



BUAP

Instituto de Ciencias

*Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**“Síntesis y caracterización de perovskitas tipo $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y MAPbBr_3
para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos”.**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Doctor en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Melvia Carinne Mejía Vázquez

Matrícula Número: 220570579

Dirigida por:

Dr. Mauricio Pacio Castillo

Director

Dra. Hailin Zhao Hu

Codirector Externo

©BUAP, 21 noviembre de 2025

Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT #638111

Tabla de contenido

ÍNDICE DE FIGURAS.....	III
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	V
DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	4
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	5
CAPÍTULO 1.	6
MARCO TEÓRICO	6
1.1. ANTECEDENTES	7
1.2. PROPIEDADES DE LAS PEROVSKITAS	8
1.3. FACTOR DE TOLERANCIA DE GOLDSCHMIDT	10
1.4. PEROVSKITA CON LA ADICIÓN DEL IÓN POTASIO	12
1.5. ESPECTRO SOLAR Y EFICIENCIA DE UNA CELDA SOLAR	13
1.6. CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA.....	15
1.6.1. Funcionamiento	15
1.6.2. Estructura.....	15
1.7. FUNCIÓN DE LAS CAPAS QUE CONFORMAN A LAS CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA	16
1.7.1. Transportadora de Electrones	16
1.7.2. Material Absorbedor	17
1.7.3. Transportadora de Huecos	17
1.7.4. Contactos Metálicos	18
1.8. DIODO EMISOR DE LUZ (LED)	18
1.9. LUMINANCIA.....	21
1.10. EFICIENCIA CUÁNTICA EXTERNA (EQE)	21
1.11. RENDIMIENTO CUÁNTICO DE FOTOLUMINISCENCIA (PLQY)	22
1.12. CROMATICIDAD	23
1.13. MÉTODOS DE SÍNTESIS (LARP)	24
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27
CAPÍTULO 2.	31
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
2.1. CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA.....	32
2.1.1. Estructura de la celda solar de perovskita	32
2.1.2. Materiales.....	33
2.1.3. Método: Limpieza y grabado de sustratos-FTO.....	33
2.1.4. Depósito de la capa transportadora de electrones (ETL, TiO ₂ -c y TiO ₂ -m)	34
2.1.5. Perovskita - MAPbI _{3-x} Cl _x	35
2.1.6. Perovskita con la adición de yoduro de potasio (KI).....	36
2.1.7. Capa transportadora de huecos (HTL, SPIRO OMeTAD)	36
2.1.8. Contacto metálico (Au).....	36
2.2. PUNTOS CUÁNTICOS DE PEROVSKITA	37
2.2.1. Estructura del dispositivo PeLEDs.....	37
2.2.2. Materiales.....	38
2.2.3. Método: Limpieza y grabado de sustratos-ITO.....	38
2.2.4. Depósito de la capa transportadora de huecos, PEDOT:PSS	38
2.2.5. Síntesis por el método (LARP)	39
2.2.6. Formación de películas a partir de PQDs de MAPbBr ₃	40
2.2.7. Depósito de la capa transportadora de electrones, PFN	40
2.2.8. Contacto metálico (FM)	41
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA PELÍCULAS Y PARA DISPOSITIVOS	41
2.3.1. Perfilometría	42

