr_3 sobre vidrios de cuarzo expuestas a gas N_2 puro, vapor de $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, gas O_2 y vapor de $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bajo luz blanca. Cambio en las emisiones de PL correspondientes en función del tiempo de exposición a la iluminación LED de 450 nm (175 mW cm^{-2}). Imágenes ópticas de la película de CsPbBr_3 expuesta a O_2 en un entorno oscuro	75
Ilustración 30. (a) Micrografía HR-TEM que muestra la resolución atómica de NPL tanto planos como apilados. Se muestran dos áreas de interés ampliadas. (b) Vista superior del NPL que muestra un espaciado d de $\sim 0,58$ nm, típico para CsPbBr_3 en fase cúbica. (c) Vista lateral de NPL apilados con un espesor típico de ~ 3 nm, correspondiente a cinco celdas unitarias de perovskita (escala a-c, barra de 3 nm). (d) Espectros de XRD de NPL de CsPbBr_3 en fase cúbica comparados con el patrón de difracción de polvo estándar de CsPbBr_3 cúbico en masa (λ Co- $\text{K}\alpha = 1,79$ Å).	77
Ilustración 31. (a) A 150 °C, se forman nanocubos de 8-10 nm que emiten luz verde. (b) A 130 °C, se forman nanoplacas que emiten luz cian con dimensiones laterales de 20 nm y un grosor de unas pocas celdas unitarias (~ 3 nm). (c) A 90 °C, se observan nanoplacas delgadas que emiten luz azul, junto con estructuras lamelares de varios cientos de nanómetros. Se observa crecimiento de NPL a lo largo de las lamelas (flecha roja) (a-c, barra de escala de 50 nm).	78
Ilustración 32. (a) Espectros de absorción (líneas continuas) y emisión (líneas discontinuas) de NPL y nanocubos para comparación. Se pueden resolver cinco picos de emisión diferentes a longitudes de onda fijas; estos corresponden a cinco espesores diferentes de las muestras con intercambio aniónico-haluro.	79
Ilustración 33. (a) Mapa de intensidad de dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) de una muestra de NPL seca. (recuadro) El patrón de intensidad de dispersión anisotrópica es característico de las láminas orientadas. (b) Los datos angulares producen picos en valores q de 1,068 y 0,327 nm^{-1} , correspondientes a distancias de 5,77 y 19,5 nm, la distancia entre los centros de los NPL apilados y las columnas, respectivamente. También son visibles picos de orden superior en 2 q y 3 q (barras negras). (b) Láminas bidimensionales formadas por la unión orientada lateralmente del primario (barra de escala de 100 nm). (c) Micrografía topográfica AFM que representa las láminas de CsPbBr_3 con un espesor de ~ 5 nm (recuadro), mientras que las dimensiones laterales son del orden de 100 nm (la barra de escala es de 500 nm)	80
Ilustración 34. (a) Espectros PXRD de nanocristales de perovskita CsSnX_3 , con $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ (50 % Cl y 50 % Br), Br , $\text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ (50 % Br y 50 % I) e I . (b) Espectros de absorbancia y fotoluminiscencia (PL) en estado estacionario de nanocristales con haluros puros y mixtos. El espectro PL de las partículas de $\text{CsSn}(\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5})_3$ fue idéntico al de los nanocristales que contienen cloruro puro. (c) Imagen TEM de nanocristales de CsSnI_3 . .	84

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Ilustración 35. (a) PL de nanocristales de perovskita CsSnX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Br } 0.5 \text{ I } 0.5, \text{I}$) sintetizados en solución después de una excitación ultracorta ($< \text{ps}$) a 400 nm. Las líneas discontinuas son la PL integrada en intervalos de tiempo de 30–60 ns (CsSnCl_3), 5–8 ns (CsSnBr_3), 30–50 ns ($\text{CsSn}(\text{Br } 0.5 \text{ I } 0.5)_3$) y 8–30 ns (CsSnI_3). En la ilustración se muestran más datos de decaimiento de PL resueltos espectralmente. (b) Cinética de decaimiento de PL rápida (recuadro) y lenta de nanocristales de CsSnBr_3 sintetizados y envejecidos en solución, excitados a 490 nm y detectados a 590–900 nm.	85
Ilustración 36. Representación esquemática de la deposición secuencial en solución empleada para la formación de películas planas de perovskita (método two-step).	88
Ilustración 37. Ejemplos de morfologías obtenidas en nanocristales de perovskita CsPbX_3 mediante síntesis mediada por ligandos y reprecipitación a temperatura ambiente.	89
Ilustración 38. Esquema de una plataforma microfluídica basada en gotas para la síntesis y el análisis rápido de nanocristales de perovskita.	90



1.Introducción

1.1. Justificación

Las perovskitas halogenadas han despertado un gran interés en la comunidad científica en los últimos años debido a sus excelentes propiedades ópticas y electrónicas, como su elevada absorción de luz, su emisión ajustable y su alta eficiencia luminosa. Estas características las convierten en materiales muy prometedores para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, entre ellos diodos emisores de luz, células solares y fotodetectores. A pesar de su gran potencial, la obtención de perovskitas mediante algunos métodos de síntesis puede requerir condiciones complejas, equipos costosos o un control muy preciso de los parámetros experimentales. En este contexto, resulta de especial interés estudiar métodos de preparación más sencillos, reproducibles y accesibles, que permitan obtener materiales con buenas prestaciones sin recurrir a procedimientos excesivamente sofisticados. Por ello, este trabajo se centra en el estudio de un método de síntesis simple para materiales tipo perovskita, con el fin de evaluar su viabilidad, sus ventajas y sus posibles limitaciones.

1.2 Objetivos

Objetivos Generales

El objetivo general de este Trabajo de Fin de Grado es estudiar las posibles síntesis de nanopartículas de perovskitas, prestando especial atención a sus propiedades más relevantes, a los principales métodos de síntesis descritos en la bibliografía y a sus aplicaciones en el campo de la optoelectrónica. En particular, se pretende analizar un método de obtención sencillo y accesible, valorando su fundamento, su viabilidad experimental y la influencia que ejerce sobre las características finales del material sintetizado. Asimismo, se busca establecer una relación entre el procedimiento de preparación empleado y las propiedades estructurales y ópticas obtenidas, con el fin de comprender mejor el interés de estos materiales y su potencial en futuras aplicaciones tecnológicas.

Objetivos específicos

1. Revisar el fundamento teórico de las perovskitas y sus principales propiedades.
2. Describir los métodos de síntesis más utilizados, con especial atención a los procedimientos simples y accesibles.
3. Identificar y describir una metodología de preparación adecuada, evaluando su viabilidad experimental.
4. Analizar los parámetros experimentales que influyen en la formación de la perovskita.
5. Relacionar el método de síntesis con las propiedades estructurales y ópticas del material obtenido.
6. Valorar las posibles aplicaciones del material sintetizado en el campo de la optoelectrónica.

2. Marco Teórico

Las perovskitas constituyen una familia de materiales cristalinos que se caracterizan por presentar una estructura general del tipo ABX_3 . En esta fórmula, A representa normalmente un catión monovalente de mayor tamaño, B corresponde a un catión metálico y X es un anión, que en el caso de las perovskitas halogenadas suele ser un haluro, como Cl^- , Br^- o I^- . Esta estructura permite una gran variedad de combinaciones químicas, lo que ha favorecido el desarrollo de materiales con propiedades muy diferentes en función de la composición seleccionada. En el ámbito de los materiales optoelectrónicos, las perovskitas de haluro han adquirido una gran relevancia debido a su elevada absorción de luz, su emisión ajustable, su alta eficiencia luminiscente y su posibilidad de fabricación mediante procesos relativamente sencillos y de bajo coste [10,12].

Dentro de este grupo, pueden distinguirse principalmente dos familias: las perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas y las perovskitas totalmente inorgánicas. Las primeras incorporan un catión orgánico en la posición A, como el metilamonio $CH_3NH_3^+$ o el formamidinio $HC(NH_2)_2^+$, dando lugar a compuestos como $CH_3NH_3PbBr_3$. Las segundas sustituyen el catión orgánico por un catión inorgánico, habitualmente Cs^+ , obteniéndose materiales como $CsPbBr_3$ o $CsPbX_3$. Las perovskitas híbridas han sido ampliamente estudiadas por sus buenas propiedades optoelectrónicas, aunque suelen presentar una estabilidad más limitada frente a humedad, oxígeno, temperatura y radiación. Por su parte, las perovskitas totalmente inorgánicas de cesio y plomo suelen mostrar una mayor estabilidad térmica y química, lo que las convierte en sistemas especialmente interesantes para aplicaciones en nanocristales, LEDs, pantallas y otros dispositivos optoelectrónicos [12,19].

El interés por las perovskitas halogenadas se debe en gran medida a la relación directa entre su estructura cristalina y sus propiedades ópticas y electrónicas. Estos materiales presentan una banda prohibida ajustable, lo que permite modificar la longitud de onda de absorción y emisión mediante cambios en la composición química, el tamaño de partícula o la morfología. Por ejemplo, la sustitución parcial o total del haluro permite desplazar la emisión a lo largo del espectro visible: las composiciones ricas en cloro tienden a emitir en la región azul, las ricas en bromo en la región verde y las ricas en yodo en la región roja. Esta capacidad de ajuste convierte a las perovskitas en materiales muy versátiles frente a otros semiconductores convencionales, ya que permiten adaptar sus propiedades a distintas aplicaciones sin necesidad de modificar completamente la ruta de fabricación.

Cuando estos materiales se sintetizan en forma de nanopartículas o nanocristales, sus propiedades pueden diferir notablemente de las del material en volumen. A escala nanométrica aparecen efectos de confinamiento cuántico, especialmente cuando el tamaño de partícula es comparable o inferior al radio de Bohr del excitón. En estas condiciones, la energía de banda prohibida puede aumentar al disminuir el tamaño de partícula, provocando un desplazamiento de

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

la emisión hacia longitudes de onda más cortas. Este fenómeno resulta especialmente útil para ajustar la emisión óptica sin modificar necesariamente la composición química del material. Además, el control del tamaño permite obtener emisiones más estrechas y una mayor pureza cromática, características esenciales para aplicaciones en pantallas y dispositivos emisores de luz [12 y 13].

La morfología de los nanocristales también desempeña un papel fundamental. Las perovskitas pueden obtenerse en forma de nanocubos, puntos cuánticos, nanoplaquetas, nanobarras, nanocables o nanoestructuras autoensambladas. Cada una de estas geometrías presenta un comportamiento óptico y estructural particular. Por ejemplo, las nanoplaquetas pueden mostrar un confinamiento más intenso en una dirección, mientras que los nanocables favorecen el transporte anisotrópico de carga y pueden resultar interesantes en dispositivos específicos. Por tanto, el método de síntesis no solo determina la obtención del material, sino también su forma, su tamaño, su cristalinidad y su estabilidad.

Uno de los aspectos más relevantes en la síntesis de nanocristales de perovskita es la química superficial. Debido a su elevada relación superficie-volumen, las nanopartículas presentan una gran cantidad de átomos en la superficie, donde pueden aparecer defectos, vacantes o enlaces no saturados. Estos defectos actúan como centros de recombinación no radiativa, reduciendo el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia. Para minimizar este problema, se emplean ligandos orgánicos como el ácido oleico, la oleilamina, la octilamina u otros compuestos similares. Estos ligandos se coordinan a la superficie de los nanocristales, estabilizan la dispersión coloidal, limitan el crecimiento excesivo de las partículas y ayudan a pasivar defectos superficiales. De este modo, la selección y proporción de ligandos resulta esencial para obtener materiales con elevada luminiscencia y buena estabilidad coloidal [11].

Sin embargo, la unión de los ligandos a la superficie de las perovskitas suele ser dinámica. Esto significa que los ligandos pueden adsorberse y desorberse con relativa facilidad, especialmente durante procesos de purificación, centrifugación o redisolución. Esta característica puede provocar pérdida de estabilidad, agregación de partículas o disminución del rendimiento cuántico. Por ello, muchos estudios se centran no solo en la síntesis inicial de los nanocristales, sino también en la optimización de la pasivación superficial y en el desarrollo de estrategias que permitan mantener la estabilidad del material durante el almacenamiento y el procesamiento posterior.

Desde el punto de vista de los métodos de síntesis, una de las rutas más utilizadas para obtener nanocristales de perovskita es la inyección en caliente. Este método consiste en inyectar rápidamente un precursor en una disolución caliente que contiene el resto de reactivos, ligandos y un disolvente de alto punto de ebullición. La temperatura elevada favorece la formación rápida de núcleos cristalinos, seguida de una etapa de crecimiento controlado. La principal ventaja de este método es el elevado control que ofrece sobre el tamaño, la morfología y la cristalinidad de los nanocristales. Por este motivo, la inyección en caliente

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

se considera una técnica de referencia para la obtención de nanocristales de alta calidad. No obstante, también presenta limitaciones importantes, ya que suele requerir atmósfera inerte, temperaturas elevadas, tiempos de reacción muy cortos y un control experimental preciso [10,25].

Frente a la inyección en caliente, el método LARP, o reprecipitación asistida por ligandos, se presenta como una alternativa más sencilla y accesible. Este procedimiento se basa en disolver los precursores de la perovskita en un disolvente polar y añadir posteriormente esta disolución a un antisolvente no polar bajo agitación. La diferencia de solubilidad provoca una sobresaturación rápida, iniciando la nucleación y crecimiento de los nanocristales. La presencia de ligandos en el medio permite estabilizar las partículas formadas y controlar parcialmente su tamaño y morfología. La principal ventaja del método LARP es que puede realizarse a temperatura ambiente y, en muchos casos, bajo atmósfera ambiental, sin necesidad de equipamiento complejo. Esto lo convierte en una ruta especialmente atractiva para laboratorios o para estudios preliminares de optimización [1-9].

La sencillez del método LARP no implica que el proceso sea trivial. En realidad, la calidad final de los nanocristales depende de numerosos factores, como la concentración de los precursores, la relación entre catión y anión, el tipo de disolvente y antisolvente, la proporción de ligandos, el volumen de disolución precursora, la velocidad de inyección, la temperatura y la presencia de aditivos. Pequeñas variaciones en estos parámetros pueden modificar de forma significativa el tamaño de partícula, la morfología, la cristalinidad y la eficiencia luminiscente. Por ello, aunque LARP sea experimentalmente sencillo, requiere una optimización cuidadosa para obtener materiales reproducibles y con buenas prestaciones.

Además de LARP y de la inyección en caliente, existen otros métodos de síntesis y fabricación de perovskitas. Entre ellos se encuentran los métodos de deposición de películas, como las técnicas de un paso, dos pasos o deposición en vacío, que son especialmente relevantes para la fabricación de células solares y dispositivos de capa delgada. También se han desarrollado rutas alternativas como la síntesis mediada por ligandos, la microfluídica, los ultrasonidos, la molienda de bolas, la síntesis asistida por microondas y los métodos solvotérmicos o hidrotermales. Cada una de estas estrategias presenta ventajas y limitaciones propias. Por ejemplo, la microfluídica permite un control preciso y automatizado de pequeños volúmenes de reacción, mientras que los métodos solvotérmicos favorecen la obtención de materiales cristalinos en sistemas cerrados. Sin embargo, muchas de estas técnicas requieren equipamiento específico o están más orientadas a objetivos concretos, por lo que en este trabajo se consideran principalmente como métodos complementarios.

Las propiedades ópticas de las perovskitas nanocristalinas son uno de los aspectos más destacados de estos materiales. Entre ellas se encuentra el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia, conocido como PLQY, que indica la

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

eficiencia con la que el material convierte la luz absorbida en luz emitida. Valores altos de PLQY son deseables para aplicaciones en LEDs, pantallas, láseres y sistemas de iluminación. También resulta importante la anchura a media altura de la emisión, conocida como FWHM, ya que emisiones estrechas indican una mayor pureza cromática. En este sentido, muchos nanocristales de perovskita presentan emisiones intensas y estrechas, lo que los hace muy competitivos frente a otros nanomateriales semiconductores.

A pesar de sus ventajas, las perovskitas presentan desafíos importantes. Uno de los principales problemas es la estabilidad. Muchos sistemas, especialmente los híbridos orgánico-inorgánicos, son sensibles a la humedad, al oxígeno, a la temperatura y a la luz. Incluso en perovskitas totalmente inorgánicas, la exposición a disolventes polares o la pérdida de ligandos superficiales puede provocar degradación, agregación o transformación de fase. Además, la presencia de plomo en muchas composiciones plantea cuestiones ambientales y de toxicidad, lo que ha impulsado la investigación de alternativas sin plomo, como perovskitas basadas en estaño o bismuto. Sin embargo, estas alternativas suelen presentar actualmente menores eficiencias ópticas o problemas de estabilidad, por lo que todavía no han reemplazado de forma generalizada a los sistemas basados en plomo [14,18].

En conjunto, el estudio teórico de las perovskitas muestra que se trata de una familia de materiales con un gran potencial, pero también con una fuerte dependencia del método de síntesis. La composición química, el tamaño, la morfología, la cristalinidad, la pasivación superficial y la estabilidad están estrechamente relacionados con las condiciones experimentales empleadas. Por este motivo, resulta fundamental comparar distintas rutas de fabricación para identificar qué método ofrece el mejor equilibrio entre calidad del material, sencillez experimental, coste, reproducibilidad y viabilidad práctica. Dentro de este contexto, el presente trabajo se centra en el análisis comparativo de LARP, inyección en caliente y otros métodos complementarios, con el objetivo de valorar especialmente aquellas estrategias que puedan desarrollarse en condiciones ambientales y con recursos accesibles.

3. Metodología

La metodología empleada en este Trabajo de Fin de Grado ha consistido en una revisión bibliográfica sistematizada, centrada en el análisis comparativo de los principales métodos de síntesis de nanopartículas de perovskita descritos en la literatura científica. El objetivo de esta fase metodológica ha sido recopilar, seleccionar y organizar información relevante y actualizada que permitiera establecer una visión fundamentada del estado del arte en este campo.

En una primera etapa, se llevó a cabo una búsqueda documental en bases de datos y plataformas especializadas en publicaciones científicas, principalmente Google Académico y Web of Science, así como en otros recursos de acceso a artículos científicos. Esta búsqueda se orientó hacia trabajos relacionados con la síntesis de perovskitas, prestando especial atención a aquellos estudios centrados en métodos compatibles con condiciones suaves de fabricación, como la temperatura ambiente y la atmósfera ambiental.

Con el fin de estructurar adecuadamente la búsqueda y partir de una base bibliográfica sólida, se seleccionaron en primer lugar artículos de revisión recientes. Se priorizaron aquellas revisiones con mayor actualidad y con un número elevado de referencias, ya que este tipo de publicaciones permite identificar de forma más eficiente los enfoques más relevantes, los métodos más consolidados y los trabajos originales de mayor interés dentro del área de estudio.

A partir de dichas revisiones, se identificaron y seleccionaron artículos científicos originales relacionados con los distintos métodos de síntesis analizados en este trabajo, particularmente el método LARP, la inyección en caliente y otros métodos complementarios. Posteriormente, esta búsqueda se completó con la consulta individual de artículos específicos, escogidos según su relevancia temática, el tipo de perovskita estudiada, las condiciones de síntesis empleadas y la calidad de los resultados reportados.

Finalmente, la información recopilada fue analizada y organizada de forma comparativa, considerando aspectos como el procedimiento de síntesis, las condiciones experimentales, la complejidad del método, el control sobre el tamaño y la morfología de las nanopartículas, la cristalinidad, la estabilidad y las propiedades ópticas obtenidas. Este proceso permitió elaborar una comparación estructurada entre los diferentes métodos de síntesis y valorar su interés dentro del enfoque de este trabajo.

4. Resultados

En el campo de la ingeniería, es fundamental clasificar las estructuras según las condiciones en las que se fabrican, ya que esto tiene un impacto directo en su coste y complejidad. En este trabajo, los métodos de síntesis analizados se han dividido en tres categorías principales:

1. LARP
2. Inyección en caliente
3. Otros métodos de síntesis

4.1. LARP (Ligand-Assisted Reprecipitation):

El método LARP es una técnica de síntesis coloidal ampliamente empleada para la obtención de nanocristales de perovskita, como CsPbBr_3 , en condiciones suaves y a temperatura ambiente. Su sencillez experimental y buena reproducibilidad lo convierten en una alternativa atractiva frente a métodos de alta temperatura.

En este procedimiento, los precursores iónicos (CsBr y PbBr_2) se disuelven en un disolvente polar y se inyectan en un antisolvente no polar, provocando una rápida sobresaturación que da lugar a la nucleación y crecimiento de los nanocristales. Los ligandos orgánicos, como el ácido oleico y las aminas, se coordinan a la superficie de las nanopartículas, permitiendo controlar su crecimiento, mejorar la estabilidad coloidal y ajustar sus propiedades estructurales y ópticas. La variación de las proporciones de precursores y ligandos permite modular el tamaño y la fluorescencia de los nanocristales obtenidos.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Scalable synthesis of efficiently luminescent and color-tunable CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) nanocrystals by regulating the reaction parameters

Descripción técnica

Hu et al. [1], en un trabajo publicado en *Journal of Luminescence* en 2022, desarrollaron una estrategia de síntesis escalable para obtener nanocristales de perovskita totalmente inorgánica CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) con elevada luminiscencia y emisión ajustable. El estudio demostró que, mediante la regulación de parámetros de reacción, es posible controlar de forma efectiva la composición, el tamaño, la cristalinidad y las propiedades ópticas de los nanocristales obtenidos. Asimismo, los autores observaron que la variación de dichas condiciones permite modular la emisión en un amplio rango espectral, lo que refuerza el interés de este método para aplicaciones en iluminación, pantallas y otras tecnologías optoelectrónicas.

Tipo de perovskita sintetizada

Nanocristales de perovskita totalmente inorgánica CsPbBr₃. Mediante un proceso posterior de intercambio aniónico se obtuvieron también composiciones CsPbCl_xBr_{3-x} y CsPbI_xBr_{3-x}.

Condiciones principales de síntesis

La síntesis se realizó mediante el LARP modificado, operando a temperatura ambiente (≈25 °C) y en atmósfera ambiental. Se empleó N,N-dimetilformamida (DMF) como disolvente polar y tolueno como antidisolvente. Como ligandos de superficie se utilizaron ácido oleico (OA) y n-octilamina (OTAm). La nucleación y el crecimiento se iniciaron mediante la inyección rápida de 0,35 mL de la disolución precursora de PbBr₂ en 10 mL de tolueno bajo agitación vigorosa, observándose de forma inmediata una intensa emisión verde bajo irradiación UV (365 nm), indicativa de la formación de nanocristales.

Tamaño de partícula y morfología

Las micrografías realizadas por el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) mostradas en la Ilustración 1a–f evidencian que los nanocristales de CsPbBr₃ presentan una morfología predominantemente cúbica y una dispersión de

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica
tamaños relativamente uniforme. A partir de los histogramas de distribución incluidos en la Ilustración 1g–i, se observa que el tamaño medio

de partícula aumenta al incrementar la relación molar Cs/Pb empleada en la síntesis, pasando de aproximadamente 10,9 nm para Cs/Pb = 0,1, a 11,9 nm para Cs/Pb = 0,3 y hasta 14,0 nm para Cs/Pb = 0,5.

Este comportamiento se asocia a una mayor disponibilidad de especies de cesio en el medio de reacción, lo que incrementa la incorporación efectiva de iones de plomo durante la etapa de crecimiento. La acción conjunta de los ligandos OA y OTAm contribuye a limitar la agregación y a mantener una distribución de tamaños estrecha.

Las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), (recuadro de la Ilustración 1f) muestran franjas reticulares bien definidas con espaciamentos de 5,87 Å y 2,91 Å, asignables a los planos cristalográficos (002) y (220) de CsPbBr₃, confirmando la elevada cristalinidad de los nanocristales.

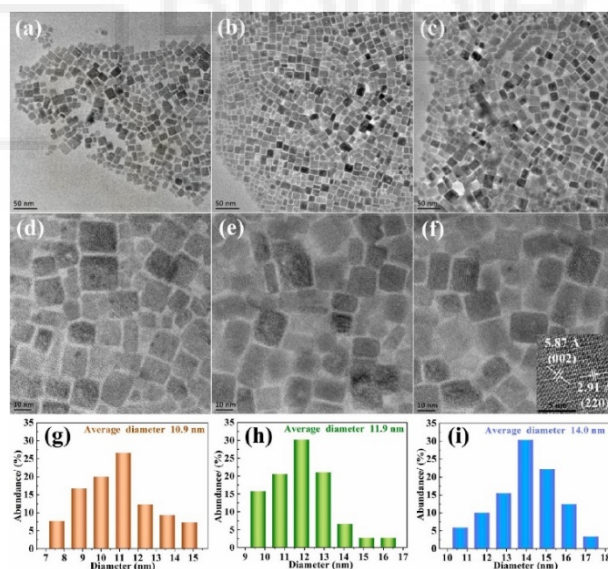


Ilustración 1. Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaño relativo de NC de CsPbBr₃ con una relación de (a, d, g) 0,1, (b, e, h) 0,3 y (c, f, i) 0,5, respectivamente.

Estructura cristalina

Los patrones de difracción de rayos X presentados en la Ilustración 2 muestran reflexiones características de la perovskita CsPbBr₃, destacando un desdoblamiento alrededor de $2\theta \approx 30,6^\circ$, asociado a la fase ortorrómbica. Los picos principales localizados en $2\theta = 21,5^\circ$, $21,7^\circ$, $30,4^\circ$ y $30,7^\circ$ se asignan a los planos (112), (200), (004) y (220), respectivamente. Al aumentar la relación

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica
Cs/Pb, se observa un incremento progresivo de la intensidad de los picos, lo que

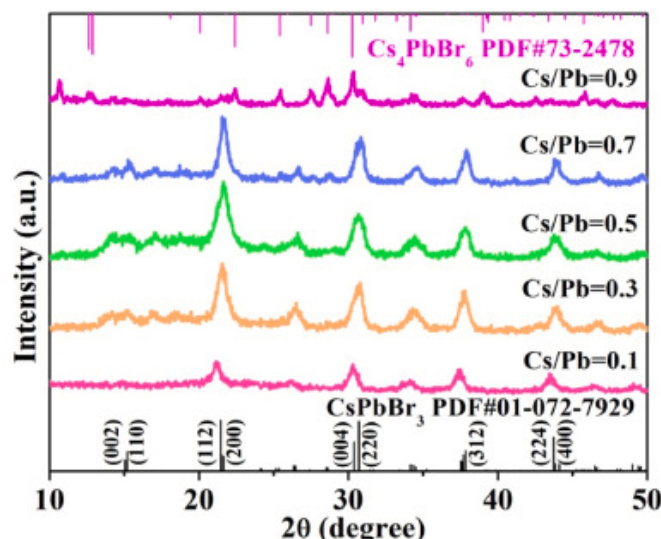


Ilustración 2. Patrones de difracción de rayos X de NC de CsPbBr₃ con diferentes relaciones Cs/Pb.

indica una mejora de la cristalinidad. No obstante, para relaciones elevadas de Cs/Pb aparecen señales adicionales atribuibles a fases secundarias ricas en cesio, como Cs₄PbBr₆⁹

Composición química

El análisis composicional EDS (Espectroscopia de rayos X por Dispersión de Energía), resumido en la Tabla 1 muestra que al aumentar la relación Cs/Pb en los precursores, la composición del producto se aproxima progresivamente a la estequiometría ideal. En concreto, la relación Cs/Pb en el producto pasa de 0,85 para Cs/Pb = 0,1, a 0,93 para Cs/Pb = 0,3 y hasta 0,99 para Cs/Pb = 0,5, lo que sugiere una formación más completa de la red cristalina.

Tabla 1. Parámetros relevantes de los NC de CsPbBr₃ preparados con diferentes relaciones Cs/Pb

Relación Cs/Pb en precursores	Composicion de CsPbBr ₃	Relación Cs/Pb en productos
0.1	Cs 8,54 Pb 10,05 Br 24,72	0,85
0.3	Cs 10,55 Pb 11,34 Br 30,86	0,93
0.5	Cs 11,67 Pb 11,79 Br 34,25	0,99

Propiedades ópticas relevantes

La optimización de los parámetros de síntesis permite alcanzar un rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY) máximo de 85,2%, atribuible a una pasivación efectiva de los defectos superficiales mediante la coordinación de OA

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica y OTAm. Mediante intercambio aniónico, la emisión puede sintonizarse en un amplio rango espectral comprendido entre 443,3 nm y 649,1 nm, alcanzándose una cobertura del 117% del Comité Nacional de Sistemas de Televisión (NTSC), lo que resulta especialmente relevante para aplicaciones en iluminación y pantallas.

Síntesis del método

Tipo de nanopartículas que produce

Nanocristales coloidales de perovskita CsPbBr_3 con morfología cúbica y alta cristalinidad, así como composiciones mixtas $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ y $\text{CsPbI}_x\text{Br}_{3-x}$ obtenidas por intercambio aniónico.

Rango de calidad tamaño y estabilidad

El método permite obtener nanocristales con tamaños comprendidos entre 10,9 y 14,0 nm, alta calidad estructural y elevados valores de PLQY (hasta 85,2 %), manteniendo una buena estabilidad coloidal tras los procesos de purificación.

Aplicaciones más adecuadas

Debido a su elevada eficiencia luminosa y a la posibilidad de ajuste fino de la emisión, estos nanocristales son adecuados para dispositivos de iluminación, pantallas y tecnologías de visualización.

Comentario crítico

Ventajas

El método LARP modificado permite una síntesis sencilla a temperatura y atmósfera ambiente, sin necesidad de atmósfera inerte ni equipamiento complejo, alcanzando altos valores de PLQY y una emisión ampliamente sintonizable. La escalabilidad del proceso, indicada hasta 50 veces el volumen de reacción, refuerza su interés desde un punto de vista tecnológico.

Limitaciones

El proceso es sensible a la relación Cs/Pb, pudiendo aparecer fases secundarias para contenidos elevados de cesio. Además, la dependencia de ligandos

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica orgánicos y disolventes polares puede limitar su aplicación directa en procesos industriales a gran escala sin etapas adicionales de optimización.



Water-assisted size- and shape-control of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals

Descripción técnica

Las perovskitas de haluro de plomo presentan, en general, una elevada sensibilidad frente a disolventes polares como el agua, lo que suele provocar su degradación estructural. Sin embargo, **X. Zhang et al. [2]**, en un trabajo publicado en *Angewandte Chemie International Edition* en 2018, demostraron que la incorporación controlada de pequeñas cantidades de agua en el sistema de reacción permite sintetizar nanocristales estables de CsPbBr₃ mediante el método LARP. Asimismo, observaron que el contenido de agua influye directamente en la nucleación, el crecimiento cristalino, la morfología y las propiedades ópticas finales, permitiendo modular el tamaño de partícula y el ajuste de la banda prohibida.

Tipo de perovskita sintetizada

Nanocristales de perovskita totalmente inorgánica CsPbBr₃ obtenidos mediante el método de reprecipitación asistida por ligandos (LARP), evaluando específicamente la influencia del contenido de agua como parámetro de control estructural y óptico.

Condiciones principales de síntesis

La síntesis se realizó mediante el método LARP, operando a temperatura ambiente (≈ 25 °C) y bajo condiciones ambientales, empleando ligandos orgánicos para la estabilización coloidal y la pasivación superficial.

La disolución precursora se preparó a partir de sales de cesio y plomo en un disolvente polar, junto con ligandos orgánicos encargados de controlar el crecimiento de los nanocristales. La nucleación y el crecimiento se iniciaron mediante la adición rápida de distintos volúmenes de esta disolución (0,5; 1 y 2 mL) sobre 10 mL de tolueno bajo agitación vigorosa. De forma adicional, se introdujeron cantidades controladas de agua (0, 30 y 60 μ L) como aditivo en la mezcla de reacción.

Tras la formación de la dispersión coloidal, las muestras se purificaron mediante centrifugación a 7000 rpm durante 5 minutos, eliminando las partículas de mayor

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica tamaño y recuperando el sobrenadante como dispersión estable de nanocristales.

Tamaño de partícula y morfología

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión mostradas en la Ilustración 3d–f evidencian que el contenido de agua tiene un efecto directo sobre el tamaño medio y la morfología de los nanocristales. Los histogramas de distribución incluidos en la Ilustración 3g–i indican tamaños medios de aproximadamente 2,1 nm, 4,4 nm y 5,8 nm para 0, 30 y 60 μL de agua, respectivamente. Estos valores se corresponden con máximos de emisión situados en 460 nm, 505 nm y 518 nm, lo que confirma la relación entre tamaño de partícula y desplazamiento espectral.

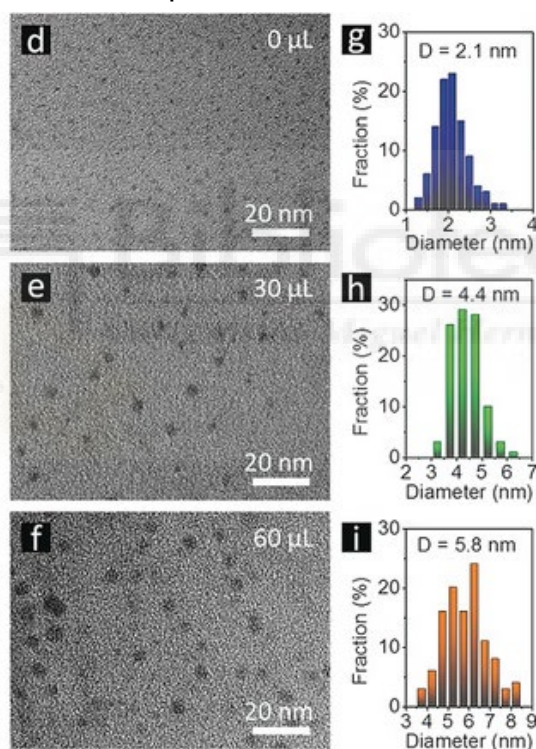


Ilustración 3. Imágenes de TEM (d, e y f) e histogramas de distribución del tamaño de partícula (g, h, e i) de NC de CsPbBr₃ sintetizados con 0, 30 y 60 μL de agua aditivada, respectivamente.

En ausencia de agua, los nanocristales presentan morfología esférica y distribución relativamente uniforme. Por el contrario, al incorporar 30 y 60 μL se

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica
observa la formación de nanoplaquetas rectangulares de contorno aproximadamente cuadrado, tal como se aprecia en la Ilustración 4c y 4d.

Estructura cristalina

Las imágenes de HRTEM presentadas en la Ilustración 4a y 4b muestran franjas reticulares bien definidas con un espaciamiento de 0,29 nm correspondiente a la dirección cristalina (202), en concordancia con los resultados de difracción de rayos X mostrados en la Ilustración 4a. En las nanoplaquetas obtenidas con 60 μL de agua (Ilustración 4e) se determinó una distancia interplanar de 0,58 nm, atribuida a los planos (001) de la fase ortorrómbica de CsPbBr_3 , confirmando la elevada cristalinidad de los nanomateriales sintetizados.

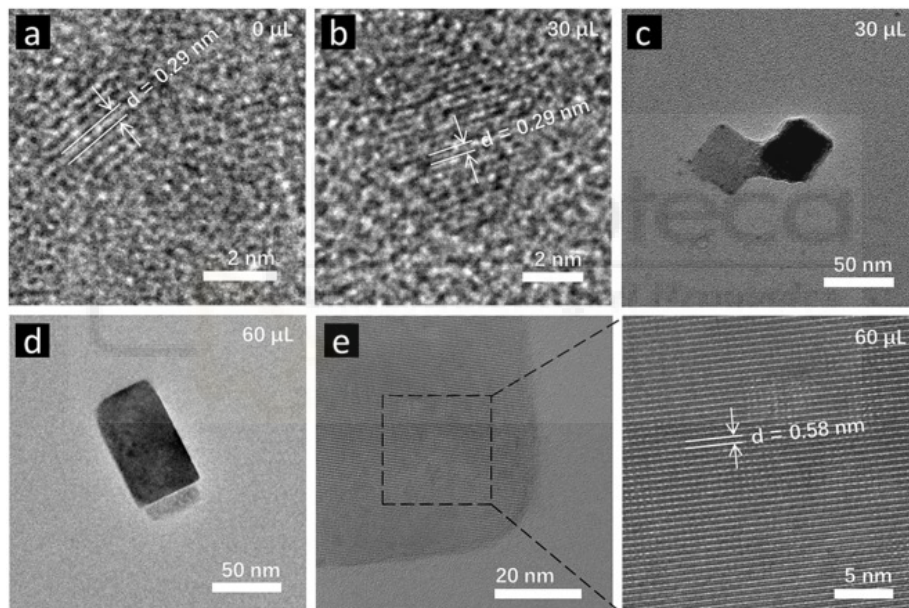


Ilustración 4. Imágenes de TEM (d, e y f) e histogramas de distribución del tamaño de partícula (g, h, e i) de NC de CsPbBr_3 sintetizados con 0, 30 y 60 μL de agua aditivada, respectivamente.

Propiedades ópticas relevantes

El control del contenido de agua permite ajustar la emisión en el visible mediante la modificación del tamaño de partícula. Bajo condiciones optimizadas, los nanocristales alcanzan un PLQY del 90%. Además, fueron empleados en la fabricación de dispositivos híbridos

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica invertidos inorgánico/orgánico, alcanzando una luminancia máxima de $4428 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ y una eficiencia cuántica externa (EQE) del 1,7 %.

Síntesis del método

Tipo de nanopartículas que produce

Nanocristales coloidales de CsPbBr_3 con morfología ajustable, incluyendo partículas esféricas y nanoplaquetas rectangulares, elevada cristalinidad y emisión sintonizable en función del tamaño.

Rango de calidad, tamaño y estabilidad

El método permite obtener nanocristales con tamaños comprendidos entre 2,1 y 5,8 nm, alta calidad estructural confirmada por DRX (Difracción de Rayos X) y HRTEM, y valores de PLQY de hasta el 90%. La estabilidad óptica depende del control preciso tanto del contenido de agua como del volumen de disolución precursora.

Aplicaciones más adecuadas

Debido a su elevada eficiencia luminosa y a la posibilidad de ajuste fino de la emisión, estos nanocristales son adecuados para dispositivos emisores de luz, particularmente en arquitecturas híbridas invertidas y en aplicaciones optoelectrónicas basadas en perovskitas inorgánicas.

Comentario crítico

Ventajas

El método LARP permite una síntesis sencilla a temperatura y atmósfera ambiente, incorporando el agua como parámetro activo de control morfológico en lugar de considerarla únicamente un agente degradante. Se alcanzan altos valores de PLQY y se demuestra la viabilidad del material en dispositivos reales, lo que refuerza su interés tecnológico.

Limitaciones

El sistema es altamente sensible a pequeñas variaciones en el contenido de agua y en el volumen de disolución precursora, lo que puede afectar significativamente el tamaño, la morfología y la estabilidad óptica. Además, el

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica
control fino del equilibrio entre nucleación y crecimiento requiere una optimización cuidadosa para evitar heterogeneidad morfológica.



Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Precursor solution volume-dependent ligand-assisted synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanocrystals

Descripción técnica

La técnica de LARP constituye un método eficaz para la síntesis de nanocristales de perovskita de haluro organometálico. En este contexto, **Tang et al. [3]**, en un trabajo publicado en *Journal of Alloys and Compounds* en 2019, analizaron de forma sistemática el efecto dual asociado a la variación del volumen de disolución precursora (PSV) en el sistema LARP, parámetro que modifica simultáneamente la cantidad total de precursor disponible y la polaridad del medio de reacción. Dado que la morfología y el estado superficial de los PNC determinan directamente sus propiedades ópticas, los autores destacaron la importancia de comprender cómo este efecto dual influye en los procesos de nucleación y crecimiento para garantizar una adecuada reproducibilidad entre lotes.

Tipo de perovskita sintetizada

Nanocristales de perovskita híbrida orgánico-inorgánica CH₃NH₃PbBr₃ obtenidos mediante el método LARP, evaluando la influencia del volumen de disolución precursora sobre su tamaño, cristalinidad y propiedades ópticas.

Condiciones principales de síntesis

La síntesis se llevó a cabo mediante el método LARP, operando a temperatura ambiente (≈ 25 °C) y bajo condiciones ambientales, empleando ligandos orgánicos para la estabilización coloidal y la pasivación superficial.

La disolución precursora se preparó disolviendo 0,16 mmol de CH₃NH₃Br y 0,20 mmol de PbBr₂ en 5 mL de DMF, añadiendo posteriormente 0,5 mL de ácido oleico y 0,08 mmol de bromuro de octilamonio hasta obtener una disolución transparente. La nucleación y el crecimiento se iniciaron mediante la adición rápida de distintos volúmenes de esta disolución (0,5 mL; 1 mL; 2 mL) sobre 10 mL de tolueno bajo agitación vigorosa.

Las dispersiones obtenidas se purificaron mediante centrifugación a 7000 rpm durante 5 minutos, eliminando las partículas de mayor tamaño y recuperando el sobrenadante como dispersión coloidal estable.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Tamaño de partícula y morfología

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM), las micrografías de alta resolución (HRTEM) e histogramas de distribución de tamaño correspondientes se muestran en la Ilustración 5. En todos los casos, los PNC de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ presentan morfología esférica y buena dispersión.

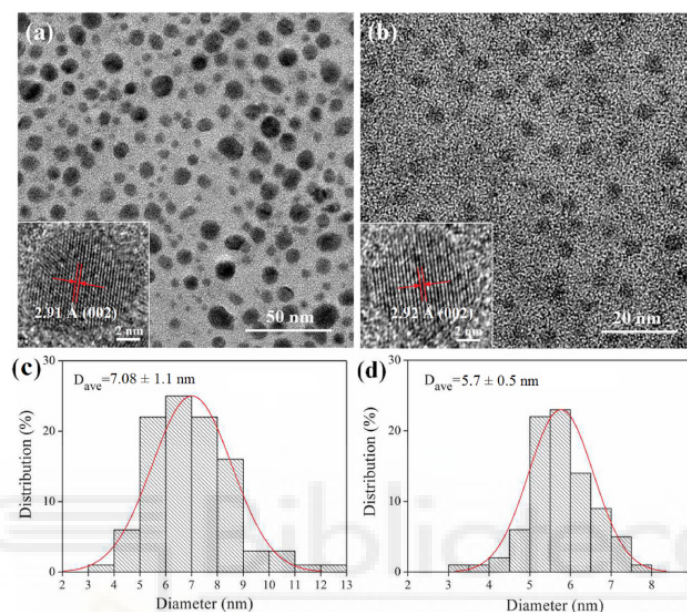


Ilustración 5. Imágenes TEM, HR-TEM e histogramas de distribución de tamaño de los PNC sintetizados con 0,5 mL (a y c) y 2 mL (b y d) de solución precursora.

Las imágenes HRTEM revelan franjas reticulares bien definidas, indicativas de elevada cristalinidad. Se determinaron distancias interplanares de 2,91 y 2,92 Å, valores muy próximos al correspondiente al plano (002) obtenido mediante difracción de rayos X (2,95 Å), lo que confirma la coherencia estructural del material sintetizado.

El diámetro medio de los nanocristales fue de $7,08 \pm 1,1 \text{ nm}$ para la muestra sintetizada con 0,5 mL de disolución precursora y de $5,7 \pm 0,5 \text{ nm}$ para la muestra obtenida con 2 mL. La disminución del tamaño al aumentar el PSV se atribuye al incremento del número de núcleos cristalinos formados durante la etapa de nucleación. A PSV bajo, la menor cantidad de precursor genera menos núcleos, favoreciendo el crecimiento de cristales de mayor tamaño. En cambio, a PSV elevado, el mayor número de núcleos conduce a una inhibición del crecimiento individual de cada cristal.

Estructura cristalina

Los resultados de DFX, en concordancia con las observaciones de HRTEM, confirman la formación de la fase cristalina característica de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. La coincidencia entre las distancias interplanares experimentales y el valor del plano (002) evidencia la elevada calidad estructural de los nanocristales obtenidos mediante el proceso LARP.

Propiedades ópticas relevantes

La variación del volumen de disolución precursora influye directamente sobre el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY) y sobre la estabilidad temporal de la emisión. Tal como se recoge en la Tabla 2, la muestra sintetizada con 0,5 mL presenta un PLQY inicial del 85%, manteniéndose en 78% tras 15 días y en 67% tras 30 días. Para 1 mL, los valores obtenidos fueron 58% inicialmente, 53% a los 15 días y 12% a los 30 días. En el caso de 2 mL, el rendimiento disminuye hasta 20% inicial, 3% a los 15 días y 2% a los 30 días.

Tabla 2..PLQY obtenidos para los PNC en diferentes intervalos de tiempo.

Muestra	PLQY(%)	PLQY(%) (15 días)	PLQY(%) (30 días)
0,5 ml	85	78	67
1ml	58	53	12
2ml	20	3	2

Estos resultados indican que la condición optimizada corresponde a la adición de 0,5 mL de disolución precursora, ya que proporciona el mejor compromiso entre eficiencia cuántica inicial y estabilidad temporal.

Síntesis del método

Tipo de nanopartículas que produce

Nanocristales coloidales esféricos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ con tamaño controlable mediante la variación del volumen de disolución precursora y elevada cristalinidad estructural.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Rango de calidad, tamaño y estabilidad

El método permite obtener nanocristales con tamaños comprendidos entre aproximadamente 5,7 y 7,1 nm, alta calidad estructural confirmada por TEM y DRX, y valores de PLQY de hasta el 85% bajo condiciones optimizadas. La estabilidad óptica depende de forma crítica del PSV empleado.

Aplicaciones más adecuadas

Debido a su elevada eficiencia luminosa bajo condiciones optimizadas, estos nanocristales son adecuados para aplicaciones en dispositivos emisores de luz y otras tecnologías optoelectrónicas basadas en perovskitas híbridas.

Comentario crítico

Ventajas

El estudio identifica claramente el efecto dual del volumen de disolución precursora sobre la nucleación y el crecimiento, proporcionando una base experimental sólida para optimizar la reproducibilidad y las propiedades ópticas en el proceso LARP. Además, la síntesis se realiza a temperatura ambiente y sin necesidad de atmósfera inerte.

Limitaciones

El sistema es altamente sensible a pequeñas variaciones en el PSV, lo que puede afectar significativamente el tamaño de partícula, el estado superficial y la estabilidad óptica. Asimismo, la naturaleza híbrida orgánica de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ puede limitar su estabilidad frente a condiciones ambientales exigentes.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Self-Assembled Perovskite Nanowire Clusters for High Luminance Red Light-Emitting Diodes

Descripción técnica

La emisión roja intensa en diodos emisores de luz basados en perovskitas (PeLEDs) suele alcanzarse mediante composiciones mixtas de haluros bromo/yodo, lo que frecuentemente provoca problemas de separación de fases y pérdida de estabilidad bajo funcionamiento. Sin embargo, **Bi et al. [4]**, en un trabajo publicado en *Advanced Functional Materials* en 2020, desarrollaron un método de LARP modificado, empleando un medio no polar, que permitió la síntesis a gran escala de cúmulos autoensamblados de nanocables de CsPbI_3 con emisión en torno a 600 nm. El desplazamiento al azul respecto a la emisión del CsPbI_3 en masa (≈ 700 nm) se atribuyó al confinamiento cuántico en los nanocables. Además, el crecimiento direccional a lo largo de la dirección cristalina [011], impulsado por vacantes, favoreció la reparación de defectos superficiales y permitió alcanzar un PLQY del 91%. Finalmente, los dispositivos PeLED fabricados con estos materiales presentaron una eficiencia cuántica externa (EQE) del 6,2%, coordenadas CIE de (0,66, 0,34) y una luminancia récord de $13\,644\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$.