2.3.2.	Espectroscopía Ultravioleta-Visible, UV-Vis	42
2.3.3.	Difracción de Rayos-X (DRX)	43
2.3.4.	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	44
2.3.5.	Caracterización Eléctrica.....	45
2.3.6.	Eficiencia Cuántica Externa (EQE).....	46
2.3.7.	Espectro de Fotoluminiscencia (PL).....	47
2.3.8.	Medición de electroluminiscencia (EL)	47
REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA		48
CAPÍTULO 3.		49
RESULTADOS: CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA.....		49
3.1.	RESUMEN: CELDAS.....	50
3.2.	PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS DE PEROVSKITA.....	51
3.2.1.	Absorbancia	51
3.2.2.	Transmitancia	53
3.3.	PROPIEDADES ESTRUCTURALES – DRX	54
3.4.	PROPIEDADES MORFOLOGÍCAS – SEM	55
3.5.	PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LAS CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA	60
3.5.1.	Curvas J-V	60
3.5.2.	EQE (%)	62
3.5.3.	Histéresis	64
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		68
CAPÍTULO 4.		69
RESULTADOS: DIODOS EMISORES DE LUZ.....		69
4.1.	RESUMEN: LEDs	70
4.2.	PROPIEDADES ÓPTICAS DE LAS PELÍCULAS DE PUNTOS CUÁNTICOS DE PEROVSKITA	71
4.2.1.	Absorbancia y Transmitancia de las películas – PQDs	71
4.2.2.	Espectro de emisión de fotoluminiscencia y absorbancia	72
4.3.	PROPIEDADES ESTRUCTURALES – DRX	74
4.4.	PROPIEDADES MORFOLOGÍCAS -SEM	76
4.4.1.	Propiedades morfológicas -TEM.....	77
4.5.	PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL DIODO EMISOR DE LUZ DE PEROVSKITA	80
4.5.1.	Medición de Corriente-Voltaje-Luminancia (J-V-L).....	80
4.5.2.	Espectro de Electroluminiscencia (EL)	82
4.5.3.	Coordenadas de color (CIE)	83
5.	CONCLUSIONES	85
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Récorde de eficiencias certificadas en distintas tecnologías de celdas solares. “Este diagrama es cortesía del Laboratorio Nacional de Energía Renovable, Golden, CO”	2
Figura 2. Esquema de la primera celda solar de perovskita obtenida	7
Figura 3. (a) Celda unidad de la perovskita ideal simple ABX ₃ y (b) Celda de A=MA, B=Pb, X=I ₃ . ²⁰	9
Figura 4. Estructuras que puede tomar una perovskita de MAPbI ₃ (A) Cúbica; (B) Tetragonal; (C) Ortorrómica	10
Figura 5. Formas hipotéticas en las que el potasio podría dopar la red de perovskita ³⁵	12
Figura 6. Ondas electromagnéticas y espectro visible.	13
Figura 7. Esquema de los tipos de celdas solares de perovskita: a) planar, b) planar inversa y c) mesoporosa.....	16
Figura 8(a). Tamaño de partículas, longitud de onda y espectro electromagnético-visible; 8(b) Estructura de un LED y distintos tipos de emisión de luz.	20
Figura 9. Diagrama de cromaticidad CIE.....	24
Figura 10. Estructura de una celda solar de perovskita híbrida de MAPbI _{3-x} Cl _x	32
Figura 11. Limpieza de sustratos con agua y jabón (foto izquierda); sustrato FTO grabado (foto derecha).....	33
Figura 12. Spin-Coater usado en el depósito de las capas ETL.....	34
Figura 13. Película de perovskita usada como referencia sin KI sobre un vidrio corning (foto a la izquierda) y película de perovskita con la adición de KI sobre un vidrio FTO (foto a la derecha).....	35
Figura 14. Izquierda: Dispositivos apilados para evaporar, derecha: una celda solar de perovskita.....	37
Figura 15. Configuración de un dispositivo PeLEDs: ITO/PEDOT:PSS/MAPbBr ₃ /PFN/FM.....	38
Figura 16. Esquema de la metodología LARP para la formación de nanopartículas de perovskita.....	39
Figura 17. (a) Solución de PQDs MAPbBr ₃ , (b) precipitado, (c) re-dispersado, (d) polvos de PQDs MAPbBr ₃ , (e) película depositada sobre sustrato de vidrio ITO, emitiendo luz verde cuando están bajo iluminación UV.....	40
Figura 18. Depósito de los contactos de FM	41
Figura 19. Equipo de perfilometría XP-200	42
Figura 20. Espectrofotómetro (SHIMADZU UV-1800)	43
Figura 21. Difractómetro de rayos-X, Brucker D8 Discover	44
Figura 22. Microscopio electrónico de barrido por campo de emisión (FE SEM Hitachi S-5500)	45
Figura 23. Simulador solar (ORIEL Sol clase AAA)	46
Figura 24. Sistema de medición EQE (Oriel QEPVSI-B)	47
Figura 25. (a) Espectros de absorción de las películas de perovskita sin adición de KI, (b) Absorbancia de las películas de perovskita con KI.....	52
Figura 26. (a) Transmitancia de las películas de perovskita sin adición de KI, (b) Transmitancia de las películas de perovskita con adición de KI	53