Tipo de perovskita sintetizada

Nanocables autoensamblados de perovskita totalmente inorgánica CsPbI_3 , obtenidos mediante un método LARP modificado en medio orgánico apolar, formando cúmulos estructuralmente estables con emisión roja intensa.

Condiciones principales de síntesis

La síntesis se realizó mediante un método LARP modificado, operando a temperatura ambiente y en atmósfera ambiental, evitando el uso de disolventes polares durante la formación del material.

La preparación del precursor de Cs-oleato se llevó a cabo disolviendo 0,5 mmol de Cs_2CO_3 en 10 mL de ácido oleico ($0,05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), empleando ultrasonidos y calentamiento a $90\text{ }^\circ\text{C}$ hasta completa disolución. Por otra parte, la solución precursora de PbI_2 se preparó disolviendo 0,1 mmol de PbI_2 en una mezcla de

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica
100 μL de ácido oleico, 150 μL de oleilamina y 10 mL de tolueno, manteniéndose a 80 °C bajo agitación continua.

La formación de los nanocables se inició añadiendo 50 μL de Cs-oleato a 2 mL de la solución precursora de PbI_2 en tolueno bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. Tras 2 min se obtuvo la dispersión coloidal con los nanocables y sus estructuras autoensambladas.

Tamaño de partícula y morfología

Las observaciones por microscopía electrónica, mostradas en la Ilustración 6, permiten seguir el mecanismo de crecimiento. En la etapa inicial (Ilustración 6a) se identifican pequeños nanocristales alineados, que actúan como semillas para el crecimiento unidireccional. En la etapa intermedia (Ilustración 6b), los nanocables aparecen más largos y definidos, evidenciando un crecimiento preferencial en longitud mientras el diámetro permanece aproximadamente constante. Finalmente, en el producto final (Ilustración 6c), los nanocables se agrupan formando cúmulos autoensamblados.

Las imágenes de mayor aumento (Ilustración 6d–f) confirman la elevada cristalinidad tanto de los nanocristales iniciales como de los nanocables formados, mostrando un crecimiento claramente direccional. Además del alargamiento, se observa posible engrosamiento asociado a interacción y fusión lateral entre nanocables próximos.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

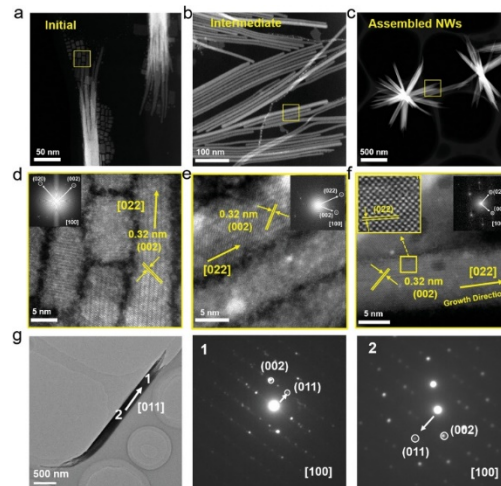


Ilustración 6.a–c) Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de barrido en modo campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-STEM) de bajo aumento y d–f) de resolución atómica que muestran: a,d) NCs y NWs durante la parte inicial de la síntesis; b,e) pequeños racimos de NWs en una etapa intermedia de la síntesis; y c,f) NWs autoensamblados más grandes (cúmulos). Todas las imágenes HAADF-STEM se tomaron a lo largo del eje de la zona [100]. Los recuadros en (d)–(f) son los patrones FFT correspondientes. e) Las imágenes TEM y los patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) de los NWs ensamblados

Estructura cristalina

El crecimiento de los nanocables se produce preferentemente a lo largo de la dirección cristalina [011], lo que se asocia a un mecanismo impulsado por vacantes. Este proceso favorece la reorganización estructural y la reparación de defectos superficiales durante el crecimiento y el autoensamblaje.

Los análisis composicionales (EDS) indican que la distribución de Cs, Pb e I se mantiene homogénea y compatible con la estequiometría de CsPbI_3 en todas las etapas del proceso, confirmando la estabilidad estructural del material sintetizado.

Propiedades ópticas relevantes

Los nanocables autoensamblados presentan una emisión centrada en torno a 600 nm, desplazada hacia el azul respecto al CsPbI_3 en masa (≈ 700 nm) debido al confinamiento cuántico. El material alcanza un PLQY de hasta el 91%, indicando una reducción significativa de pérdidas no radiativas asociada a la mejora en la pasivación superficial.

Los PeLED fabricados con estos cúmulos muestran una eficiencia cuántica externa del 6,2 %, coordenadas CIE (0,66, 0,34) y una luminancia máxima de 13 644 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$. En pruebas de estabilidad acelerada, un dispositivo sin encapsular operando a 11 500 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ presenta una vida media de 13,5 minutos, lo que

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica corresponde a una vida media estimada de 694 horas a $100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, según el factor de aceleración experimentalmente determinado.

Síntesis del método

Tipo de nanopartículas que produce

Nanocables de CsPbI_3 autoensamblados en cúmulos, con crecimiento direccional controlado y elevada cristalinidad estructural.

Rango de calidad, tamaño y estabilidad

El método permite obtener nanocables con emisión roja intensa y PLQY de hasta el 91%, baja densidad de trampas y notable estabilidad estructural y ambiental. Además, el procedimiento es escalable, habiéndose realizado síntesis con cantidades 125 veces superiores manteniendo las mismas condiciones experimentales.

Aplicaciones más adecuadas

Debido a su alta eficiencia luminosa y coordenadas cromáticas adecuadas para emisión roja intensa, estos nanocables resultan especialmente adecuados para dispositivos PeLED de alto brillo y aplicaciones en pantallas y tecnologías de iluminación.

Comentario crítico

Ventajas

El método LARP modificado permite la síntesis de nanocables de CsPbI_3 a temperatura ambiente, en medio no polar y sin necesidad de atmósfera inerte ni técnicas de inyección en caliente. Presenta elevada eficiencia óptica, buena estabilidad estructural y demostrada escalabilidad, alcanzando prestaciones récord en dispositivos PeLED.

Limitaciones

Aunque la eficiencia y luminancia son elevadas, la estabilidad operativa sin encapsulación sigue siendo limitada bajo condiciones de alta luminancia. Además, el control preciso del crecimiento direccional y del autoensamblaje

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica requiere un ajuste cuidadoso de los parámetros sintéticos para garantizar reproducibilidad.



Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Ligand-assisted reprecipitation synthesis of organolead halide perovskite nanocrystals with bright photoluminescence

Descripción técnica

Las perovskitas de haluros organometálicos constituyen materiales de bajo coste con emisiones de banda estrecha y color ajustable, lo que las hace especialmente atractivas para aplicaciones en iluminación y tecnologías de visualización. Sin embargo, en condiciones de baja fluencia de excitación suelen presentar rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia reducidos. En este contexto, **Zhang et al. [5]**, en un trabajo publicado en *ACS Nano* en 2015, desarrollaron una estrategia de LARP para la síntesis de puntos cuánticos coloidales de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con luminiscencia brillante y color sintonizable, alcanzando un rendimiento cuántico absoluto de hasta el 70% a temperatura ambiente y bajas fluencias de excitación. El aumento significativo del rendimiento cuántico de fotoluminiscencia en comparación con partículas micrométricas se atribuyó al confinamiento cuántico y a una pasivación superficial eficaz en superficies ricas en haluro.

Tipo de perovskita sintetizada

Puntos cuánticos coloidales de perovskita híbrida orgánico-inorgánica $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ o I) obtenidos mediante el método LARP, con control de tamaño nanométrico y emisión ajustable en el visible.

Condiciones principales de síntesis

La síntesis se llevó a cabo mediante el método LARP, operando completamente a temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$) y en condiciones ambientales. El haluro orgánico $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ se sintetizó previamente mediante reacción entre metilamina y el ácido halhídrico correspondiente, seguido de evaporación del disolvente, lavado con éter dietílico y secado al vacío.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

La disolución precursora de perovskita se preparó disolviendo 0,16 mmol de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ y 0,20 mmol de PbX_2 en 5 mL de DMF. Posteriormente se añadieron 20 μL de n-octilamina y 0,5 mL de ácido oleico como ligandos de superficie. La nucleación y el crecimiento de los puntos cuánticos (QDs) se iniciaron mediante la adición rápida de 2 mL de la disolución precursora en 10 mL de tolueno bajo agitación vigorosa, observándose inmediatamente una intensa emisión de

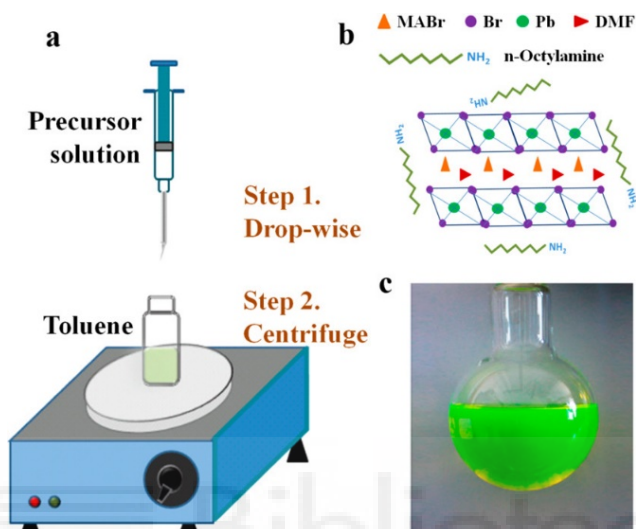


Ilustración 7. (a) Ilustración esquemática del sistema de reacción y el proceso para la técnica LARP. (b) Ilustración esquemática de los materiales de partida en la solución precursora. (c) Imagen óptica típica de una solución coloidal de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

fotoluminiscencia.

Para sistemas ricos en yoduro, la síntesis se realizó en atmósfera controlada para minimizar la degradación, y en determinados casos se empleó dimetilsulfóxido (DMSO) para mejorar la solubilidad del PbCl_2 .

Las dispersiones coloidales se purificaron mediante centrifugación a 7000 rpm durante 10 minutos, recuperándose el sobrenadante como dispersión estable. En algunos casos se evaporaron los disolventes para obtener muestras sólidas destinadas a caracterización estructural.

Tamaño de partícula y morfología

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión presentadas en la Ilustración 8a muestran QDs de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ con morfología aproximadamente esférica y distribución relativamente uniforme. El histograma de tamaño correspondiente, incluido en la Ilustración 8b, indica un diámetro promedio de 3,3 nm con una desviación de $\pm 0,7$ nm.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

La imagen de HRTEM mostrada en la Ilustración 8c revela franjas reticulares bien definidas, indicativas de elevada cristalinidad. En la transformada rápida de Fourier (FFT), incluida en el recuadro de la Ilustración 8c, se identifican distancias interplanares de 1,99 y 2,12 Å correspondientes a los planos cristalográficos (300) y (220), respectivamente.

Estructura cristalina

Los patrones de difracción de rayos X presentados en la Ilustración 8d confirman la formación de una estructura tridimensional bien definida correspondiente a la fase cristalina de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. La concordancia entre los valores interplanares obtenidos por HRTEM y los datos de DRX confirma la alta calidad estructural de los PNCs sintetizados mediante LARP.

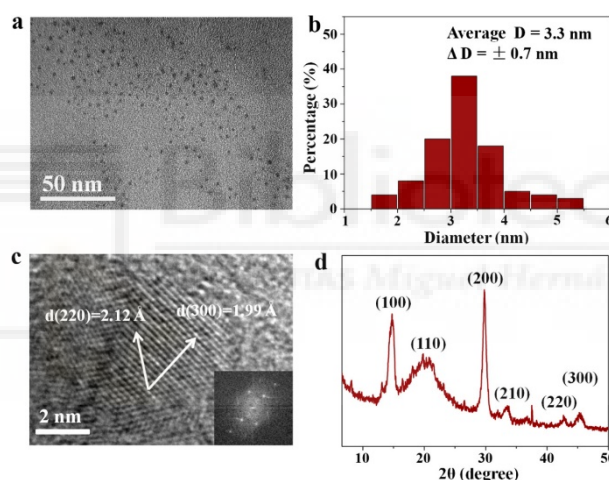


Ilustración 8.(a) Imagen TEM de puntos cuánticos coloidales de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. (b) Análisis de la distribución de tamaños de la muestra mostrada en el panel a. (c) Imagen HRTEM de un punto cuántico típico de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. El recuadro en la esquina inferior derecha muestra la imagen FFT correspondiente. (d) Patrones de XRD de puntos cuánticos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Los índices de Miller correspondientes están marcados en la parte superior de los picos de difracción

Propiedades ópticas relevantes

Los PNCs coloidales presentan rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia comprendidos entre el 50% y el 70%, alcanzando valores máximos del 70% a temperatura ambiente y bajas fluencias de excitación. En comparación con partículas micrométricas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (2–8 μm), los PNCs muestran un incremento notable del PLQY, atribuido al aumento de la energía de enlace del excitón debido a la reducción de tamaño y a la adecuada pasivación superficial rica en haluro.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Las emisiones presentan anchuras a media altura (FWHM) comprendidas entre 20 y 50 nm, indicando emisiones de banda estrecha. Mediante la variación del haluro (Cl, Br, I) es posible ajustar la emisión en un amplio rango espectral, aproximadamente entre 400 y 750 nm.

Además, se demostraron dispositivos emisores de luz blanca empleando QDs verdes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ y $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ como convertidor rojo, obteniéndose una mejora en la calidad de color para aplicaciones en visualización.

Síntesis del método

Tipo de nanopartículas que produce

Puntos cuánticos coloidales de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ con tamaño promedio alrededor de 3 nm, alta cristalinidad, emisión estrecha y color ajustable mediante control composicional y de tamaño.

Rango de calidad, tamaño y estabilidad

El método permite obtener QDs con tamaño medio de aproximadamente 3,3 nm, elevada calidad estructural confirmada por HRTEM y DRX, y PLQY de hasta el 70%. La pasivación mediante n-octilamina y ácido oleico resulta esencial para reducir defectos superficiales y mejorar la estabilidad coloidal.

Aplicaciones más adecuadas

Debido a su emisión estrecha, alta pureza cromática y posibilidad de ajuste espectral, estos QDs son adecuados para tecnologías de visualización, LEDs de conversión de color, láseres, dispositivos electroluminiscentes y sensores ópticos.

Comentario crítico

Ventajas

El método LARP permite la síntesis de QDs altamente luminiscentes a temperatura ambiente, sin necesidad de atmósfera inerte ni técnicas complejas como la inyección en caliente. Ofrece control efectivo del tamaño, buena estabilidad coloidal y amplia sintonización espectral mediante ajuste composicional.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Limitaciones

El PLQY máximo, aunque elevado, es inferior al alcanzado en sistemas totalmente inorgánicos optimizados. Además, la estabilidad ambiental de las perovskitas híbridas orgánicas puede limitar su aplicación directa sin encapsulación adecuada o estrategias adicionales de estabilización.



Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

A Facile Methodology for Engineering the Morphology of CsPbX₃ Perovskite Nanocrystals under Ambient Condition

Descripción técnica

Las perovskitas totalmente inorgánicas de haluro de plomo y cesio constituyen materiales especialmente atractivos para aplicaciones optoelectrónicas debido a su elevada pureza cromática y su potencial en dispositivos emisores de luz y fotovoltaicos. En este contexto, **Seth y Samanta [6]**, en un trabajo publicado en *Scientific Reports* en 2016, describieron una síntesis sencilla, altamente reproducible y realizada a temperatura ambiente en atmósfera abierta que permite obtener seis morfologías diferentes de nanocristales de CsPbX₃ (X = Cl, Br, I), simplemente variando el antidisolvente, la proporción de ligandos y el tiempo de reacción. Asimismo, demostraron una evolución secuencial controlada de distintas geometrías, incluyendo puntos cuánticos, nanoplaquetas, nanobarras, nanocubos, nanovarillas y nanoalambres, todas ellas con elevada calidad cristalina y rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia significativos.

Tipo de perovskita sintetizada

Nanocristales coloidales de perovskita totalmente inorgánica CsPbX₃ (X = Cl, Br, I), obtenidos mediante un método de precipitación por antidisolvente asistido por ligandos, con control morfológico preciso.

Condiciones principales de síntesis

La síntesis se llevó a cabo mediante un procedimiento de precipitación por antidisolvente a temperatura ambiente y en atmósfera abierta. La disolución precursora se preparó disolviendo CsBr y PbBr₂ en proporción molar 1:1 en 4 mL de DMF, empleando típicamente 0,15 mmol de cada sal.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

La nucleación se inició añadiendo 200 μL de la disolución precursora gota a gota sobre 4 mL de un antidisolvente menos polar (acetato de etilo o tolueno) bajo agitación vigorosa. En el medio de reacción se incorporaron cantidades controladas de oleilamina (OLA, 20–70 μL) y ácido oleico (OA, 0,2–0,5 mL), que actúan como ligandos de superficie regulando la cinética de crecimiento y la estabilización coloidal.

La morfología final se ajustó mediante tres parámetros clave: el tipo de antidisolvente, la proporción OLA/OA y el tiempo de reacción.

Tamaño de partícula y morfología

Las micrografías TEM mostradas en las Ilustraciones 9 y 10 evidencian que el sistema permite una evolución secuencial de morfologías en función del medio y del tiempo.

En acetato de etilo, se observa inicialmente la formación de QDS con tamaño promedio de $2,6 \pm 0,9$ nm (Ilustración 9a–b). El análisis HRTEM muestra un espaciado interplanar de 0,559 nm asignable al plano (100). Tras aproximadamente 10 minutos de reacción aparecen nanoplaquetas (NPL) cuadradas con dimensiones laterales cercanas a 60 nm y espesor aproximado de 4,8 nm (Ilustración 9c–d). Con tiempos prolongados (≈ 40 h), las NPL evolucionan hacia nanobarras con dimensiones promedio de 140 nm de longitud y 55 nm de ancho (Ilustración 9e–f), confirmándose su alta cristalinidad mediante HRTEM y patrones FFT/SAED.

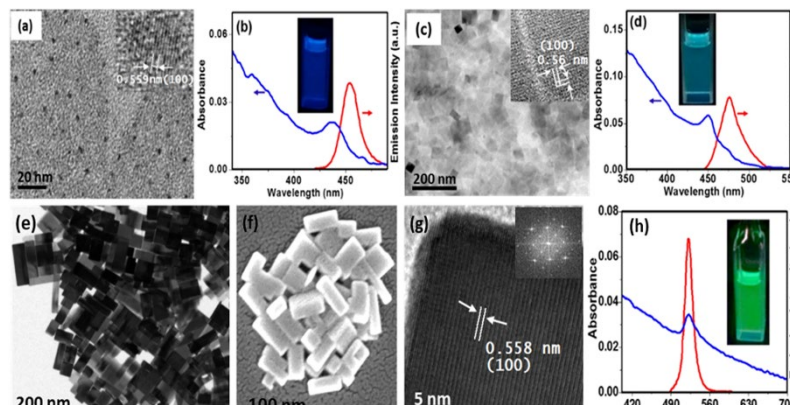


Ilustración 9. (a) imagen TEM de los QD e imagen HRTEM (recuadro) de un solo QD, (b) espectros de absorción óptica y PL (azul) de los QD, (c) imágenes TEM y HRTEM (recuadro) de los NPL, (d) espectros de absorción óptica y PL (cian) de los NPL, (e – g) imágenes TEM, FESEM y HRTEM (el recuadro muestra FFT), respectivamente, de las nanobarras y (h) espectros de absorción óptica y PL (verde) de las nanobarras.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

En tolueno, el crecimiento sigue una ruta distinta (Ilustración 10). Inicialmente se forman nanocubos de 12 ± 2 nm (Ilustración 10a–b), con planos (100) y (110) identificables por HRTEM. Con mayores tiempos de reacción y altas concentraciones de OLA se obtienen nanocubos de mayor tamaño (~ 34 nm), mientras que a bajas concentraciones de OLA se favorece el crecimiento anisotrópico hacia nanobarras (~ 800 nm de longitud) y, finalmente, nanoalambres con diámetros ~ 70 nm y longitudes micrométricas (≥ 15 μm) (Ilustración 10f–j).

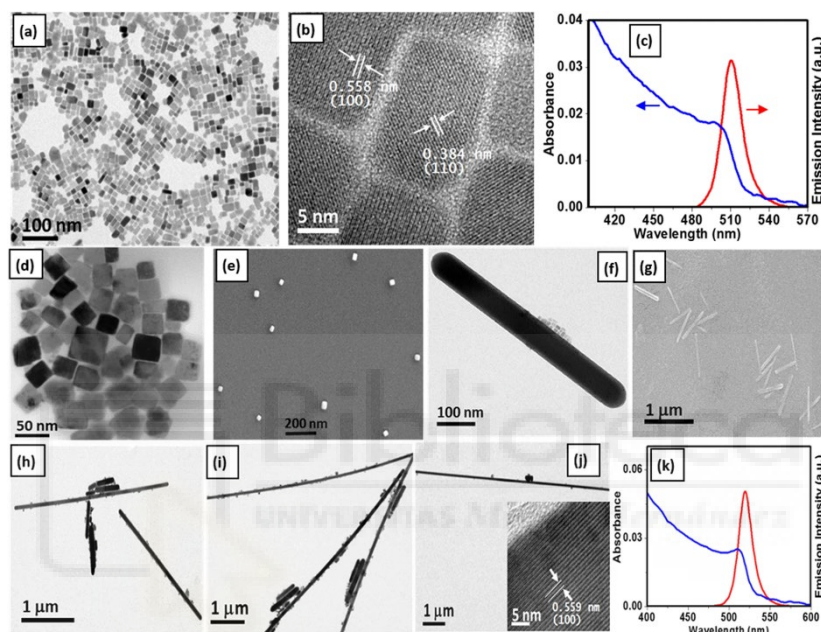


Ilustración 10. (a) TEM, (b) imagen HR-TEM y (c) espectros de absorción óptica y PL de nanocubos (~ 12 nm), (d) imágenes TEM y (e) FESEM de nanocubos más grandes (~ 34 nm), (f) imágenes TEM y (g) FESEM de nanobarras, (h, i y j) imágenes TEM de longitud creciente de las nanobarras después de 5, 25 y 40 horas de reacción respectivamente, (j - Recuadro) imagen HR-TEM y (k) espectros de absorción y PL de los nanocables correspondientes.

Estructura cristalina

El análisis por HR-TEM y los patrones de difracción confirman que todas las morfologías presentan elevada cristalinidad y estructura ortorrómbica característica de CsPbBr_3 . Los planos identificados incluyen principalmente (100) y (110), coherentes con los datos de difracción de rayos X.

El intercambio aniónico posterior, realizado mediante adición controlada de PbCl_2 o PbI_2 en DMF, permite ajustar gradualmente la composición halogenada sin alterar significativamente la morfología, demostrando la versatilidad estructural del método.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Propiedades ópticas relevantes

Las propiedades ópticas muestran una fuerte dependencia de la morfología y el tamaño.

Los QD presentan absorción excitónica en la región azul y emisión alrededor de 454 nm, con PLQY cercano al 27% y vida media aproximada de 3,9 ns.

Las NPL muestran emisión en torno a 476 nm, con PLQY $\approx 19\%$ y vida media $\approx 5,1$ ns.

Las nanobarras obtenidas en acetato de etilo presentan emisión alrededor de 522 nm, con PLQY $\approx 61\%$ y vida media $\approx 14,2$ ns, indicando una reducción significativa de recombinaciones no radiativas.

En tolueno, los nanocubos pequeños presentan PLQY $\approx 77\%$ y vida media $\approx 11,3$ ns, mientras que los nanocubos grandes alcanzan $\approx 54\%$. Las nanobarras y nanoalambres muestran PLQY del orden de 34% y 29%, respectivamente.

Estas diferencias evidencian la fuerte influencia del confinamiento, la anisotropía y la pasivación superficial inducida por el balance OLA/OA, ya que las variaciones en la posición de emisión se relacionan con cambios en el confinamiento cuántico derivados del tamaño y la morfología, mientras que los incrementos de PLQY y vida media indican una menor contribución de recombinaciones no radiativas asociadas a defectos superficiales.

Síntesis del método

Tipo de nanopartículas que produce

El método permite obtener seis morfologías distintas: puntos cuánticos, nanoplaquetas, nanobarras, nanocubos, nanovarillas y nanoalambres, todas ellas con alta cristalinidad y estabilidad coloidal.

Rango de calidad, tamaño y estabilidad

Se alcanzan tamaños desde $\sim 2,6$ nm en QD hasta nanoalambres micrométricos, con PLQY máximos del orden de 77% en nanocubos y 61% en nanobarras. La calidad estructural es elevada y reproducible bajo condiciones ambientales.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Aplicaciones más adecuadas

Debido a su elevada pureza cromática y eficiencia óptica en determinadas morfologías, estos nanocristales resultan adecuados para dispositivos emisores de luz, tecnologías de visualización y aplicaciones fotovoltaicas.

Comentario crítico

Ventajas

El método permite una síntesis en un solo recipiente, a temperatura ambiente y en atmósfera abierta, con control preciso de la morfología mediante parámetros sencillos. Presenta buena reproducibilidad, versatilidad composicional mediante intercambio aniónico y altos valores de PLQY en geometrías optimizadas.

Limitaciones

El rendimiento cuántico varía significativamente con la morfología, siendo menor en estructuras altamente anisotrópicas. Además, la coexistencia de múltiples poblaciones durante la evolución secuencial requiere etapas adicionales de separación para obtener muestras homogéneas.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Size-dependent bandgap tuning and high photoluminescence efficiency of perovskite quantum dots by temperature-controlled ligand-assisted reprecipitation

Descripción técnica

Huang et al. [7], en un trabajo publicado en *Advanced Science* en 2015, demostraron la capacidad de ajustar con precisión el tamaño y la energía de banda prohibida de puntos cuánticos de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ mediante el control de la temperatura del antisolvente en un proceso de LARP. Este ajuste térmico permitió obtener una dispersión de tamaño estrecha, así como un desplazamiento controlado de la emisión entre 475 y 520 nm y rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia excepcionalmente elevados, comprendidos entre el 74% y el 93%.

Tipo de perovskita sintetizada

PQD coloidales de perovskita híbrida orgánico-inorgánica $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ obtenidos mediante LARP con control térmico del antisolvente, permitiendo ajuste del bandgap y de la eficiencia de emisión.

Condiciones principales de síntesis

La síntesis se realizó mediante el método LARP, disolviendo los precursores en DMF y provocando la nucleación por inyección rápida en tolueno bajo agitación vigorosa. La temperatura del tolueno se controló entre 0 y 60 °C, actuando como parámetro clave para regular el tamaño final de los PQD.

La disolución precursora se preparó disolviendo 0,4 mmol de PbBr_2 en 10 mL de DMF, añadiendo posteriormente 0,1 mL de oleilamina y 1,0 mL de ácido

oleico, con agitación ultrasónica tras cada adición. Finalmente se incorporaron 0,32 mmol de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ hasta obtener una solución completamente transparente.

Para inducir la formación de los PQD, se inyectaron rápidamente 0,5 mL de esta disolución en 5 mL de tolueno previamente ajustado a la temperatura deseada (0–60 °C). Tras la inyección se observó inmediatamente una intensa emisión luminosa, confirmando la rápida nucleación. Las dispersiones se purificaron

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica mediante centrifugación a 14 500 rpm durante 5 minutos, recuperando el sobrenadante luminiscente.

Tamaño de partícula y morfología

Las micrografías TEM mostradas en la Ilustración 11 evidencian que el tamaño medio de los PQD aumenta progresivamente con la temperatura de síntesis. Para muestras preparadas a 0, 30 y 60 °C se obtuvieron diámetros promedio de aproximadamente 1,8 nm, 2,8 nm y 3,6 nm, respectivamente.

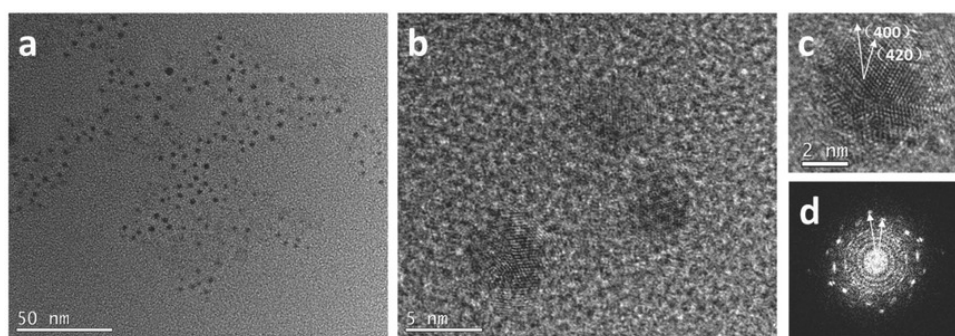


Ilustración 11. a) puntos cuánticos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ representativos (60 °C); b) la imagen HRTEM correspondiente; c) una única partícula seleccionada a gran aumento; y d) el patrón FFT para la misma región de la imagen.

La distribución de tamaños es estrecha en todos los casos, lo que se refleja en la anchura reducida de las bandas de emisión (FWHM entre 28 y 36 nm), indicando un buen control del crecimiento nanocristalino.

Estructura cristalina

Los resultados estructurales confirman la formación de PQD cristalinos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, coherentes con la fase tridimensional típica de esta perovskita. La elevada calidad cristalina contribuye a la reducción de defectos estructurales y a la mejora de la eficiencia óptica observada.

Propiedades ópticas relevantes

El control térmico del antisolvente permite ajustar simultáneamente el tamaño de los PQD, su energía de banda prohibida y la longitud de onda de emisión.

Bajo excitación UV (365 nm), se observa un desplazamiento progresivo al rojo de la emisión al aumentar la temperatura de síntesis (Ilustración 12a). Los espectros de fotoluminiscencia muestran picos ajustables entre 475 y 520 nm (Ilustración 12b), mientras que los espectros de absorción presentan un

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

corrimiento del borde de absorción hacia longitudes de onda mayores con el incremento de temperatura (Ilustración 12c). Este comportamiento es coherente con el efecto de confinamiento cuántico: menor tamaño $\rightarrow$ mayor bandgap $\rightarrow$ emisión azulada; mayor tamaño $\rightarrow$ menor bandgap $\rightarrow$ emisión desplazada al rojo.

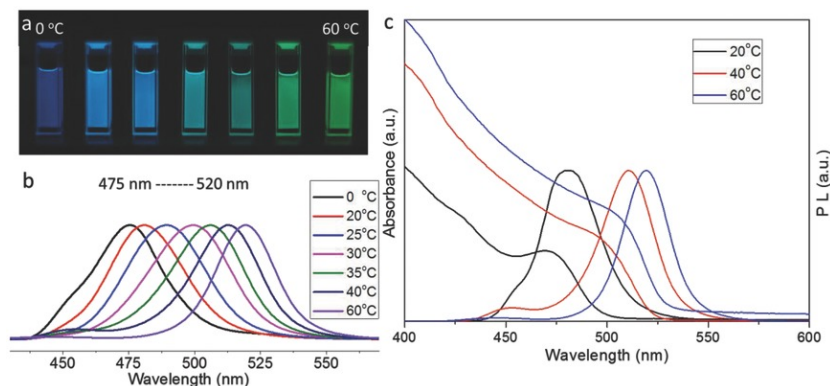


Ilustración 12. Ilustración 12 a) fotografía de soluciones coloidales en tolueno bajo excitación con lámpara UV ($\lambda = 365$ nm); b) capacidad de ajuste de los espectros PL en el rango de longitudes de onda indicadas; c) espectros de absorción óptica con los respectivos espectros PL para las tres muestras sintetizadas a diferentes temperaturas de precipitación como se indica.

El PLQY absoluto aumenta sistemáticamente con la temperatura de precipitación, pasando de 74% a 0 °C hasta 93% a 60 °C. Valores intermedios incluyen 81% (20 °C), 84% (25 °C), 89% (30 °C) y 91% (40 °C), tal como se recoge en la Tabla 3.

Tabla 3. Rendimientos cuánticos (QY), tiempos de vida de desintegración promedio (τ_{avg}), tiempos de vida de recombinación radiativa (τ_r) y tiempos de vida de recombinación no radiativa (τ_{nr}) de QD de CH₃NH₃PbBr₃ sintetizados a diferentes temperaturas

	PLQY	$\tau_{promedio}$ [ns]	τ_r [ns]	τ_{nr} [ns]
PQD 0 °C	74	27.2	36.8	104.8
PQD 20 °C	81	19.0	23.4	101.7
PQD 25 °C	84	20.5	24.5	126.7
PQD 30 °C	89	14.5	16.3	128.2
PQD 40 °C	91	13.1	14.4	145.1
PQD 60 °C	93	18.2	19.6	252.6

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Las medidas de fotoluminiscencia resuelta en el tiempo (Ilustración 13) muestran tiempos de vida promedio entre 13 y 27 ns. El análisis de los tiempos de recombinación radiativa (τ_r) y no radiativa (τ_{nr}), resumido en la Tabla 3, indica que τ_{nr} es considerablemente mayor que τ_r en todas las muestras, lo que implica que las pérdidas no radiativas son relativamente lentas y favorecen recombinación radiativa eficiente. El aumento progresivo de τ_{nr} con la temperatura explica el incremento del PLQY hasta el 93%.

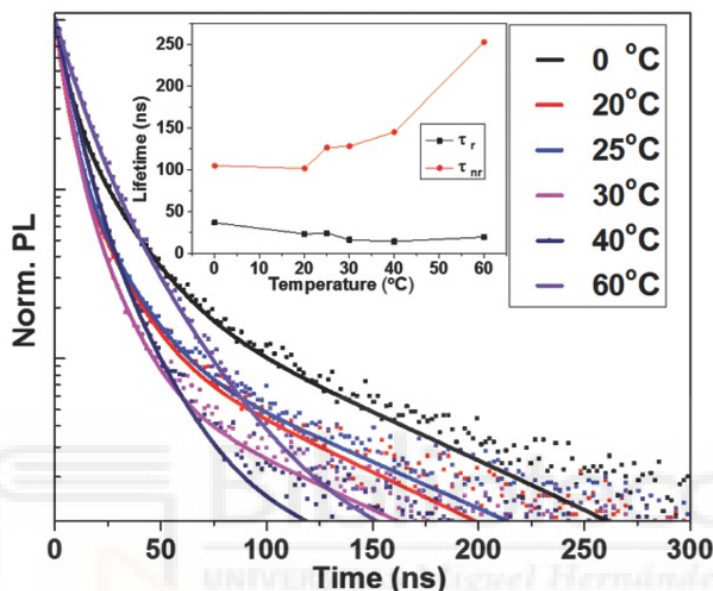


Ilustración 13. Desintegraciones de PL resueltas en el tiempo y curvas ajustadas para muestras de PQD cultivadas de 0 a 60 °C, junto con las tendencias en la vida útil de recombinación radiativa (τ_r) y la vida útil de recombinación no radiativa (τ_{nr}) presentadas en el recuadro

Síntesis del método

Tipo de nanopartículas que produce

Puntos cuánticos coloidales de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ con tamaño ajustable entre aproximadamente 1,8 y 3,6 nm, alta cristalinidad y emisión sintonizable en el rango azul-verde.

Rango de calidad, tamaño y estabilidad

El método permite obtener PQD con dispersión de tamaño estrecha, FWHM reducida y PLQY excepcionalmente elevados (hasta 93 %). El control térmico del antisolvente constituye un parámetro sencillo y eficaz para optimizar simultáneamente tamaño y eficiencia.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Aplicaciones más adecuadas

Debido a su alta eficiencia de emisión, banda estrecha y ajuste espectral fino, estos PQD son adecuados para dispositivos emisores de luz, tecnologías de visualización y aplicaciones optoelectrónicas basadas en emisión controlada en el rango azul-verde.

Comentario crítico

Ventajas

El método LARP con control térmico permite un ajuste fino y reproducible del tamaño y del bandgap mediante un parámetro experimental simple como la temperatura. Se alcanzan PLQY muy elevados (**hasta 93 %**) sin necesidad de atmósfera inerte ni técnicas complejas, lo que refuerza su viabilidad tecnológica.

Limitaciones

El rendimiento sintético puede verse limitado por la formación simultánea de material a granel, especialmente a temperaturas elevadas. Además, el sistema sigue siendo una perovskita híbrida orgánica, lo que puede comprometer su estabilidad ambiental a largo plazo frente a alternativas totalmente inorgánicas.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Facile and rapid synthesis of high performance perovskite nanocrystals

CsPb(X/Br)₃ (X = Cl, I) at room temperature

Descripción técnica

Deng et al. [8], en un trabajo publicado en *Optical Materials* en 2020, sintetizaron nanocristales de perovskita totalmente inorgánica **CsPbBr₃** directamente a temperatura ambiente mediante un método LARP modificado. Posteriormente, llevaron a cabo un proceso de intercambio aniónico empleando soluciones acuosas de sales inorgánicas de KCl y KI, lo que permitió modular de forma precisa la banda prohibida del material. Los nanocristales obtenidos presentaron elevada eficiencia luminosa, buena estabilidad frente a humedad y aire, y una emisión ajustable en prácticamente toda la región visible, aproximadamente entre 419 y 670 nm. De este modo, el intercambio iónico con sales de potasio se planteó como una estrategia sencilla, económica y potencialmente escalable para el control del bandgap en nanocristales sintetizados a temperatura ambiente.

Tipo de perovskita sintetizada

Nanocristales coloidales cúbicos de CsPbBr₃ sintetizados a temperatura ambiente (NC-RT), así como composiciones mixtas CsPb(Cl/Br)₃ y CsPb(I/Br)₃ obtenidas mediante intercambio aniónico controlado.

Condiciones principales de síntesis

La síntesis de CsPbBr₃ se realizó mediante un método LARP modificado a temperatura ambiente. Se disolvieron 0,1 mmol de PbBr₂ en 1 mL de DMF y 0,1 mmol de CsBr en 1 mL de DMSO. A esta disolución se añadieron 0,05 mL de ácido oleico (OA) y 0,05 mL de oleilamina (OAm) como ligandos estabilizantes.

Tras agitación hasta completa disolución, se inyectaron rápidamente 0,2 mL de la solución precursora en 10 mL de tolueno bajo agitación vigorosa, observándose inmediatamente una intensa emisión verde, indicativa de la formación de nanocristales coloidales de CsPbBr₃.

El intercambio aniónico se realizó añadiendo pequeñas cantidades de soluciones acuosas de KCl (1–10 mg/mL) o KI (5–160 mg/mL) a la dispersión coloidal en

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica tolueno. La reacción ocurre en la interfaz agua–tolueno, actuando esta como canal de intercambio iónico. Tras agitación breve (~5 min) y reposo (~2 min), el sobrenadante orgánico se separó rápidamente de la interfaz para minimizar el contacto con agua y se purificó por centrifugación a 7000 rpm durante 5 minutos.

Tamaño de partícula y morfología

Desde el punto de vista morfológico, las micrografías TEM/HRTEM indican que los NC parentales de CsPbBr_3 presentan morfología cúbica. Tras el intercambio aniónico, los NC de $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ (emisión ~419 nm) y $\text{CsPb}(\text{I}/\text{Br})_3$ (emisión ~670 nm) conservan la morfología cúbica, lo que sugiere que la reacción de intercambio produce una alteración estructural limitada. En HRTEM se observa el cambio en la distancia de red, consistente con la sustitución: al introducir Cl^- (radio iónico menor) se produce contracción reticular, mientras que al introducir I^- (radio iónico mayor) se favorece la expansión. Estos resultados se recogen en la Ilustración 14a–b.

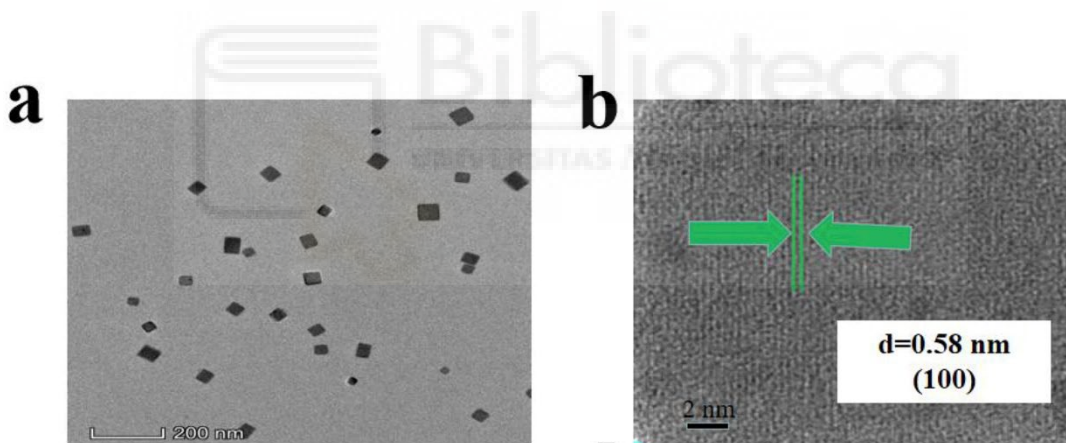


Ilustración 14. (a) y (b): imágenes TEM y HR-TEM de NCs de perovskita CsPbBr_3

Estructura cristalina

El intercambio de Br^- por Cl^- o I^- se produce en la interfaz agua–tolueno debido a la baja miscibilidad entre fases. Las sales KCl/KI permanecen mayoritariamente en fase acuosa, mientras que los nanocristales se mantienen en la fase orgánica, lo que permite una separación limpia del producto.

La modificación del parámetro de red observada por HRTEM se correlaciona con la variación del bandgap estimado, cuyos valores se recogen en la Tabla 4 (intercambio con KCl) y en la Tabla 5 (intercambio con KI).

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

En la Tabla 4 se observa que el bandgap aumenta progresivamente desde 2,39 eV hasta 3,00 eV al incrementar la concentración de KCl, coherente con la sustitución parcial de Br^- por Cl^- .

Tabla 4. PLQY absoluto de NC de CsPbBr_3 preparados bajo diferentes concentraciones de sal de KCl.

Cloruro de potasio (mg/mL)	Emisión (nm)	Energía de banda ^a (eV)	Ancho de banda (nm)	PLQY absoluto
0	520	2.39	18	86%
1	515	2.44	22	85%
2	505	2.50	21	76%
4	488	2.58	17	63%
6	480	2.63	20	68%
8	472	2.67	16	34%
10	419	3.00	12	8%

En la Tabla 5 se aprecia una disminución progresiva del bandgap desde 2,36 eV hasta 1,87 eV al aumentar la concentración de KI, consistente con la incorporación de I^- .

Tabla 5. PLQY absoluto de NCs CsPbBr_3 obtenidos bajo diferentes concentraciones de sal KI.

Yoduro de potasio (mg/mL)	Emisión (nm)	Energía de banda ^a (eV)	Ancho de banda (nm)	PLQY absoluto
5	522	2.36	19	72%
10	531	2.33	21	64%
20	551	2.35	24	75%
40	611	2.11	30	68%
80	634	2.04	32	70%
160	670	1.87	33	67%

Composición química y propiedades ópticas

En cuanto a propiedades ópticas, las fotografías en luz diurna y bajo lámpara UV evidencian un control preciso del color en función de la composición halogenada (Ilustración 15a–e). Los espectros PL normalizados muestran que la emisión

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica puede desplazarse efectivamente: para $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ se ajusta desde ~ 520 nm hasta ~ 419 nm al aumentar la concentración de KCl, mientras que para $\text{CsPb}(\text{I}/\text{Br})_3$ se ajusta desde ~ 520 nm hasta ~ 670 nm al aumentar la concentración de KI (Ilustración 15f). Este comportamiento es coherente con los resultados estructurales: Cl^- aumenta el bandgap (desplazamiento al azul) e I^- lo reduce (desplazamiento al rojo). Los valores de PLQY y el bandgap estimado (1,87–3,00 eV) para las distintas condiciones se resumen en Tabla 4 (KCl) y Tabla 5 (KI). Se observa que, para KCl, el desplazamiento al azul extremo (419 nm) se acompaña de una caída marcada del PLQY (hasta 8%), Mientras que en el caso de KI el PLQY se mantiene alto (≈ 64 –75%) incluso a longitudes de onda rojas (hasta 670 nm).

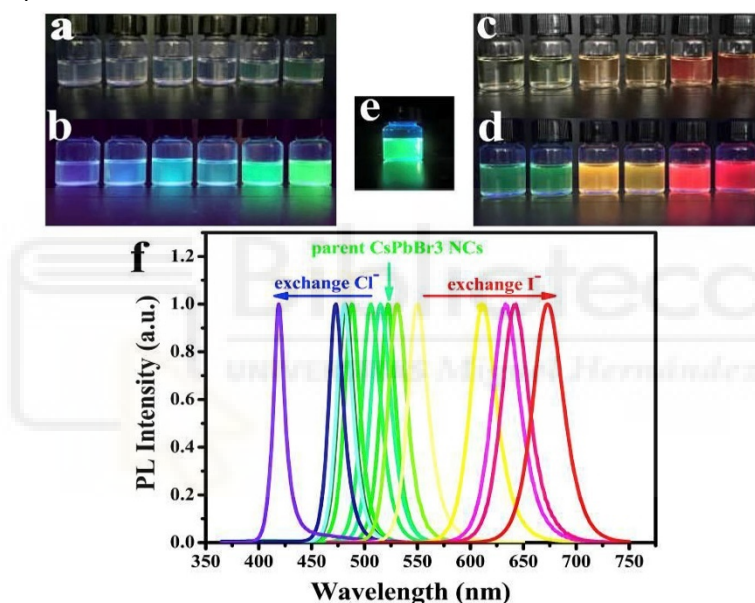


Ilustración 15. Fotografías digitales de NC coloidales sintetizados por intercambio iónico en tolueno. (a) y (b) bajo luz diurna. (c) y (d) bajo una lámpara UV ($\lambda_{\text{em}} = 365$ nm). (e) Los NC de perovskita CsPbBr_3 parentales en tolueno bajo una lámpara UV ($\lambda_{\text{em}} = 365$ nm). (f) Los espectros PL normalizados de NC de perovskita CsPbX_3 .

Síntesis del método

Tipo de nanopartículas que produce

Nanocristales cúbicos de CsPbBr_3 sintetizados a temperatura ambiente con posibilidad de ajuste composicional mediante intercambio aniónico.

Rango de calidad, tamaño y estabilidad

El método permite cubrir prácticamente toda la región visible (≈ 419 –670 nm), con bandgaps entre 1,87 y 3,00 eV. En este caso, el PLQY inicial alcanza 86%, manteniéndose alto en sistemas ricos en yoduro y disminuyendo en condiciones

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica de cloración extrema. Los nanocristales, presentan buena estabilidad frente a humedad y aire en comparación con otras composiciones halogenadas puras.

Aplicaciones más adecuadas

Debido a su amplio rango de ajuste espectral y elevada eficiencia en la región verde-roja, estos nanocristales son adecuados para dispositivos emisores multicolor, pantallas y aplicaciones optoelectrónicas basadas en control preciso del bandgap.

Comentario crítico

Ventajas

El método combina una síntesis directa a temperatura ambiente con un intercambio aniónico sencillo, económico y potencialmente escalable. Permite modular el bandgap sin alterar la morfología cúbica ni destruir la red cristalina, cubriendo prácticamente todo el espectro visible.