Figura 27. (a) Patrón de difracción de rayos x de las películas de perovskita sin KI y (b) con la adición de KI.....	55
Figura 28. Caracterización morfológica (SEM) de las películas de perovskita sin la adición de KI de las muestras de AE, LESNA, LSNA y TBP.....	57
Figura 29. Caracterización morfológica (SEM) de las películas de perovskita con la adición de KI de las muestras de AE, LSNA, LESNA y para TBP el 10% KI.	58
Figura 30. Curvas J-V de los mejores dispositivos de perovskita (a) sin y (b) con la adición de KI	61
Figura 31. Curvas de EQE de los dispositivos de perovskita (a) sin y (b) con la adición de 5 y 10% de KI	63
Figura 32. Histéresis de los dispositivos de perovskita sin adición de KI.....	65
Figura 33 (a). Espectro de absorción (foto de una película de PQDs con emisión en verde) y (b) Transmitancia de puntos cuánticos de perovskita MAPbBr ₃	72
Figura 34. Espectro de absorbancia respecto a la emisión PL de los PQDs	74
Figura 35. Patrón de difracción de rayos-x de las películas de puntos cuánticos de perovskita MAPbBr ₃ a sintetizadas a una temperatura de a) 25 °C y b) 50 °C.....	76
Figura 36. Imagen de SEM de los PQDs de MAPbBr ₃ sin filtrar	77
Figura 37. Imágenes de TEM de los QDs de MAPbBr ₃ con una magnificación de 10 nm	79
Figura 38. Medición Corriente-Voltaje-Luminancia (J-V-L).....	81
Figura 39. Electroluminiscencia (EL) del dispositivo LEDs de perovskita	83
Figura 40. Mapa de las coordenadas CIE 1931 para un PeLED de emisión verde	84

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Ti	Titanio
MA	Metilamonio
Pb	Plomo
I	Yodo
Cl	Cloro
Br	Bromo
K	Potasio
KI	Yoduro de Potasio
TiO₂	Dióxido de Titanio
MAPbI₃	Yoduro de plomo metilamonio
MAPbBr₃	Bromuro de plomo metilamonio
MAPbI_{3-x}Cl_x	Perovskita de haluro mixto (I, Cl)
LESNA	Lauril Éter Sulfato de Sodio
LSNA	Lauril Sulfato de Sodio
AE	Acetato de Étilo
tBP	4-Terc-Butilpiridina
DMF	N-N-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido anhidro
PFN	Poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]
PEDOT:PSS	3,4-polyethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)
PCBM	[6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methylester
Spiro-OMeTAD	2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenil-amina)-9,9'-spirobifluoreno
AO	Ácido oleico
OLA	Oleilamina
t	Factor de Tolerancia de Goldschmidt
r_a	Radio iónico del catión A
r_b	Radio iónico del catión B
r_x	Radio iónico del anión X
A'	Catión orgánico de mayor tamaño
NA	Sin aditivo
%	Porcentaje
%HR	Porcentaje de Humedad Relativa
LARP	Ligand-asisted reprecipitation (Método de (Re-precipitación asistida por ligandos)
°C	Grados centígrados
T	Temperatura
Au	Oro
FM	Field metal
J_{sc}	Densidad de corriente en corto circuito
FF	Factor de forma

PCE	Photocurrent Quantum Efficiency (Eficiencia de conversión de energía)
PLQY	Photoluminescence Quantum Yield (Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia)
PL	Photoluminescence (Fotoluminiscencia)
EL	(Electroluminescence) Electroluminiscencia
QDs	Quantum Dots (Puntos cuánticos)
PQD	Puntos cuánticos de perovskita coloidal
PSC	Perovskite Solar Cell
UV	Ultravioleta
Rpm	Revoluciones por minuto
Ppm	Partes por millón
N	Espesor
Ref	Referencia
Min	Minutos
ETL	(Electron Transport Layer) Capa transportadora de electrones
HTM	(Hole Transport Layer) Capa transportadora de huecos
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
ITO	Óxido de estaño dopado con indio
Eg	Band gap
mL	Mililitros
uL	Microlitros
Nm	Nanómetros
eV	Electronvoltios
μm	Micrometros
Ms	Microsegundos
Cm	Centímetros
V	Volts
XRD	Difracción de rayos X
TEM	Microscopio electrónico de transmisión
SEM	Scanning Electron Microscope (Microscopio electrónico de barrido)
EQE	Eficiencia Cuántica Externa
CIE	International Commission on Illumination (Comisión Internacional de Iluminación)
Ω	Ohms