Limitaciones

La sustitución extrema con Cl^- provoca una caída significativa del PLQY (Tabla 4), limitando la eficiencia en la región azul profunda. Además, el proceso requiere separación rápida de la interfaz agua-tolueno para evitar degradación por humedad, lo que podría requerir optimización adicional para escalado industrial.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Comparative Study on Methods for the Synthesis of CsPbBr₃ Perovskite Nanoparticles at Room Temperature

Descripción técnica

Ivanchikhina et al. [9], en un trabajo publicado en *High Energy Chemistry* en 2020, estudiaron la síntesis de nanopartículas coloidales de perovskita CsPbBr₃ a temperatura ambiente mediante un enfoque tipo LARP, evaluando sistemáticamente la estabilidad del proceso frente a variaciones en las condiciones experimentales y en la proporción de concentraciones de los precursores mixtos. En particular, analizaron la influencia del volumen de solución precursora inyectado y de la cantidad de ligando amínico sobre el tamaño promedio de las nanopartículas, su sedimentación tras centrifugación y su estabilidad agregativa. De este modo, el objetivo principal del trabajo fue cuantificar la reproducibilidad del método y su sensibilidad frente a pequeñas variaciones experimentales

Tipo de perovskita sintetizada

Nanopartículas coloidales de perovskita totalmente inorgánica CsPbBr₃ obtenidas a temperatura ambiente mediante un proceso de sobresaturación inducida por inyección en antidisolvente.

Condiciones principales de síntesis

La solución precursora se preparó disolviendo PbBr₂ (0,2 mmol; 0,02 mol/L) y CsBr (0,1 mmol; 0,01 mol/L) en 5 mL de DMF. Posteriormente se añadieron 500 µL de ácido oleico (OA) y cantidades variables de amina (nOCA), empleándose 20 µL u 80 µL según la condición experimental.

La nucleación se inició inyectando volúmenes variables de la solución precursora (entre 50 y 250 µL) en 5 mL de tolueno bajo agitación vigorosa. Inmediatamente tras la inyección, la dispersión adquirió coloración verde azulada, verde o amarilla, indicando la formación de nanopartículas de CsPbBr₃.

Tras la síntesis, las dispersiones se sometieron a centrifugación durante 30–60 minutos a 3000 rpm, permitiendo la sedimentación de partículas de mayor

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica tamaño o agregados. Posteriormente se separaron el sedimento y el sobrenadante para su análisis individual.

Tamaño de partícula y morfología

Se realizaron dieciséis síntesis independientes, variando el volumen de solución precursora y la cantidad de amina. El tamaño hidrodinámico (tamaño aparente que tiene una partícula cuando esta dispersa en líquido) promedio se determinó mediante dispersión dinámica de luz (DLS), y se correlacionó con los máximos de absorción y emisión.

Las micrografías TEM mostradas en la Ilustración 16 evidencian diferencias morfológicas asociadas a la cantidad de amina empleada.

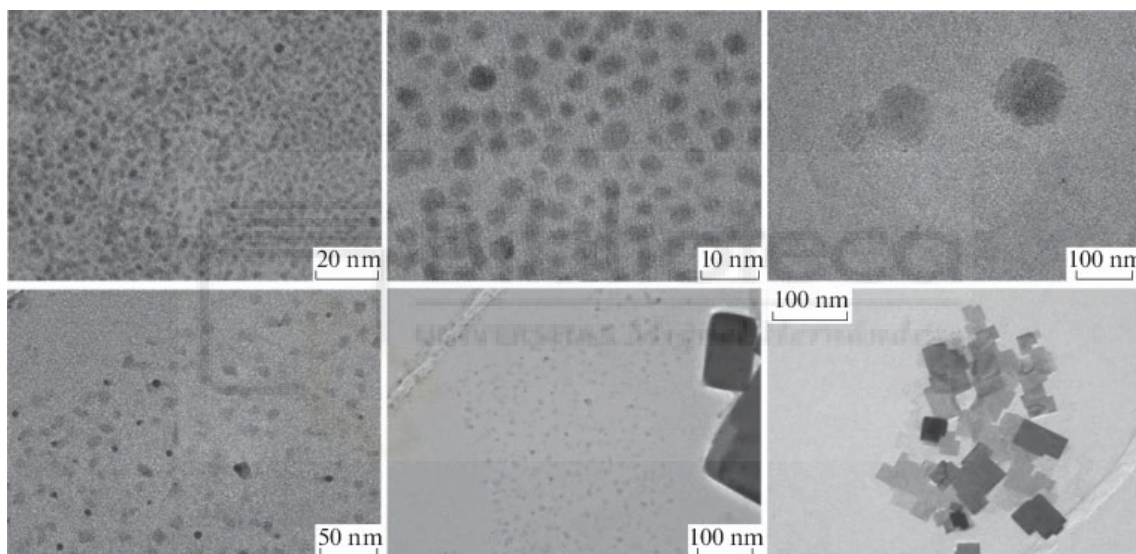


Ilustración 16. Imagen TEM de perovskitas de CsPbBr₃. Las tres fotografías superiores corresponden a la síntesis con 20 µL de nOCA y 250 µL de la solución precursora, y las tres fotografías inferiores corresponden a la síntesis con 80 µL de nOCA y 125 µL de la solución precursora.

Las tres imágenes superiores corresponden a la síntesis realizada con 20 µL de nOCA y 250 µL de solución precursora, mientras que las tres inferiores corresponden a la síntesis con 80 µL de amina. Se observa que la concentración de ligando influye en la dispersión y en la tendencia a agregación de las nanopartículas, así como en la homogeneidad morfológica.

El aumento del volumen de precursor inyectado favorece una mayor sobresaturación inicial, lo que influye en la densidad de núcleos formados y, en consecuencia, en el tamaño promedio final y en la estabilidad agregativa.

Estructura cristalina

Las nanopartículas obtenidas presentan las características estructurales típicas de CsPbBr_3 , formadas por un proceso de nucleación rápida inducido por sobresaturación. La calidad estructural depende críticamente del equilibrio entre la velocidad de nucleación y el crecimiento posterior, regulado por el volumen de precursor y la concentración de ligando.

El control insuficiente de estos parámetros puede conducir a la formación simultánea de poblaciones de distinto tamaño, lo que favorece procesos de agregación y sedimentación durante la centrifugación.

Propiedades ópticas relevantes

Para cada síntesis se registraron espectros de absorción, luminiscencia y matrices de excitación-emisión (EEM). Se calcularon las posiciones de los máximos de absorción y emisión en función del volumen de solución precursora inyectado (referido a 5 mL de tolueno).

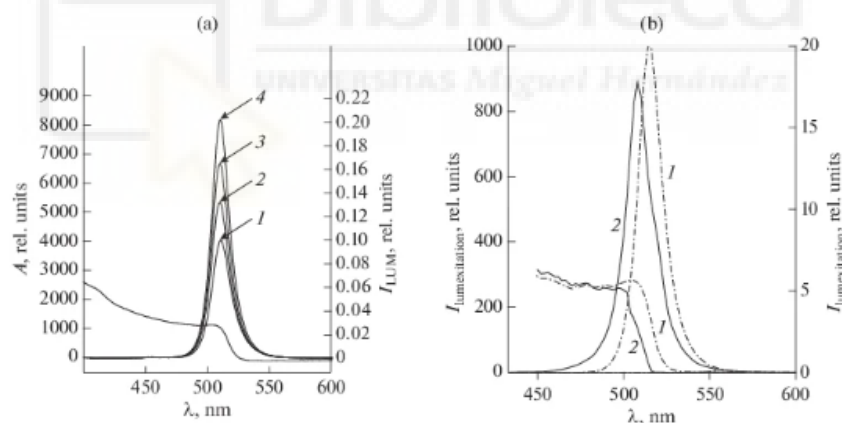


Ilustración 17. Características espectrales-luminiscentes de nanocristales de CsPbBr_3 : (a) espectro de absorción y espectros de luminiscencia de soluciones en hexano: (1) inmediatamente después de la síntesis y después de (2) 24 h, (3) 14 días y (4) 36 días; (b) descomposición de la matriz de excitación de luminiscencia en dos componentes: los espectros de excitación del componente 1 (línea discontinua) y del componente 2 (línea continua), así como los espectros de luminiscencia del componente 1 (línea discontinua) y del componente 2 (línea continua).

Las variaciones en el volumen de precursor afectan la sobresaturación inicial y, por tanto, el tamaño promedio de nanopartícula, lo que se traduce en ligeros desplazamientos espectrales y cambios en la intensidad luminiscente. Asimismo, la estabilidad coloidal influye directamente en la reproducibilidad de las señales ópticas obtenidas.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Síntesis del método

Tipo de nanopartículas que produce

Nanopartículas coloidales de CsPbBr_3 sintetizadas a temperatura ambiente, con tamaño controlable mediante ajuste del volumen de precursor y concentración de ligando.

Rango de calidad, tamaño y estabilidad

El tamaño promedio depende directamente del volumen de solución precursora (50–250 μL en 5 mL de tolueno) y de la cantidad de amina (20–80 μL).

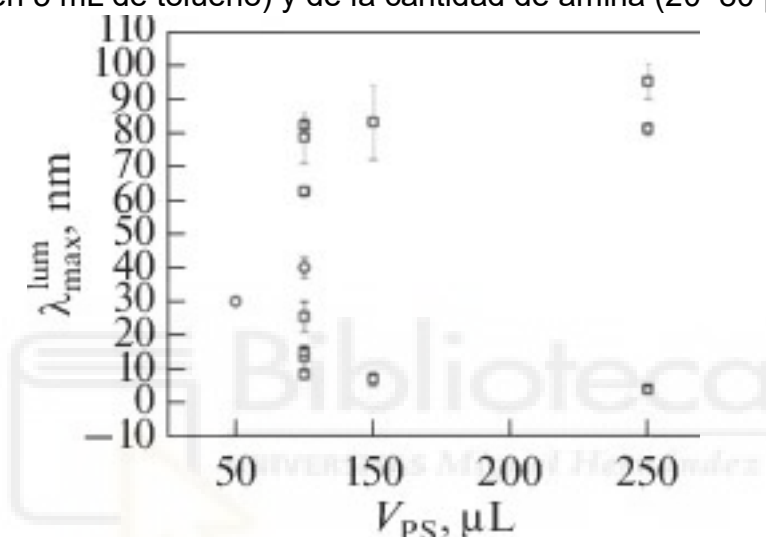


Ilustración 18. Tamaño promedio de las nanopartículas de perovskita D en función del volumen de la solución precursora de VPS (por 5 mL de tolueno): ($\square$) síntesis con 20 μL y ($\circ$) síntesis con 80 μL de nOCA.

La centrifugación posterior permite separar agregados o partículas de mayor tamaño, mejorando la calidad del sobrenadante y la estabilidad coloidal. No obstante, la tendencia a sedimentación y agregación aumenta bajo condiciones de sobresaturación elevada o pasivación insuficiente.

Aplicaciones más adecuadas

Este estudio se orienta principalmente a evaluar la reproducibilidad y robustez del método LARP a temperatura ambiente, lo que resulta relevante para la producción controlada de nanocristales destinados a aplicaciones optoelectrónicas donde la uniformidad y estabilidad coloidal son críticas.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Comentario crítico

Ventajas

El método permite la síntesis a temperatura ambiente en condiciones abiertas, con control sencillo del proceso mediante ajuste del volumen de precursor y la concentración de ligandos. El enfoque sistemático empleado permite evaluar la reproducibilidad y sensibilidad del método frente a pequeñas variaciones experimentales.

Limitaciones

El proceso muestra alta sensibilidad a las condiciones experimentales, especialmente al volumen de precursor y a la concentración de amina, lo que puede afectar la estabilidad agregativa y la sedimentación. La necesidad de centrifugación prolongada indica la presencia de poblaciones heterogéneas, lo que puede limitar la uniformidad del producto final si no se optimizan cuidadosamente los parámetros.



4.2 Inyección en caliente:

El método de inyección en caliente (Hot Injection, HI) constituye una de las estrategias más influyentes en la síntesis coloidal de nanocristales, desarrollado originalmente hace aproximadamente veinticinco años para la obtención de nanocristales de calcogenuros de cadmio, como el seleniuro de cadmio (CdSe). Este enfoque permitió por primera vez un control preciso del tamaño y de la dispersión de partículas mediante la separación temporal de las etapas de nucleación y crecimiento.

El principio fundamental del método HI se basa en la inyección rápida de uno de los precursores (generalmente el precursor catiónico o aniónico) en una solución caliente que contiene los demás precursores, ligandos superficiales y un disolvente de alto punto de ebullición, típicamente octadeceno (ODE). La temperatura de reacción suele situarse en el rango 140–200 °C, dependiendo del sistema.

Inmediatamente tras la inyección se produce una explosión rápida de nucleación, generándose simultáneamente un gran número de núcleos cristalinos pequeños. Esta etapa está descrita por el modelo clásico de LaMer, según el cual la concentración de monómeros supera un umbral crítico que induce nucleación masiva. Posteriormente, la rápida disminución de la concentración de monómeros detiene la formación de nuevos núcleos, iniciándose una etapa de crecimiento controlado sobre los núcleos ya existentes.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical Properties

Descripción técnica

Shamsi et al. [10], en un trabajo publicado en *Chemical Reviews* en 2019, señalaron que el método de inyección en caliente (Hot Injection, HI). Este enfoque permite una separación relativamente clara entre nucleación y crecimiento, favoreciendo la obtención de nanocristales con distribución de tamaño estrecha. En el caso de perovskitas de haluro de plomo, el método fue adaptado con éxito para la síntesis de CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), extendiéndose posteriormente a otras fases y composiciones relacionadas.

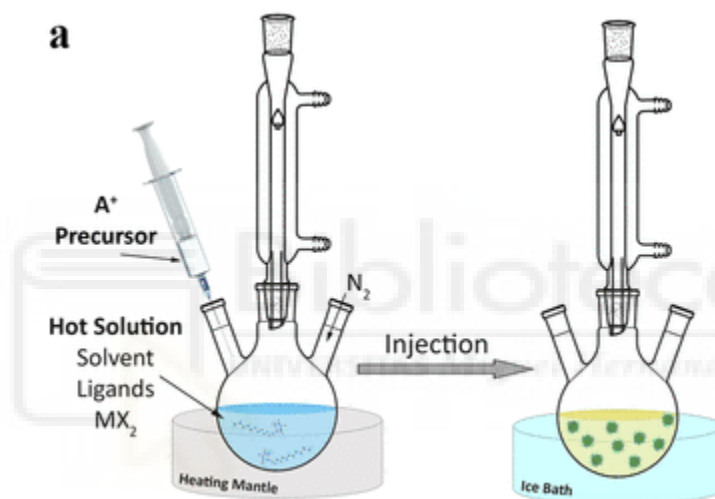


Ilustración 19. Esquema del método HI utilizado para la síntesis de NC coloidales MHP.

Tipo de perovskita sintetizada

Mediante el método HI se sintetizan principalmente nanocristales de perovskita totalmente inorgánica CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Asimismo, bajo condiciones estequiométricas específicas, pueden obtenerse fases relacionadas como Cs_4PbX_6 (condiciones ricas en Cs) y CsPb_2Br_5 (condiciones ricas en Pb). También se han desarrollado variantes para perovskitas híbridas de haluro de plomo, como MAPbX_3 y FAPbX_3 . En estas composiciones, MA representa el catión metilamonio (CH_3NH_3^+), FA el catión formamidinio ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$) y X un haluro, habitualmente Cl^- , Br^- o I^- .

Condiciones principales de síntesis

La síntesis típica se realiza inyectando oleato de cesio en una solución caliente (140–200 °C) de PbX_2 disuelto en octadeceno (ODE), en presencia de ácido oleico (OA) y oleilamina (OLA) como ligandos de superficie. En variantes modificadas del método, se han reportado temperaturas de síntesis reducidas hasta aproximadamente 75 °C. La nucleación es extremadamente rápida, produciéndose en los primeros 1–5 s tras la inyección, mientras que el crecimiento puede extenderse durante decenas de segundos dependiendo del sistema y la temperatura.

Tamaño de partícula y morfología

El método HI permite un control preciso del tamaño y la forma de los nanocristales. En el caso de nanocubos de CsPbBr_3 , el tamaño puede ajustarse en el intervalo de 4,0 a 16,4 nm, obteniéndose distribuciones de tamaño del orden del 8–15%. A temperaturas moderadas (≈ 90 –130 °C) y bajo determinadas proporciones OA/OLA, se favorece el crecimiento anisotrópico y la formación de NPL con espesores de 2,5–3,3 nm y dimensiones laterales que pueden alcanzar hasta aproximadamente 1 μm .

A temperaturas más elevadas (≈ 170 –200 °C) y tiempos prolongados, se obtienen NW con diámetros iniciales en el rango de 10–20 nm, que pueden reducirse hasta aproximadamente 3,4 nm mediante la modificación del entorno de ligandos. En condiciones optimizadas se han reportado nanocables ultradelgados con anchuras de $2,2 \pm 0,2$ nm y longitudes de varios micrómetros. Asimismo, en condiciones ricas en Cs se han obtenido nanocristales de Cs_4PbX_6 con tamaños ajustables entre 9 y 37 nm.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

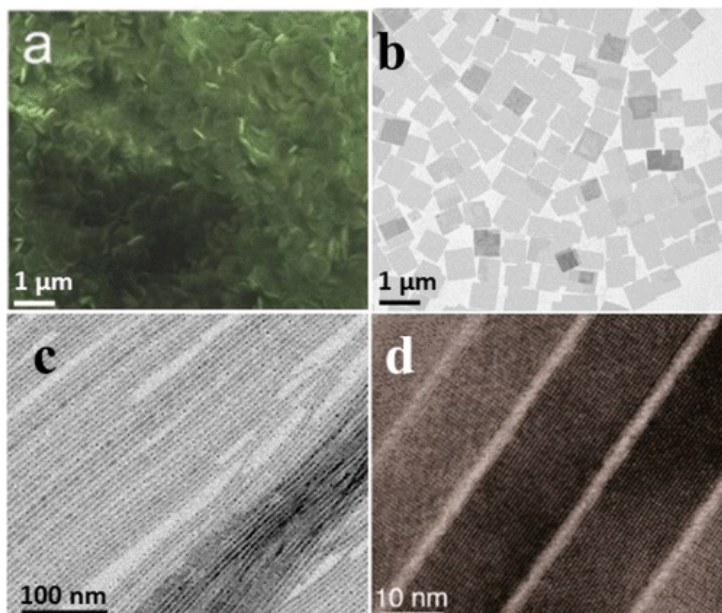


Ilustración 20. (a) Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y (b) imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de bajo aumento de NS de CsPbBr₃. (c) Micrografías TEM de baja y (d) alta resolución de NW de CsPbBr₃

Estructura cristalina

Los nanocristales obtenidos presentan elevada cristalinidad, generalmente asociada a la fase cúbica o pseudo-cúbica característica de CsPbX₃ a escala nanométrica. Los patrones de difracción de rayos X muestran reflexiones bien definidas compatibles con la estructura perovskita, mientras que las imágenes HRTEM evidencian planos reticulares coherentes con la red cristalina del material. En el caso de estructuras anisotrópicas, se observa crecimiento preferencial a lo largo de determinadas direcciones cristalográficas, asociado al equilibrio entre ligandos y superficie.

Composición química

En el método HI clásico, la composición viene determinada por el uso de PbX₂ como fuente simultánea de Pb²⁺ y X⁻, lo que limita parcialmente el ajuste independiente de la estequiometría iónica. Para superar esta restricción se desarrollaron enfoques de “tres precursores”, separando la fuente de haluro (por ejemplo NH₄X) de la fuente de plomo (PbO), permitiendo trabajar en condiciones ricas en haluro. Bajo estas condiciones se han reportado composiciones más ricas en bromo, pasando de relaciones Cs:Pb:Br = 1,0:1,0:2,8 a valores del

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica
orden de 1,0:1,2:3,4 cuando se emplea un exceso de haluro, mejorando la estabilidad superficial.

Propiedades ópticas relevantes

Los nanocristales sintetizados por HI presentan elevada eficiencia luminosa y emisión ajustable tanto mediante control del tamaño como mediante variación de la composición halogenada. En sistemas optimizados se han reportado valores de PLQY del orden de 70% o superiores, dependiendo de la composición y de la pasivación superficial. La modulación del tamaño en el rango 4–16 nm permite ajustar la emisión en la región visible mediante efectos de confinamiento cuántico.

Síntesis del método

Tipo de nanopartículas que produce

El método HI produce nanocristales coloidales de perovskita con morfología altamente controlable, incluyendo nanocubos, nanoplaquetas y nanocables, así como fases derivadas bajo condiciones específicas.

Rango de calidad, tamaño y estabilidad

El método permite obtener tamaños ajustables desde aproximadamente 2–3 nm en estructuras confinadas hasta más de 15 nm en nanocubos, con distribuciones relativamente estrechas. No obstante, la estabilidad coloidal puede verse comprometida por la sensibilidad a disolventes polares y por la pérdida de haluros durante la purificación, lo que puede reducir la PLQY si no se emplean estrategias ricas en haluro o pasivación adecuada.

Aplicaciones más adecuadas

Debido a su alta cristalinidad y capacidad de ajuste morfológico y espectral, los nanocristales obtenidos por HI son especialmente adecuados para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, tales como diodos emisores de luz (LEDs), láseres y fotodetectores, donde se requiere control fino del tamaño y elevada calidad estructural.

Comentario crítico

Ventajas

El método HI permite un control preciso del tamaño (4–16 nm en nanocubos) y acceso a múltiples morfologías (NPL de 2,5–3,3 nm de espesor y NW de hasta 2,2 nm de diámetro). Ofrece alta cristalinidad y buena eficiencia óptica en condiciones optimizadas, siendo una de las técnicas más robustas para obtener nanocristales monodispersos.

Limitaciones

La cinética extremadamente rápida (1–5 s) dificulta la separación clara entre nucleación y crecimiento, afectando la reproducibilidad. El método requiere temperaturas elevadas (hasta 200 °C), presenta limitaciones de escalado debido a la caída térmica durante inyecciones grandes y muestra sensibilidad a disolventes polares durante la purificación, lo que puede afectar la estabilidad y la composición final.



Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

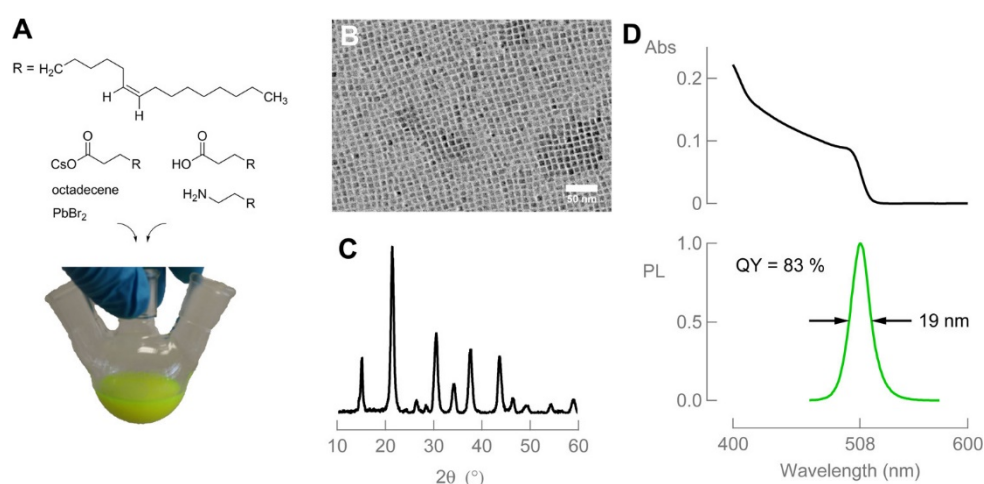
Highly Dynamic Ligand Binding and Light Absorption Coefficient of Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals

Descripción técnica

En este contexto, **De Roo et al. [11]**, en un trabajo publicado en *ACS Nano* en 2016, analizaron en profundidad nanocristales inorgánicos de CsPbBr_3 sintetizados mediante un protocolo ligeramente modificado del método de inyección en caliente descrito previamente por **Protesescu et al. [25]**. El objetivo principal del estudio no fue optimizar la síntesis, sino comprender la química superficial, el mecanismo de reacción y la naturaleza del enlace entre el nanocristal y los ligandos. Para ello, emplearon técnicas avanzadas como ICP-MS, para estudiar la composición química del material; espectroscopía UV-Vis, para analizar su absorción de luz; RMN de ^1H en solución, para identificar los ligandos orgánicos; y DOSY, para comprobar cómo interactúan esos ligandos con la superficie de los nanocristales.

Tipo de perovskita sintetizada

Se sintetizan nanocristales coloidales de perovskita totalmente inorgánica CsPbBr_3 , con morfología cúbica y estructura cristalina tipo perovskita cúbica, confirmada mediante difracción de rayos X (Ilustración 21c).



Condiciones principales de síntesis

Los NC de CsPbBr_3 se preparan mediante la inyección de oleato de cesio en una solución de octadeceno que contiene PbBr_2 , ácido oleico (OA) y oleilamina (OLA), calentada a 180 °C. Tras la inyección, los nanocristales precipitan inmediatamente (Ilustración 21a) y se recuperan por centrifugación y redisolución en hexano.

La longitud media de arista obtenida es de 8,4 nm según TEM (Ilustración 21b). El espectro UV-Vis muestra el primer pico excitónico a 498 nm, mientras que la emisión de fotoluminiscencia se centra en 508 nm con un FWHM de 19 nm (Ilustración 21d). El rendimiento cuántico de fotoluminiscencia tras purificación se determinó en 83%, aunque se demuestra que este valor depende fuertemente del tratamiento superficial.

Las cantidades típicas de reactivos empleadas se resumen en la Tabla 2, donde se observa una relación molar PbBr_2 : OLA : OA aproximada de 1 : 8,1 : 8,4, utilizando 0,4 mL de solución de oleato de cesio (0,046 mmol).

PbBr ₂	69 mg	0,19	1
Oleilamina	0,5 ml	1.52	8.1
Ácido oleico	0,5 ml	1.58	8.4
Solución de oleato de Cs	0,4 ml	0.046	0,25
Octadeceno	5 ml		

Tamaño de partícula y morfología

Los nanocristales presentan morfología cúbica bien definida, con una arista promedio de 8,4 nm según TEM (Ilustración 21c). Mediante selección de tamaño y fraccionamiento sucesivo, fue posible obtener distribuciones más estrechas, alcanzando diámetros medios de 12,6 nm en la primera fracción y reduciéndolos progresivamente hasta 7,6 nm tras diez ciclos de separación

La estructura cristalina cúbica se confirma mediante el difractograma de rayos X mostrado en la Ilustración 20C.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Estructura cristalina

El patrón de DRX confirma la fase cúbica de perovskita para CsPbBr_3 (Ilustración 21c). No se observan fases secundarias, lo que indica una alta pureza estructural del material sintetizado.

Composición química

La reacción global puede describirse formalmente como una reacción de metátesis entre oleato de cesio y bromuro de plomo, generando CsPbBr_3 y oleato de plomo como subproducto. Este último actúa también como especie coordinante superficial.

El análisis ICP-MS permitió determinar con precisión el coeficiente de absorción intrínseco y estimar la concentración real de nanocristales tras purificación. Se demostró que la forma (cúbica vs esférica) influye mínimamente en el coeficiente de absorción en CsPbBr_3 y CsPbCl_3 , pero introduce errores significativos en CsPbI_3 o PbS .

Química superficial y purificación

Mediante técnicas de RMN de ^1H , se observó que los ligandos no permanecen unidos de forma fija a la superficie de los nanocristales, sino que presentan un comportamiento dinámico. La superficie queda estabilizada principalmente por especies derivadas del bromuro de oleilamonio y del oleato de oleilamonio.

Se evidenció que los protocolos estándar de purificación provocan pérdida de ligandos debido a este carácter dinámico, afectando la estabilidad coloidal y la fotoluminiscencia. La adición de pequeñas cantidades en exceso de ácido oleico y oleilamina antes de la precipitación preserva la integridad coloidal y mantiene elevados rendimientos cuánticos.

Además, se observó que un exceso de amina favorece la formación de una fracción de ácido oleico fuertemente ligada, lo que conduce a mayores PLQY.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Propiedades ópticas relevantes

El primer pico excitónico aparece a 498 nm y la emisión de PL se centra en 508 nm con FWHM de 19 nm (Ilustración 21d). El rendimiento cuántico tras purificación optimizada alcanza 83%.

Se determinó experimentalmente el coeficiente de absorción intrínseco y se identificaron 335 nm y 450 nm como longitudes de onda adecuadas para determinar la fracción volumétrica de dispersión de CsPbBr_3 .

Síntesis del método

Tipo de nanopartículas que produce

Nanocristales cúbicos de CsPbBr_3 con tamaño medio en torno a 8–12 nm, altamente sensibles a la química superficial.

Rango de calidad, tamaño y estabilidad

El método permite obtener NC monodispersos con alta cristalinidad y PLQY elevado $\approx 83\%$, pero su estabilidad depende críticamente del equilibrio dinámico ligando-superficie. Las dispersiones purificadas sin exceso de ligandos muestran estabilidad inferior a una semana.

Aplicaciones más adecuadas

El entendimiento detallado de la química superficial proporciona una base sólida para futuras modificaciones de superficie, esenciales para aplicaciones en LEDs, láseres y otros dispositivos optoelectrónicos donde la estabilidad coloidal y la eficiencia luminosa son determinantes.

Comentario crítico

Este trabajo no introduce un nuevo método de síntesis, sino que profundiza en la comprensión del mecanismo y de la química superficial de CsPbBr_3 . Su principal aportación es demostrar el carácter dinámico del enlace ligando–nanocristal y la necesidad de controlar el equilibrio ácido-amina para preservar la estabilidad y la eficiencia óptica. Esta comprensión resulta fundamental para el desarrollo de estrategias de pasivación más robustas y para la transición de estos materiales hacia aplicaciones reales.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Review—Synthesis, Luminescent Properties, and Stabilities of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals

Descripción técnica

Iso et al. [12], en un trabajo publicado en *ECS Journal of Solid State Science and Technology* en 2018, revisaron el potencial de los nanocristales de perovskita totalmente inorgánica CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) como emisores luminiscentes para retroiluminación de pantallas LCD de amplia gama cromática (Rec. 2020). Estos materiales destacan por su elevada pureza de color, altos rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia y la posibilidad de ajuste espectral mediante control composicional y efectos de tamaño cuántico. Frente a puntos cuánticos tradicionales como CdSe/ZnS o InP/ZnS , los CsPbX_3 ofrecen una emisión más estrecha y una mayor facilidad de sintonización espectral. La estructura cristalina de perovskita cúbica característica se muestra en la Ilustración 22a.

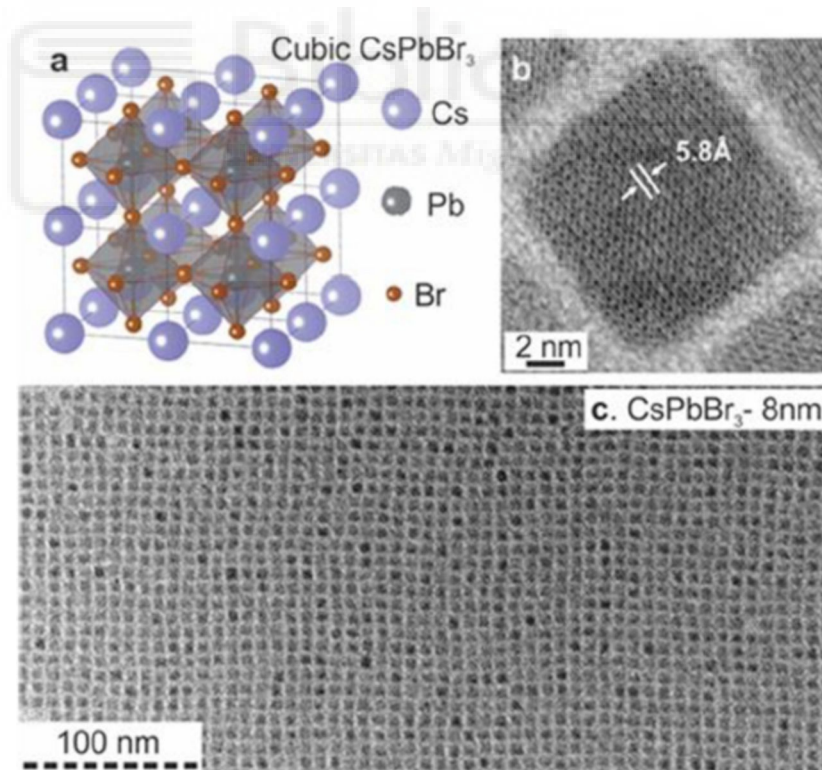


Ilustración 22 (a) Esquema de la red cúbica de perovskita; (b,c) Imágenes típicas de microscopía electrónica de transmisión de nanocristales de CsPbBr_3

Tipo de perovskita sintetizada

Se estudian nanocristales de perovskita totalmente inorgánica CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), incluyendo composiciones mixtas mediante aleación de haluros. Estos materiales son análogos inorgánicos de las perovskitas híbridas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ empleadas en fotovoltaica, pero presentan mayor estabilidad química. Los primeros nanocristales monodispersos fueron reportados por **Protesescu et al. [25]**, con morfología cúbica bien definida, como se observa en las Ilustraciones 22b y 22c.

Condiciones principales de síntesis

La síntesis se realiza mediante el método de inyección en caliente. Inicialmente se prepara oleato de cesio disolviendo Cs_2CO_3 en octadeceno y ácido oleico, calentando a 150°C bajo atmósfera de N_2 . Paralelamente, PbX_2 se disuelve en octadeceno con ácido oleico y oleilamina, secándose previamente al vacío. Tras la disolución completa, la temperatura se ajusta entre 140 y 200°C según el tamaño deseado. El oleato de cesio precalentado se inyecta rápidamente y, tras aproximadamente 5 s, la reacción se detiene mediante enfriamiento rápido en baño de hielo. Los nanocristales precipitan, se separan por centrifugación y se redisuelven en tolueno o hexano para obtener dispersiones coloidales estables. Variantes posteriores sustituyen Cs_2CO_3 por acetato de cesio para mejorar solubilidad y control de reacción.

Tamaño de partícula y morfología

Los nanocristales de CsPbX_3 se obtienen típicamente como nanocubos monodispersos con longitudes de arista comprendidas entre 4 y 15 nm. Este intervalo es relevante porque coincide con los diámetros de Bohr del excitón estimados en aproximadamente 5 nm (CsPbCl_3), 7 nm (CsPbBr_3) y 12 nm (CsPbI_3). Cuando el tamaño de partícula es comparable o menor que estos valores, se manifiestan efectos de confinamiento cuántico que permiten ajustar la banda prohibida y la emisión. La sintonización espectral resultante se muestra en la Ilustración 23a.

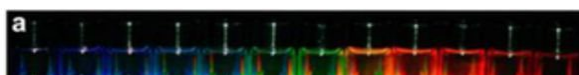


Ilustración 23.(a) Soluciones coloidales en tolueno bajo lámpara UV ($\lambda = 365$ nm).

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Además de nanocubos, pueden obtenerse morfologías anisotrópicas como nanoplaquetas y nanoláminas bidimensionales. La morfología depende de la temperatura de reacción y de la longitud de cadena de los ligandos orgánicos. A 170 °C, el uso de ácidos carboxílicos y oleilamina favorece nanocubos cuyo tamaño aumenta al acortarse la cadena alquilo. En cambio, combinaciones de ácido oleico con alquilaminas cortas favorecen nanoplaquetas progresivamente más delgadas, debido al crecimiento anisotrópico inducido por la adsorción selectiva de ligandos en determinadas facetas cristalinas, como se resume en la Ilustración 24. También se han sintetizado nanoláminas cuadradas micrométricas con espesores de pocos nanómetros (Ilustración 25) y nanocables con anchos ajustables entre 20 nm y 3,4 nm, cuyos espectros se desplazan al azul por confinamiento cuántico (Ilustración 26).

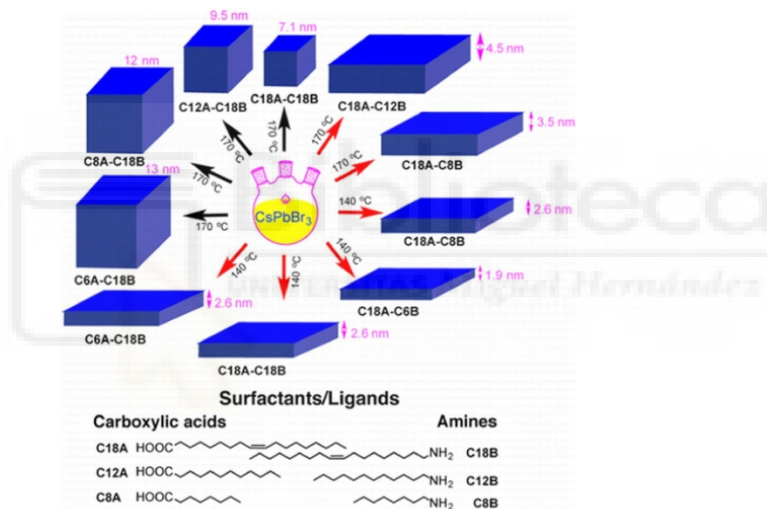


Ilustración 24. Morfología de los nanocristales de CsPbBr₃ en función de la temperatura de reacción y la identidad de los ligandos superficiales. C18A: ácido oleico, C12A: ácido dodecanoico, C8A: ácido octanoico, C6A: ácido hexanoico, C18B: oleilamina, C12B: dodecilamina, C8B: octilamina y C6B: hexilamina.

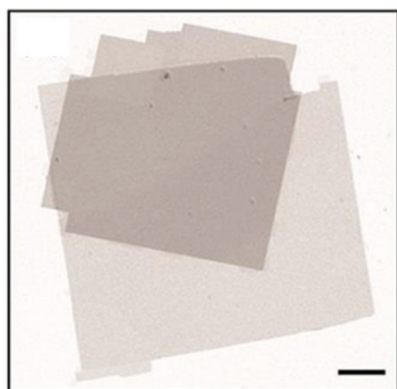


Ilustración 26. Imagen TEM de nanoláminas de CsPbBr_3 cultivadas a tamaños micrométricos. Escala: 1 μm .

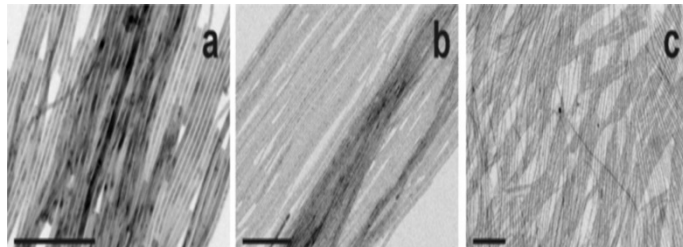


Ilustración 25. Imágenes TEM de nanocables de CsPbBr₃ con anchos medios de (a) 10, (b) 5,1 y (c) 3,4 nm. Barra de escala: 200 nm.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Estructura cristalina

Los nanocristales presentan estructura de perovskita cúbica, con elevada cristalinidad. Esta fase se estabiliza a escala nanométrica incluso en composiciones que en volumen cristalizan en fases de menor simetría. La red cristalina y la disposición atómica se muestran esquemáticamente en la Ilustración 21a.

Composición química

La composición halogenada determina directamente la banda prohibida y la longitud de onda de emisión. El ajuste se logra mediante intercambio aniónico post-síntesis, añadiendo compuestos halogenados a dispersiones coloidales. Se han logrado intercambios $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Br}^-$ y $\text{Br}^- \leftrightarrow \text{I}^-$ en segundos, incluso a temperaturas moderadas. El intercambio Cl^- y el I^- es limitado por la diferencia de radios iónicos. También se ha observado intercambio sólido-sólido entre nanocristales con distinta composición. Un mecanismo fotoinducido permite intercambios aniónicos bajo irradiación luminosa en presencia de dihalometanos, como se ilustra en la Ilustración 27.

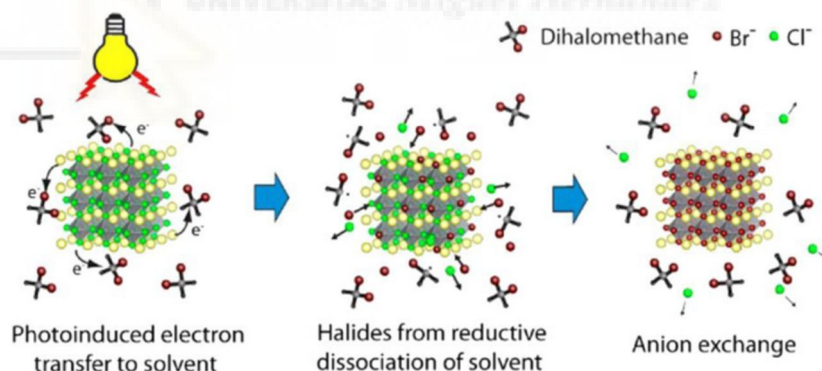


Ilustración 27. Ilustración del mecanismo propuesto para el intercambio aniónico fotoinducido de nanocristales de CsPbX_3 .

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Propiedades ópticas relevantes

Los nanocristales CsPbX_3 presentan rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia elevados, picos de emisión estrechos y colores ajustables en todo el visible. **Protesescu et al. [25]**, reportaron anchos de línea de 12–42 nm, PLQY de 50–90% y tiempos de vida de 1–29 ns. Estas características permiten cubrir amplias gamas cromáticas para aplicaciones en pantallas, como se muestra en la ilustración 28.

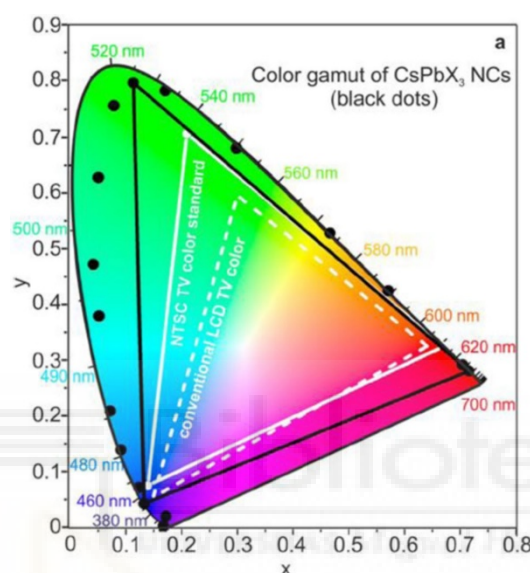


Ilustración 28. Emisión de 3 NC de CsPbX_3 (puntos de datos negros) graficada en coordenadas de cromaticidad CIE y comparada con los estándares de color más comunes (TV LCD, triángulo blanco discontinuo, y TV NTSC, triángulo blanco sólido).

Síntesis del método

El método de inyección en caliente permite obtener nanocristales coloidales altamente monodispersos con tamaño ajustable y morfología controlada. La reacción rápida y el enfriamiento brusco favorecen una nucleación explosiva seguida de crecimiento limitado.

Tipo de nanopartículas que produce

El método produce nanocubos, nanoplaquetas y nanoláminas, y nanocables, con dimensiones ajustables mediante temperatura y ligandos.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Rango de calidad, tamaño y estabilidad

Se obtienen tamaños típicos entre 4 y 15 nm en nanocubos y estructuras anisotrópicas de dimensiones nanométricas a micrométricas. La estabilidad coloidal es superior a la de perovskitas híbridas, aunque ciertas composiciones como CsPbI_3 presentan transiciones de fase durante almacenamiento.

Aplicaciones más adecuadas

Estos nanocristales son especialmente adecuados para retroiluminación LCD de amplia gama cromática, LEDs blancos, dispositivos fotovoltaicos, láseres, fotodetectores y bioimagen.

Comentario crítico

Ventajas

Presentan alta pureza de color, emisión estrecha, ajuste espectral por tamaño y composición, y mayor estabilidad frente a perovskitas híbridas.

Limitaciones

Son sensibles a humedad, oxígeno, luz intensa y temperatura elevada. Se observa degradación térmica alrededor de 180 °C por pérdida de ligandos. La estabilidad puede mejorarse mediante encapsulación en matrices de sílice o polímeros hidrofóbicos, como se evidencia en la Ilustración 29.

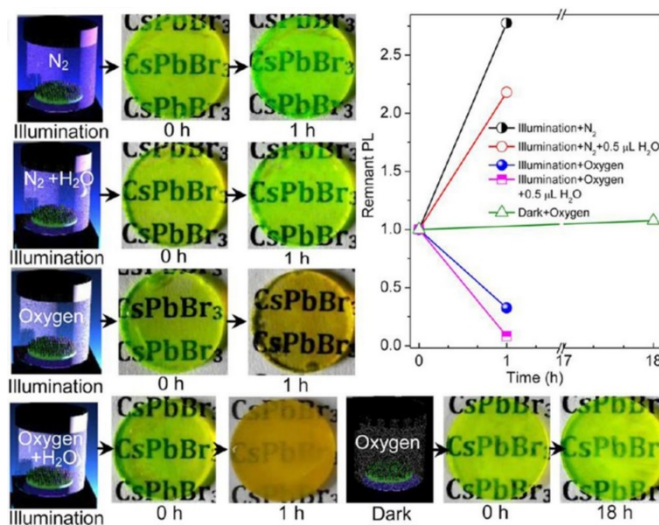


Ilustración 29 Imágenes ópticas de películas de nanocristales de CsPbBr_3 sobre vidrios de cuarzo expuestas a gas N_2 puro, vapor de $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, gas O_2 y vapor de $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bajo luz blanca. Cambio en las emisiones de PL correspondientes en función del tiempo de exposición a la iluminación LED de 450 nm (175 mW cm^{-2}). Imágenes ópticas de la película de CsPbBr_3 expuesta a O_2 en un entorno oscuro

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Highly Luminescent Colloidal Nanoplates of Perovskite Cesium Lead Halide and Their Oriented Assemblies

Descripción técnica

En este contexto, **Bekenstein et al. [13]**, en un trabajo publicado en *Journal of the American Chemical Society* en 2015, describieron la síntesis coloidal de nanoplacas cuasi bidimensionales de perovskita totalmente inorgánica CsPbX_3 , centrada principalmente en CsPbBr_3 , y demostraron que estas estructuras presentan fuerte confinamiento cuántico, alta fotoluminiscencia y capacidad de autoensamblaje. El interés del artículo reside en combinar las excelentes propiedades ópticas de las perovskitas de haluro de plomo con una geometría bidimensional, en la que el espesor queda controlado al nivel de unas pocas celdas unitarias. Además, mediante intercambio aniónico, las nanoplacas pueden transformarse en composiciones basadas en Cl^- , Br^- o I^- , cubriendo prácticamente todo el espectro visible.

Tipo de perovskita sintetizada

Se sintetizan nanoplacas de perovskita totalmente inorgánica CsPbBr_3 , que posteriormente pueden convertirse por intercambio aniónico en CsPbCl_3 , CsPbI_3 y composiciones mixtas. La estructura corresponde al tipo ABX_3 , donde $\text{A} = \text{Cs}^+$, $\text{B} = \text{Pb}^{2+}$ y $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- o I^- . El trabajo demuestra que las nanoplaquetas de CsPbBr_3 mantienen una fase cúbica estable a temperatura ambiente, como se observa en la Ilustración 30d.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

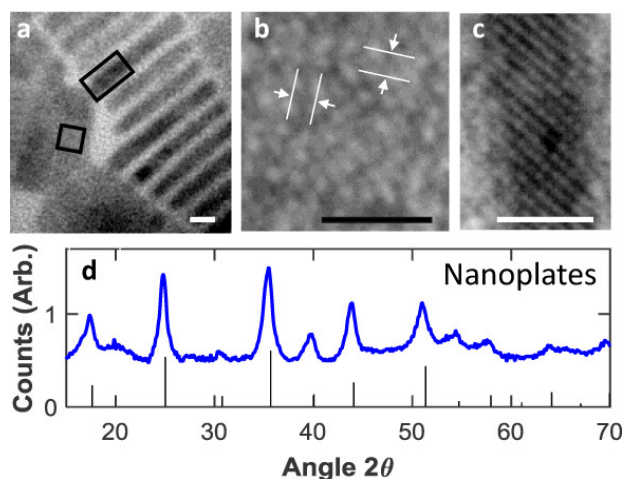


Ilustración 30. (a) Micrografía HR-TEM que muestra la resolución atómica de NPL tanto planos como apilados. Se muestran dos áreas de interés ampliadas. (b) Vista superior del NPL que muestra un espaciado d de $\sim 0,58$ nm, típico para CsPbBr_3 en fase cúbica. (c) Vista lateral de NPL apilados con un espesor típico de ~ 3 nm, correspondiente a cinco celdas unitarias de perovskita (escala a-c, barra de 3 nm). (d) Espectros de XRD de NPL de CsPbBr_3 en fase cúbica comparados con el patrón de difracción de polvo estándar de CsPbBr_3 cúbico en masa ($\lambda \text{ Co-K}\alpha = 1,79 \text{ \AA}$).

Condiciones principales de síntesis

La síntesis se lleva a cabo mediante **inyección en caliente**, modificando el protocolo clásico de **Protesescu et al.[25]** para favorecer el crecimiento cuasi-2D. La solución de oleato de cesio se prepara a partir de 0,4 g de Cs_2CO_3 , 1,2 mL de OA y 15 mL de ODE, desgasificando a 120 °C durante 1 h y calentando después a 150 °C bajo atmósfera inerte. Para la disolución precursora se emplean 5 mL de ODE y 0,069 g de PbBr_2 , que también se secan a 120 °C al vacío durante 1 h; posteriormente se añaden 0,5 mL de OLA y 0,5 mL de OA. Una vez disuelto el haluro, la temperatura de reacción se ajusta entre 90 y 130 °C y se inyectan rápidamente 0,4 mL de Cs-oleato caliente, deteniéndose la reacción mediante enfriamiento rápido.

La temperatura es la variable crítica. A 150 °C se forman sobre todo nanocubos emisores en verde; a 130 °C predominan nanoplacas emisoras en cian; y a 90–100 °C se obtienen NPLs más delgadas con emisión azul y estructuras lamelares asociadas, como se muestra en la Ilustración 31.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

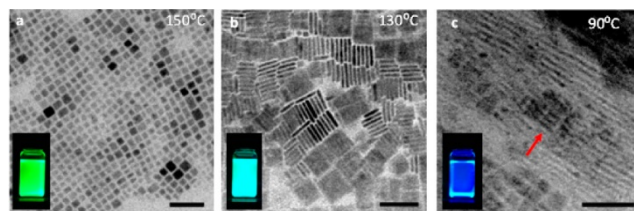


Ilustración 31. (a) A 150 °C, se forman nanocubos de 8-10 nm que emiten luz verde. (b) A 130 °C, se forman nanoplacas que emiten luz cian con dimensiones laterales de 20 nm y un grosor de unas pocas celdas unitarias (~3 nm). (c) A 90 °C, se observan nanoplacas delgadas que emiten luz azul, junto con estructuras lamelares de varios cientos de nanómetros. Se observa crecimiento de NPL a lo largo de las lamelas (flecha roja) (a-c, barra de escala de 50 nm).

Tamaño de partícula y morfología

Las NPLs obtenidas a 130 °C presentan típicamente una morfología cuadrada con dimensión lateral de alrededor de 20 nm y un espesor de ~3 nm, equivalente a unas cinco celdas unitarias de perovskita, tal como se observa en las Ilustraciones 30c y 31b. El material suplementario indica para estas placas valores medios de $23,4 \pm 3,7$ nm de longitud lateral y $3,36 \pm 0,62$ nm de espesor. En comparación, a 150 °C se obtienen nanocubos con aristas de $9,7 \pm 3,0$ nm.

Estructura cristalina

La caracterización por HRTEM y XRD confirma que las NPLs de CsPbBr₃ presentan fase cúbica. En la ilustración 30b se mide un espaciado interplanar de ~0,58 nm, característico de esta estructura. El patrón de difracción de la Ilustración 30d concuerda con el estándar de CsPbBr₃ cúbico, lo que indica que esta fase queda estabilizada incluso a temperatura ambiente en la nanoescala.

Composición química

La composición halogenada puede modificarse mediante intercambio aniónico post-síntesis. Para ello, se preparan soluciones de intercambio disolviendo 0,2 mmol de PbX₂ en 5 mL de tolueno o hexano anhidro, con 0,2 mL de OA y 0,25 mL de OLA, calentando hasta disolución completa. Estas soluciones se añaden a la dispersión coloidal de NPLs hasta alcanzar la emisión deseada. Gracias a este procedimiento, se obtienen composiciones basadas en Cl⁻, Br⁻ e I⁻ sin pérdida apreciable de la geometría tipo placa.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Propiedades ópticas relevantes

Las NPLs muestran picos excitónicos agudos y una emisión muy dependiente del espesor. El trabajo asigna máximos de emisión en 488, 477, 462, 435 y 405 nm a nanoplaquetas de 5, 4, 3, 2 y 1 celdas unitarias, respectivamente, como se resume en la Ilustración 29a. Los PLQY medidos alcanzan $84,4 \pm 1,8$ % para placas de cinco capas, $44,7 \pm 2,6$ % para cuatro capas y $10,0 \pm 0,5$ % para tres capas. Tras el intercambio aniónico, la emisión puede ajustarse desde aproximadamente 405 nm hasta 660 nm, cubriendo así gran parte del visible, tal como muestran las Ilustraciones 32b y 32c.

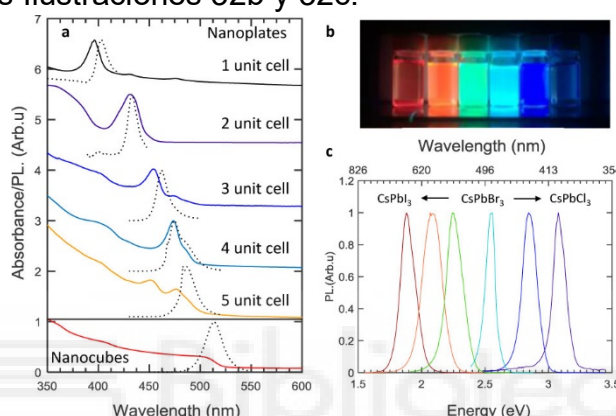


Ilustración 32. (a) Espectros de absorción (líneas continuas) y emisión (líneas discontinuas) de NPL y nanocubos para comparación. Se pueden resolver cinco picos de emisión diferentes a longitudes de onda fijas; estos corresponden a cinco espesores diferentes de las muestras con intercambio aniónico-haluro.

Autoensamblaje

El artículo demuestra además que las NPLs pueden autoensamblarse en dos tipos de superestructuras. La primera corresponde a fases columnares apiladas, observadas en muestras concentradas. El análisis SAXS (una técnica de dispersión de rayos X a bajo ángulo utilizada para estudiar estructuras nanométricas) muestra picos en $q = 0,327 \text{ nm}^{-1}$ y $q = 1,068 \text{ nm}^{-1}$, que corresponden a distancias de 19,5 nm y 5,77 nm, respectivamente, como se ve en la ilustración 33a-b. La segunda corresponde a láminas 2D formadas por unión orientada lateral de placas individuales. Estas estructuras se obtienen tras tratar la suspensión con dihaluros de alqueno en ODE a 110–120 °C durante 5–15 min, y se observan por TEM y AFM en la Ilustración 33c.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

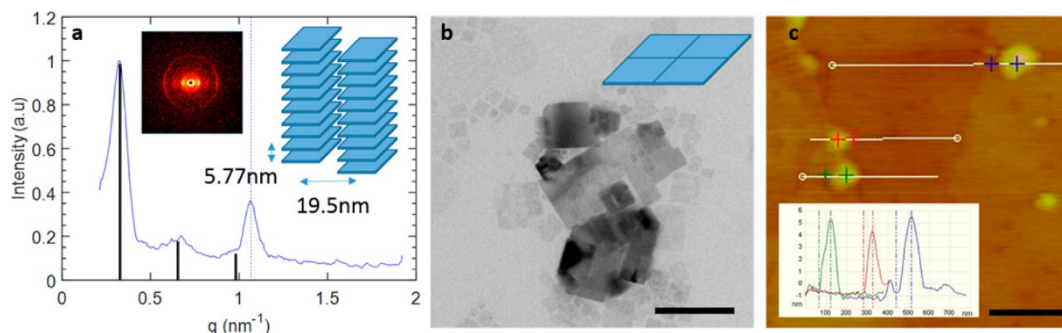


Ilustración 33. .a) Mapa de intensidad de dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) de una muestra de NPL seca. (recuadro) El patrón de intensidad de dispersión anisotrópica es característico de las láminas orientadas. (b) Los datos angulares producen picos en valores q de 1,068 y 0,327 nm^{-1} , correspondientes a distancias de 5,77 y 19,5 nm, la distancia entre los centros de los NPL apilados y las columnas, respectivamente. También son visibles picos de orden superior en $2q$ y $3q$ (barras negras). (b) Láminas bidimensionales formadas por la unión orientada lateralmente del primario (barra de escala de 100 nm). (c) Micrografía topográfica AFM que representa las láminas de CsPbBr₃ con un espesor de ~ 5 nm (recuadro), mientras que las dimensiones laterales son del orden de 100 nm (la barra de escala es de 500 nm)

Síntesis del método

El método puede describirse como una inyección en caliente modificada, donde la reducción de la temperatura de reacción favorece el crecimiento anisotrópico y la formación de nanoplaquetas cuasi-2D en lugar de nanocubos. La reacción es rápida, se realiza en atmósfera inerte y se detiene por enfriamiento brusco, permitiendo controlar la morfología mediante temperatura, ligandos y condiciones de purificación.

Tipo de nanopartículas que produce

El procedimiento produce principalmente nanoplacas de CsPbBr₃, aunque según la temperatura también puede generar nanocubos a 150 °C, materiales poco cristalinos a 70 °C y nanocables a temperaturas más altas, entre 170 y 200 °C.

Rango de calidad, tamaño y estabilidad

Las NPLs presentan alta calidad óptica, con PLQY de hasta 84%, tamaños laterales del orden de 20–23 nm y espesores de ~ 3 nm. Sin embargo, su estabilidad química sigue siendo limitada: los lavados con metanol o acetona degradan las muestras, mientras que antidisolventes como acetato de etilo o metil-etil-cetona permiten precipitar las placas con menor pérdida de

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica luminiscencia. La sensibilidad al agua y a disolventes polares sigue siendo una limitación importante.

Aplicaciones más adecuadas

Estas NPLs son especialmente prometedoras para LEDs, láseres de bajo umbral, dispositivos fotónicos y otros sistemas optoelectrónicos, ya que combinan alta luminiscencia, emisión ajustable y geometría 2D.

Comentario crítico

Ventajas

El trabajo demuestra que una modificación relativamente simple de la síntesis por inyección en caliente permite obtener nanoplacas altamente luminiscentes con espesor controlado a nivel de celdas unitarias. Además, el sistema permite ajuste espectral por intercambio aniónico y presenta capacidad de autoensamblaje en estructuras de orden superior.

Limitaciones

La principal limitación es que la síntesis suele generar mezclas de poblaciones de distinto espesor, dificultando la separación completa de monocapas, bicapas y placas más gruesas. También existe una alta sensibilidad superficial, que complica la purificación y el procesado en disolución. Por tanto, aunque el método es excelente para estudios fundamentales y muy prometedor desde el punto de vista fotofísico, todavía presenta retos de reproducibilidad y estabilidad.

Synthesis and Optical Properties of Lead-Free Cesium Tin Halide Perovskite Nanocrystals

Descripción técnica

En este contexto, **Jellicoe et al. [14]**, en un trabajo publicado en *Journal of the American Chemical Society* en 2016, presentaron la síntesis coloidal por inyección en caliente de nanocristales de perovskita sin plomo CsSnX_3 con $X = \text{Cl}$, $\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ (50% Cl y 50% Br), Br , $\text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ (50% Br y 50% I) e I , y estudiaron su estructura y propiedades ópticas. El interés principal del artículo radica en demostrar que las perovskitas basadas en estaño también pueden obtenerse como nanocristales coloidales, combinando ajuste composicional y confinamiento cuántico para modular la banda prohibida desde 2,8 hasta 1,3 eV, cubriendo la región visible e infrarroja cercana. Sin embargo, a diferencia de los sistemas análogos con plomo, estos nanocristales presentan bajos rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia, lo que revela una mayor densidad de defectos y una estabilidad más limitada.

Tipo de perovskita sintetizada

Se sintetizan nanocristales de perovskita totalmente inorgánica CsSnX_3 , donde el estaño sustituye al plomo en la posición B de la estructura ABX_3 . El estudio incluye tanto composiciones de haluro puro como haluros mixtos, concretamente CsSnCl_3 , $\text{CsSn}(\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5})_3$ (50% Cl y 50% Br), CsSnBr_3 , $\text{CsSn}(\text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5})_3$ (50% Br y 50% I) y CsSnI_3 . Esta familia representa una alternativa sin plomo a las perovskitas clásicas CsPbX_3 , aunque con peores propiedades luminiscentes.

Condiciones principales de síntesis

La síntesis se realiza mediante inyección en caliente, pero con una modificación importante respecto a los sistemas con plomo. Los autores indican que la ruta habitual a partir de Cs_2CO_3 y SnX_2 siguiendo protocolos análogos a CsPbX_3 no funcionó correctamente, ya que conducía a la precipitación de CsX . Para evitarlo, el precursor de estaño se preparó disolviendo SnX_2 en tri-*n*-octilfosfina, un disolvente coordinante y ligeramente reductor. Esta disolución se inyectó después en una solución precursora de Cs_2CO_3 con ácido oleico y oleilamina a 170 °C, obteniéndose así nanocristales coloidalmente estables de CsSnX_3 .

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Además del control composicional, los autores modificaron la temperatura de reacción en la síntesis de CsSnBr_3 entre 125 y 170 °C, observando un ajuste de la absorción y de la emisión asociado a cambios de tamaño y a un confinamiento cuántico débil. La variación de temperatura permite desplazar la banda óptica de aproximadamente 630 a 680 nm en este sistema.

Tamaño de partícula y morfología

El trabajo demuestra la obtención de nanocristales coloidales, aunque el control morfológico es más limitado que en las perovskitas de plomo. La Ilustración 33c muestra imágenes TEM de CsSnI_3 , confirmando la formación de nanopartículas. Sin embargo, los autores indican que no pudieron determinar con precisión el tamaño de algunas muestras purificadas por TEM, ya que la purificación postsintética alteraba sus propiedades ópticas y tendía a igualar el comportamiento de las dispersiones obtenidas a distintas temperaturas. Por tanto, el artículo evidencia la formación de nanocristales, pero también deja claro que el sistema presenta dificultades experimentales importantes en el procesado posterior.

Estructura cristalina

La caracterización por difracción de rayos X de polvo (PXRD) confirma que todas las composiciones sintetizadas adoptan la estructura de perovskita. El refinamiento de Rietveld indica que CsSnCl_3 cristaliza en una estructura cúbica de alta simetría (grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$), mientras que las composiciones con Br^- e I^- adoptan estructuras ortorrómbicas de menor simetría (grupo espacial Pnma). Los autores señalan además que en los haluros mixtos fue más difícil asignar con precisión el grupo espacial debido al ensanchamiento y menor intensidad de las reflexiones. Estos resultados se muestran en la Ilustración 34a.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

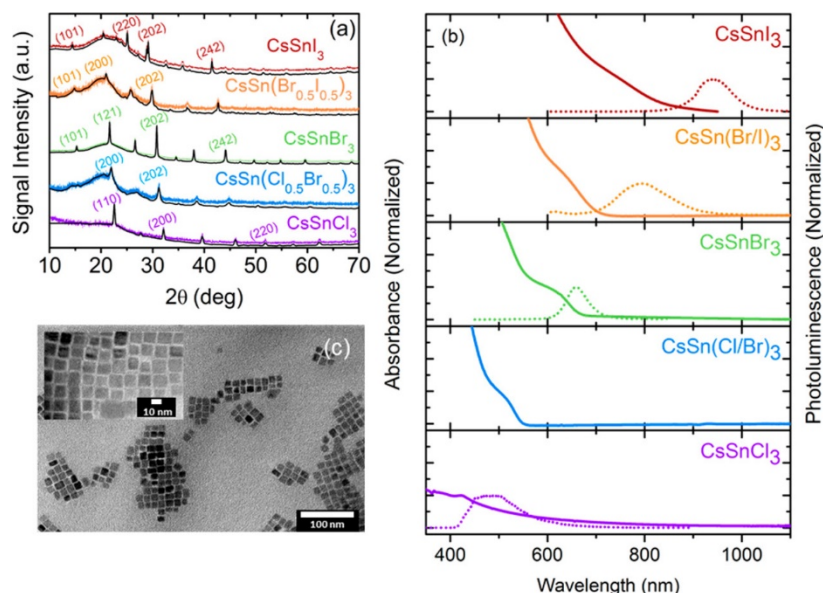


Ilustración 34. (a) Espectros PXRD de nanocristales de perovskita CsSnX_3 , con $X = \text{Cl}$, $\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ (50 % Cl y 50 % Br), Br, $\text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ (50 % Br y 50 % I) e I. (b) Espectros de absorbancia y fotoluminiscencia (PL) en estado estacionario de nanocristales con haluros puros y mixtos. El espectro PL de las partículas de $\text{CsSn}(\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5})_3$ fue idéntico al de los nanocristales que contienen cloruro puro. (c) Imagen TEM de nanocristales de CsSnI_3 .

Composición química

Uno de los puntos fuertes del artículo es el ajuste de composición halogenada. La banda prohibida puede controlarse variando la proporción de haluros en el precursor SnX_2 durante la síntesis. Además, los autores muestran que también es posible obtener composiciones mixtas mediante intercambio aniónico postsintético, mezclando nanocristales de haluro puro recién sintetizados. Este comportamiento es análogo al observado en perovskitas basadas en plomo, aunque en el caso del estaño se acompaña de una luminiscencia mucho más débil.

Propiedades ópticas relevantes

Las medidas de absorbancia y fotoluminiscencia muestran que los nanocristales CsSnX_3 cubren una región espectral muy amplia, con una banda prohibida ajustable entre 2,8 y 1,3 eV, desde el visible hasta el infrarrojo cercano. Los autores destacan que estas bandas están desplazadas al rojo respecto a las de los análogos con plomo, lo que se atribuye a la diferente naturaleza electrónica del ion Sn en la red de perovskita. La Ilustración 34b resume este ajuste composicional de la absorción y la emisión.

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Sin embargo, el rendimiento óptico es modesto: los PLQE medidos son muy bajos, con un máximo de solo 0,14 %, muy por debajo de los valores típicos de CsPbX_3 . El estudio de fotoluminiscencia transitoria revela dos componentes de decaimiento, uno rápido y otro más lento, asociados respectivamente a emisión de borde de banda y recombinación desde estados defectivos poco profundos. Para las muestras con cloruro, los tiempos característicos son de aproximadamente 4 y 12 ns, mientras que para composiciones con haluros más pesados se aceleran: 0,7 y 8 ns para CsSnBr_3 , 0,3 y 3,3 ns para $\text{CsSn}(\text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5})_3$ (50 % Br y 50 % I) y 0,3 y 2,6 ns para CsSnI_3 . Estos resultados se muestran en la Ilustración 35.

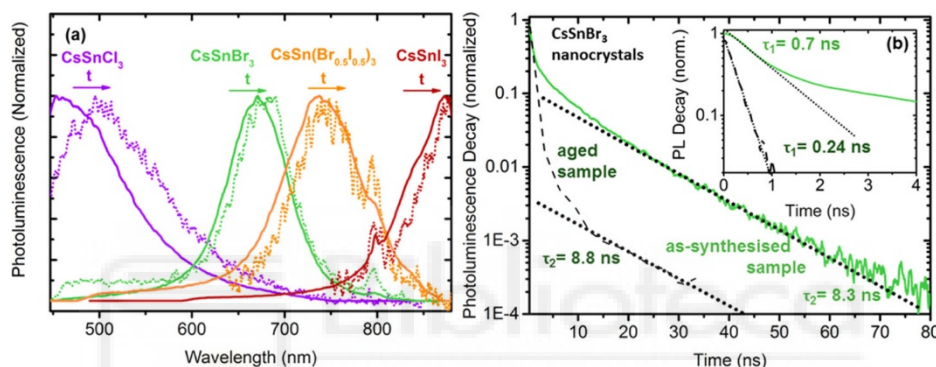


Ilustración 35. (a) PL de nanocristales de perovskita CsSnX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}, \text{I}$) sintetizados en solución después de una excitación ultracorta ($< \text{ps}$) a 400 nm. Las líneas discontinuas son la PL integrada en intervalos de tiempo de 30–60 ns (CsSnCl_3), 5–8 ns (CsSnBr_3), 30–50 ns ($\text{CsSn}(\text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5})_3$) y 8–30 ns (CsSnI_3). En la ilustración se muestran más datos de decaimiento de PL resueltos espectralmente. (b) Cinética de decaimiento de PL rápida (recuadro) y lenta de nanocristales de CsSnBr_3 sintetizados y envejecidos en solución, excitados a 490 nm y detectados a 590–900 nm.

Estabilidad

Los nanocristales se mantuvieron coloidalmente estables durante el periodo de medida, de hasta dos semanas en atmósfera inerte. No obstante, con tiempos más largos algunas partículas precipitan, probablemente por la naturaleza dinámica de la capa de ligandos. Además, tras una semana de almacenamiento en atmósfera inerte, se observó una aceleración del componente rápido de decaimiento y una disminución del PLQE. Cuando las muestras se expusieron brevemente al aire, apareció evidencia de oxidación parcial de $\text{Sn}(\text{II})$ a $\text{Sn}(\text{IV})$ y la fotoluminiscencia cayó a valores prácticamente indetectables, por debajo de 0,01 %. Esto confirma que la estabilidad de las perovskitas basadas en Sn sigue siendo una limitación clave.

Síntesis del método

El método puede describirse como una inyección en caliente modificada, adaptada específicamente a las particularidades químicas del estaño. A diferencia de la síntesis de CsPbX_3 , aquí fue necesario emplear un precursor de SnX_2 en tri-*n*-octilfosfina para evitar la precipitación de sales de cesio y conseguir nanocristales coloidalmente estables. La reacción se lleva a cabo a 170 °C y también permite cierto ajuste de tamaño mediante reducción de la temperatura en el caso de CsSnBr_3 .

Tipo de nanopartículas que produce

El procedimiento produce nanocristales coloidales de CsSnX_3 de haluro puro y mixto. El artículo no se centra en una familia morfológica muy diversa como nanocubos, nanoplaquetas o nanocables, sino en la obtención general de nanocristales de perovskita sin plomo con respuesta óptica ajustable mediante composición y tamaño.

Rango de calidad, tamaño y estabilidad

La principal aportación del método es demostrar la viabilidad de sintetizar nanocristales coloidales de perovskita sin plomo por inyección en caliente. No obstante, la calidad óptica es claramente inferior a la de los sistemas con plomo, con PLQE muy bajos, presencia de defectos emisivos y una estabilidad limitada frente al almacenamiento y la exposición ambiental. Por tanto, el artículo representa más un avance conceptual y sintético que una ruta optimizada para aplicaciones emisivas de alto rendimiento.

Aplicaciones más adecuadas

Por su capacidad de ajuste de banda prohibida entre visible e infrarrojo cercano, estos nanocristales podrían resultar interesantes como materiales absorbentes, sistemas modelo para estudiar defectos en perovskitas sin plomo y posibles componentes de dispositivos optoelectrónicos donde la toxicidad del plomo sea una limitación importante. Sin embargo, sus bajos PLQE hacen que, en su estado actual, sean menos adecuados para aplicaciones emisivas exigentes como LEDs o láseres.

Comentario crítico

Ventajas

El trabajo demuestra que el método de inyección en caliente puede extenderse a perovskitas sin plomo basadas en Sn, lo cual tiene gran interés desde el punto de vista de sostenibilidad y toxicidad. Además, combina de forma clara dos estrategias de ajuste de la banda prohibida: composición halogenada y confinamiento cuántico. También aporta una discusión fotofísica valiosa sobre el papel de los defectos y la oxidación en estos materiales.

Limitaciones

La principal limitación del artículo es que, aunque la síntesis tiene éxito, los materiales presentan muy baja eficiencia luminiscente, dificultades de purificación y una estabilidad inferior a la de sus análogos con plomo. ***Esto sugiere que la sustitución de Pb por Sn no puede considerarse todavía una solución madura para aplicaciones optoelectrónicas de alto rendimiento, al menos en esta etapa del desarrollo del método.***

4.3. Otros métodos de síntesis

• Métodos de deposición o formación de película.

Además de las rutas coloidales, la obtención de perovskitas también puede abordarse mediante técnicas de formación directa de película, entre las que destacan los métodos one-step, two-step y el procesamiento en vacío. Estas estrategias son especialmente relevantes en la fabricación de capas activas para dispositivos optoelectrónicos, ya que permiten depositar el material directamente sobre el sustrato final. En general, el método de un paso se basa en la deposición simultánea de los precursores en una sola etapa, lo que simplifica el proceso, aunque puede dificultar el control preciso de la cristalización. En cambio, la técnica de dos pasos separa la deposición de los precursores y la conversión a perovskita, lo que suele mejorar la cobertura y la uniformidad de la película. Por su parte, el procesamiento en vacío ofrece un mayor control sobre el espesor y la homogeneidad de las capas, aunque requiere equipamiento más complejo y costoso. En conjunto, estas rutas están más orientadas a la fabricación de película delgada que al control fino de nanocristales coloidales individuales, por lo que su interés en este trabajo es principalmente comparativo y contextual. Las revisiones recientes sobre síntesis de perovskitas muestran precisamente esta diversidad de rutas más allá de los métodos coloidales clásicos [15,21,22]

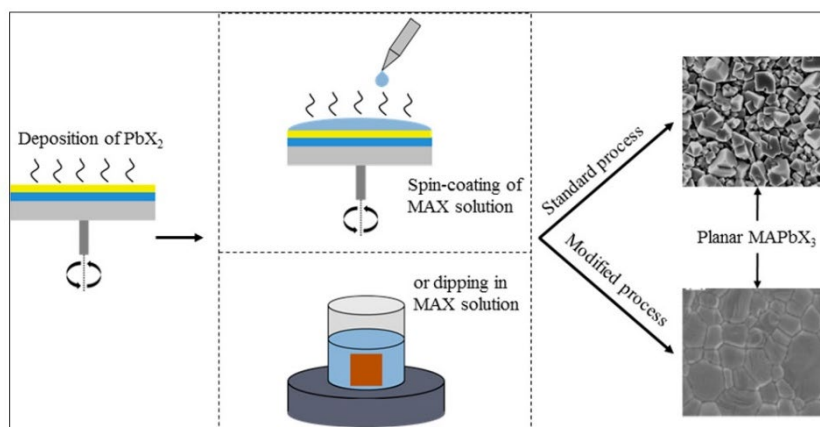


Ilustración 36. Representación esquemática de la deposición secuencial en solución empleada para la formación de películas planas de perovskita (método two-step).

• **Métodos coloidales o de solución alternativos.**

Entre las rutas de solución destacan la síntesis directa, la síntesis mediada por ligandos, la reprecipitación a temperatura ambiente, la precipitación y la síntesis asistida por emulsión. Estas técnicas permiten trabajar en condiciones relativamente suaves y ofrecen un control relevante sobre los procesos de nucleación, crecimiento y pasivación superficial. La síntesis directa suele apoyarse en la mezcla controlada de precursores en solución para generar nanocristales o partículas funcionales con un número reducido de etapas [16]. La síntesis mediada por ligandos, por su parte, resulta especialmente útil para modular la química superficial del material y estabilizar determinadas morfologías, ya que los ligandos orgánicos condicionan de forma decisiva el crecimiento cristalino [17].

La reprecipitación a temperatura ambiente representa una alternativa muy atractiva por su sencillez experimental, su bajo coste energético y su compatibilidad con sistemas sensibles al calor [18], mientras que la precipitación puede favorecer procedimientos rápidos y escalables. La estrategia asistida por emulsión añade además un nivel extra de control al introducir interfaces confinadas, que pueden actuar como microreactores y limitar el crecimiento descontrolado. En conjunto, estos métodos constituyen rutas flexibles y versátiles, especialmente valiosas cuando se busca compatibilizar síntesis a baja temperatura con cierto control sobre tamaño, forma y estabilidad superficial [19,22]

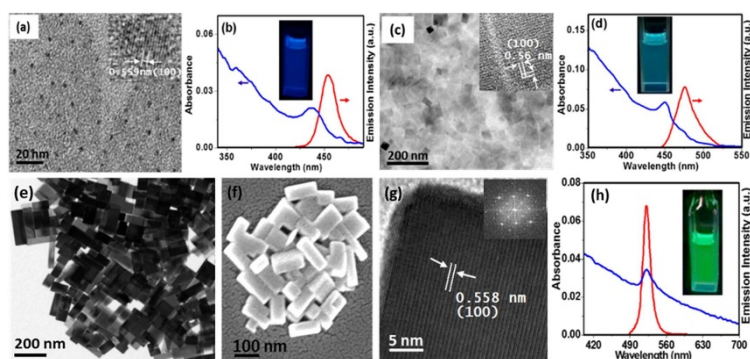


Ilustración 37. Ejemplos de morfologías obtenidas en nanocristales de perovskita CsPbX_3 mediante síntesis mediada por ligandos y reprecipitación a temperatura ambiente.

• **Métodos asistidos o alternativos.**

También se han explorado rutas como la síntesis ultrasónica, la molienda de bolas, la síntesis asistida por microondas, la microfluídica [23,24] basada en gotas y el método solvotérmico/hidrotermal. Estas metodologías amplían el abanico sintético disponible y pueden aportar ventajas en rapidez, escalabilidad, automatización o control de cristalinidad. La síntesis ultrasónica aprovecha la energía mecánica generada por cavitación para favorecer la nucleación y dispersión de especies reactivas, mientras que la molienda de bolas constituye una alternativa de tipo más mecanoquímico, útil para obtener materiales a partir de mezclas sólidas y reducir el uso de disolventes. La síntesis asistida por microondas permite un calentamiento rápido y relativamente uniforme, lo que puede acortar tiempos de reacción y modificar de forma notable la morfología del producto final. Por otra parte, la microfluídica basada en gotas representa una ruta moderna especialmente interesante, ya que permite trabajar en microreactores muy controlados, con alta reproducibilidad y potencial de automatización. Finalmente, los métodos solvotérmico e hidrotermal continúan siendo opciones relevantes cuando se busca una elevada cristalinidad o el crecimiento de estructuras bien definidas en sistemas cerrados. En general, todas estas rutas se emplean como métodos complementarios frente a estrategias más consolidadas como la inyección en caliente y LARP, pero resultan muy útiles para mostrar la amplitud del panorama sintético actual. Las revisiones recientes del campo recogen precisamente esta variedad de enfoques y su aplicación según el tipo de material y el objetivo final [19, 20].

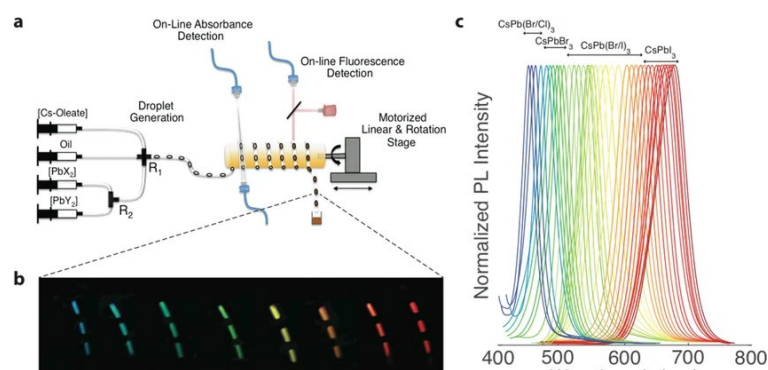


Ilustración 38. Esquema de una plataforma microfluídica basada en gotas para la síntesis y el análisis rápido de nanocristales de perovskita.

5. Conclusiones

A lo largo de este trabajo se ha realizado un análisis comparativo de diferentes métodos de síntesis de nanopartículas de perovskita, con especial atención a aquellas rutas compatibles con condiciones suaves de fabricación, especialmente a temperatura y atmósfera ambiente. El estudio ha permitido comprobar que la síntesis de perovskitas no depende de una única estrategia, sino de un conjunto amplio de metodologías cuya elección condiciona de manera directa la morfología, el tamaño, la cristalinidad, la estabilidad y las propiedades ópticas del material final. En este sentido, la comparación entre LARP, la inyección en caliente y otros métodos complementarios ha permitido establecer una visión global del panorama sintético actual.

En primer lugar, el método LARP destaca como una de las rutas más atractivas para el enfoque de este TFG. Su principal fortaleza reside en su sencillez experimental, su bajo coste, la posibilidad de trabajar a temperatura ambiente y su compatibilidad con condiciones atmosféricas no estrictamente inertes. Además, los trabajos analizados muestran que este método permite obtener nanocristales con buenas propiedades estructurales y ópticas, alcanzando en varios casos rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia elevados y una emisión ajustable mediante el control de parámetros como la relación entre precursores, el contenido de agua, el volumen de disolución precursora o la temperatura del antisolvente. Todo ello convierte a LARP en una ruta especialmente interesante para entornos universitarios y para futuras líneas de desarrollo experimental centradas en procesos más accesibles y escalables.

No obstante, también se ha observado que LARP presenta limitaciones importantes. Entre ellas destacan su sensibilidad a pequeñas variaciones experimentales, la fuerte dependencia de la química superficial y de los ligandos, y la posible aparición de heterogeneidad en tamaño o morfología cuando no se controlan cuidadosamente las condiciones de sobresaturación y crecimiento. Asimismo, en sistemas híbridos u orgánico-inorgánicos persisten problemas de estabilidad frente a humedad, disolventes polares o almacenamiento prolongado. Por tanto, aunque LARP ofrece grandes ventajas desde el punto de

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica vista práctico, su optimización sigue siendo un aspecto esencial para garantizar reproducibilidad y robustez en aplicaciones reales.

Por otro lado, el método de **inyección en caliente** se confirma como la técnica de referencia cuando se busca un control más estricto de la nucleación y del crecimiento cristalino. La literatura revisada demuestra que esta estrategia permite obtener nanocristales altamente monodispersos, con excelente cristalinidad y un control muy preciso de tamaño y morfología, incluyendo nanocubos, nanoplaquetas y nanocables. Desde un punto de vista científico, se trata de un método especialmente valioso porque permite estudiar con gran detalle la relación entre condiciones de síntesis y propiedades finales del material. Sin embargo, sus ventajas van acompañadas de una mayor complejidad experimental: requiere temperaturas elevadas, atmósfera inerte en muchos casos, tiempos de reacción muy rápidos y mayor consumo energético, lo que dificulta su implementación sencilla y su escalado. Por ello, aunque la inyección en caliente constituye una referencia fundamental en el campo, no siempre representa la opción más adecuada cuando se prioriza simplicidad, economía y viabilidad en laboratorio académico.

En relación con los **otros métodos de síntesis**, el trabajo ha mostrado que existen múltiples rutas complementarias, como los métodos de deposición de película, la síntesis directa, la síntesis mediada por ligandos, la reprecipitación a temperatura ambiente, la coprecipitación, la emulsión, los ultrasonidos, la molienda de bolas, los microondas, la microfluídica basada en gotas y los métodos solvotérmicos o hidrotermales. Estas estrategias enriquecen notablemente el panorama sintético y demuestran que la obtención de perovskitas puede adaptarse a objetivos muy diferentes, desde la fabricación de películas para dispositivos hasta la automatización de microreactores o la mejora de la cristalinidad en sistemas cerrados. Sin embargo, en conjunto, estos métodos aparecen en este trabajo como herramientas complementarias más que como eje central, ya que su papel principal ha sido contextualizar el campo y reforzar la comparación global entre las metodologías más relevantes.

De la comparación general realizada se desprende que **no existe un método universalmente superior en todos los casos**, sino que la elección debe

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica hacerse en función del objetivo buscado. Si se prioriza el control morfológico más fino y la máxima calidad cristalina, la inyección en caliente sigue siendo una ruta de referencia. Si, en cambio, se priorizan la simplicidad experimental, el trabajo a temperatura ambiente y la facilidad de implementación en un entorno universitario, LARP emerge como la opción más adecuada. Precisamente por ello, y tal como también refleja la tabla comparativa incluida en el trabajo, LARP puede considerarse el método con mayor interés práctico dentro del marco de este TFG, mientras que la inyección en caliente actúa como referencia comparativa de alto control, y el resto de métodos completan la visión general del estado del arte.

Este trabajo pone de manifiesto que el desarrollo de nanopartículas de perovskita continúa siendo un campo en plena expansión, en el que la ingeniería del método de síntesis resulta tan importante como la composición química del propio material. Dentro de este contexto, LARP presenta un equilibrio especialmente favorable entre prestaciones, accesibilidad y potencial de desarrollo futuro, lo que justifica plenamente su protagonismo en este estudio y su interés para futuras investigaciones experimentales en la universidad.

Tabla comparativa de los métodos de síntesis de perovskitas estudiados

Método o grupo de métodos	Condiciones generales de síntesis	Ventajas principales	Limitaciones principales	Relevancia para este trabajo
LARP	Síntesis en solución, normalmente a temperatura ambiente o baja temperatura, basada en la mezcla de precursores en un buen disolvente y su posterior precipitación mediante antisolvente	Método sencillo, rápido y de bajo coste; no requiere temperaturas elevadas; buena compatibilidad con trabajo en atmósfera ambiente; adecuado para exploración experimental y optimización en laboratorio	Puede presentar menor control fino de monodispersidad y de química superficial frente a rutas más energéticas; sensibilidad a la elección de disolvente, antisolvente y ligandos	Método principal del TFG , por su viabilidad práctica, simplicidad experimental y potencial de desarrollo en el entorno universitario
Inyección en caliente	Síntesis coloidal a alta temperatura, normalmente en atmósfera inerte, mediante inyección rápida de precursores y enfriamiento brusco para separar nucleación y crecimiento	Excelente control sobre nucleación, crecimiento, tamaño y morfología; alta monodispersidad; método de referencia para obtener nanocristales de elevada calidad óptica	Mayor complejidad experimental; requiere temperaturas elevadas y control más estricto de atmósfera; menor facilidad de escalado; mayor consumo energético	Método de referencia comparativa , útil para evaluar control morfológico y calidad de nanocristales frente a LARP
Métodos de deposición o formación de película (<i>one-step</i> , <i>two-step</i> , <i>vacuum processing</i> , <i>preparación in situ</i>)	Procesado directo sobre sustrato, generalmente orientado a la formación de capas activas continuas para dispositivos	Muy útiles para dispositivos optoelectrónicos; permiten controlar cobertura, espesor y uniformidad de película; especialmente relevantes en células solares y LEDs	Suelen estar más orientados a película delgada que a nanocristales coloidales individuales; menor interés para control fino de tamaño y forma de NCs	Métodos complementarios , relevantes como contexto de procesado de película pero no como eje central del trabajo

Síntesis de Nanopartículas de Perovskita: Análisis Comparativo entre Métodos de Fabricación a temperatura y atmósfera ambiente a través de la Literatura Científica

Método o grupo de métodos	Condiciones generales de síntesis	Ventajas principales	Limitaciones principales	Relevancia para este trabajo
Métodos coloidales o de solución alternativos (<i>síntesis directa, síntesis mediada por ligandos, reprecipitación y coprecipitación a temperatura ambiente, emulsión</i>)	Síntesis en solución bajo condiciones generalmente suaves, con posible participación decisiva de ligandos, interfaces o cambios de solubilidad	Permiten modular nucleación, crecimiento y química superficial; pueden operar a baja temperatura; útiles para controlar tamaño, estabilidad y forma en sistemas concretos	La reproducibilidad y el control dependen mucho de la composición, los ligandos y el equilibrio coloidal; en algunos casos la purificación sigue siendo un reto	Bloque de apoyo, especialmente útil para contextualizar variantes cercanas a LARP
Métodos asistidos o alternativos (<i>ultrasonidos, molienda de bolas, microondas, microfluídica basada en gotas, solvotérmico/hidrotermal</i>)	Rutas de síntesis asistidas por energía mecánica, microondas, flujo controlado o sistemas cerrados de presión/temperatura	Amplían el abanico sintético; pueden aportar rapidez, automatización, escalabilidad o alta cristalinidad; algunas rutas son prometedoras para síntesis reproducible	Menor homogeneidad entre técnicas; algunas requieren equipamiento específico; en general no han desplazado a los métodos más consolidados en el trabajo con perovskitas coloidales	Métodos complementarios, útiles para mostrar amplitud metodológica y perspectivas futuras

6. Bibliografía

1. Hu, X., Xu, Y., Wang, J., Ma, J., Wang, L., & Jiang, W. (2022). Scalable synthesis of efficiently luminescent and color-tunable CsPbX_3 (X = Cl, Br, I) nanocrystals by regulating the reaction parameters. *Journal of Luminescence*, 251, 119191. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119191>
2. Zhang, X., Bai, X., Wu, H., Zhang, X., Sun, C., Zhang, Y., Zhang, W., Zheng, W., Yu, W. W., & Rogach, A. L. (2018). Water-assisted size- and shape-control of CsPbBr_3 perovskite nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(13), 3337–3342. <https://doi.org/10.1002/anie.201710869>
3. Tang, Y., Yan, N., Wang, Z., Yuan, H., Xin, Y., & Yin, H. (2019). Precursor solution volume-dependent ligand-assisted synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 773, 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.054>
4. Bi, C., Hu, J., Yao, Z., Lu, Y., et al. (2020). Self-Assembled Perovskite Nanowire Clusters for High Luminance Red Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials*, 30(48), 2005990. <https://doi.org/10.1002/adfm.202005990>
5. Zhang, F., Zhong, H., Chen, C., Wu, X.-g., Hu, X., Huang, H., Han, J., Zou, B., & Dong, Y. (2015). Brightly Luminescent and Color-Tunable Colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Br, I, Cl) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology. *ACS Nano*, 9(4), 4533–4542. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b01154>
6. Seth, S., & Samanta, A. (2016). A Facile Methodology for Engineering the Morphology of CsPbX_3 Perovskite Nanocrystals under Ambient Condition. *Scientific Reports*, 6, 37693. <https://doi.org/10.1038/srep37693>
7. Huang, H., Sussha, A. S., Kershaw, S. V., Hung, T. F., & Rogach, A. L. (2015). Control of emission color of high quantum yield $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite quantum dots by precipitation temperature. *Advanced Science*, 2(9), 1500194. <https://doi.org/10.1002/advs.201500194>
8. Deng, J., Xun, J., & He, R. (2020). Facile and rapid synthesis of high performance perovskite nanocrystals CsPb(X/Br)_3 (X = Cl, I) at room temperature. *Optical Materials*, 99, 109528. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109528>
9. Ivanchikhina, A. V., & Pundikov, K. S. (2020). Comparative Study on Methods for the Synthesis of CsPbBr_3 Perovskite Nanoparticles at Room Temperature. *High Energy Chemistry*, 54(5), 328–335. <https://doi.org/10.1134/S0018143920050070>

10. Shamsi, J., Urban, A. S., Imran, M., De Trizio, L., & Manna, L. (2019). Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical Properties. *Chemical Reviews*, 119(5), 3296–3348. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00644>
11. De Roo, J., Ibáñez, M., Geiregat, P., Nedelcu, G., Walravens, W., Maes, J., Martins, J. C., Van Driessche, I., Kovalenko, M. V., & Hens, Z. (2016). Highly Dynamic Ligand Binding and Light Absorption Coefficient of Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano*, 10(2), 2071–2081. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06295>
12. Iso, Y., & Isobe, T. (2018). Review—Synthesis, Luminescent Properties, and Stabilities of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 7(1), R3040–R3045. <https://doi.org/10.1149/2.0101801jss>
13. Bekenstein, Y., Koscher, B. A., Eaton, S. W., Yang, P., & Alivisatos, A. P. (2015). Highly luminescent colloidal nanoplates of perovskite cesium lead halide and their oriented assemblies. *Journal of the American Chemical Society*, 137(51), 16008–16011. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b11199>
14. Jellicoe, T. C., Richter, J. M., Glass, H. F. J., Tabachnyk, M., Brady, R., Dutton, S. E., Rao, A., Friend, R. H., Credgington, D., Greenham, N. C., & Böhm, M. L. (2016). Synthesis and Optical Properties of Lead-Free Cesium Tin Halide Perovskite Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 138(9), 2941–2944. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13470>
15. Díaz-Acosta, C. M., Ibarra-Alonso, M. C., Gómez, M. A., & Rodríguez-Páez, J. E. (2022). ABX₃ inorganic halide perovskites for solar cells. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 27(1). <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210004.1316>
16. Sun, S., Yuan, D., Xu, Y., Wang, A., & Deng, Z. (2016). Ligand-mediated synthesis of shape-controlled cesium lead halide perovskite nanocrystals via reprecipitation process at room temperature. *ACS Nano*, 10(3), 3648–3657. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b08193>
17. Pan, A., He, B., Fan, X., Liu, Z., Urban, J. J., Alivisatos, A. P., He, L., & Liu, Y. (2016). Insight into the ligand-mediated synthesis of colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystals: The role of organic acid, base, and cesium precursors. *ACS Nano*, 10(8), 7943–7954. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03863>
18. Yang, B., Chen, J., Hong, F., Mao, X., Zheng, K., Yang, S., Li, Y., Pullerits, T., Deng, W.-Q., & Han, K.-L. (2017). Lead-free, air-stable all-inorganic cesium bismuth halide perovskite nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(41), 12471–12475. <https://doi.org/10.1002/anie.201704739>
19. He, X., Qiu, Y., & Yang, S. (2017). Fully-inorganic trihalide perovskite nanocrystals: A new research frontier of optoelectronic materials.

- Advanced Materials, 29(32), 1700775.
<https://doi.org/10.1002/adma.201700775>
20. Huang, Y., Yu, J., Wu, Z., Li, B., & Li, M. (2024). All-inorganic lead halide perovskites for photocatalysis: A review. *RSC Advances*, 14, 4946–4965. <https://doi.org/10.1039/D3RA07998H>
 21. Kosasih, F. U., Erdenebileg, E., Mathews, N., Mhaisalkar, S. G., & Bruno, A. (2022). Thermal evaporation and hybrid deposition of perovskite solar cells and mini-modules. *Joule*, 6(12), 2692–2734. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.11.004>
 22. Becker, M., & Wark, M. (2018). Recent progress in the solution-based sequential deposition of planar perovskite solar cells. *Crystal Growth & Design*, 18(8), 4790–4806. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00686>
 23. Lignos, I., Stavakis, S., Nedelcu, G., Protesescu, L., deMello, A. J., & Kovalenko, M. V. (2016). Synthesis of cesium lead halide perovskite nanocrystals in a droplet-based microfluidic platform: Fast parametric space mapping. *Nano Letters*, 16(3), 1869–1877. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04981>
 24. Yin, Y., Jin, J.-X., Ren, G.-P., Wu, K.-J., & He, C.-H. (2023). Accelerated Room Temperature Synthesis of Desired Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals via Automated Microfluidic Meta Learner. *Chemical Engineering Science*, 282, 119318. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119318>
 25. Protesescu, L., Yakunin, S., Bodnarchuk, M. I., Krieg, F., Caputo, R., Hendon, C. H., Yang, R. X., Walsh, A., & Kovalenko, M. V. (2015). Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano Letters*, 15(6), 3692–3696. <https://doi.org/10.1021/nl5048779>