DEDICATORIA

A mi madre

Francisca Vásquez González, que siempre se mostró constante en todo y que con sacrificios logró guiarme y llevarme a donde me encuentro en estos momentos, de ella aprendí que cuando las cosas se realizan con trabajo y esfuerzo se llega a la cima de las metas fijadas, hoy sin duda mi logro es de ella al ser el pilar más importante en mi desarrollo personal y académico. Te amo Ma!

A mi abuela

Dalila González Rojas, que con sus años y sabiduría ha sabido transmitirme sus conocimientos sobre la vida, siendo una guía de fortaleza y valores que me han ayudado a desarrollarme con entereza y rectitud a lo largo de mi vida.

A mis hermanos

Carlos M. Vásquez, Cynthia M. Vásquez, Víctor C. Vásquez, Félix C. Vásquez, que siempre se mantuvieron constantes ante mi desarrollo como estudiante, que con sus consejos y apoyo estuvieron siempre que los necesite.

A mis mejores amigos y compañeros de clase

Gabriela, Oscar, Marisol, Cristina, Sonia, Josué, Ezequiel, Mario, muchas gracias por haber estado presente en este logro, por su infinito apoyo, por compartir sus conocimientos y sobre todo por dar siempre una sonrisa sincera.

Con el más sincero cariño a todos,
GRACIAS...

AGRADECIMIENTOS

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por brindarme todas las facilidades para realizar mis estudios e investigación bibliográfica en sus instalaciones.

Al Posgrado en Dispositivos Semiconductores por el apoyo, la formación y por mostrarnos las diferentes áreas de trabajo.

Al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM) por brindarme la oportunidad de realizar una estancia de investigación en sus instalaciones, además de proporcionarme los equipos e instrumentos necesarios para realizar los trabajos de investigación de mi tema de tesis.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCyT) por apoyarme con la beca de manutención a lo largo de mis estudios de Doctorado (CVU/Becario): **638111/ 220570579**

A los proyectos del PAPIIT-UNAM (IN104422 e IT102625) y del CONAHCyT (CF-2023-I-725) por el financiamiento económico para los trabajos experimentales realizados durante el desarrollo de la tesis.

A técnico Rogelio Mórán por la disponibilidad y apoyo en la medición y uso del equipo (SEM).

A María Luisa Ramón García por el apoyo en las mediciones de (DRX) y análisis correspondientes.

Al Dr. Fabián Arias y la M.I. Jaquelina Camacho, gracias por su apoyo en el laboratorio y por compartir sus conocimientos sobre la fabricación y caracterización de las celdas solares de perovskita.

A mis tutores y maestros

Quiero agradecer profundamente a la Dra. Hailin Zhao Hu, por la gran oportunidad que me brindó al abrirme las puertas de su laboratorio para realizar la parte experimental de este proyecto de tesis, por compartir su conocimiento, por su enseñanza y apoyo, pero sobre todo por tener esa paciencia y calidez humana con todos sus estudiantes.

Al Dr. Mauricio Pacio Castillo, gracias por el asesoramiento, por el apoyo brindado desde el día uno y hasta la fecha, gracias por la paciencia y consejos que marcaron el rumbo en momentos de incertidumbre enriqueciendo este proyecto.

Al Dr. Wilson Bernal Pinilla, muchas gracias por el asesoramiento y guía en el trabajo de investigación de puntos cuánticos de perovskita, gracias por todo el apoyo en el tema y en la retroalimentación en la parte óptica, así como en el análisis de resultados, y de manera especial por su apoyo para que el artículo se publicara con un enfoque de impacto académico.

Al Dr. Héctor Juárez Santiesteban, gracias por las retroalimentaciones que nos daba después de clases sin duda nos ayudaba a despejar las dudas, por estar pendiente en los avances y trabajos de investigación.

A la Dra. Claudia Antonio Hernández Gutiérrez, muchas gracias por su entusiasmo y valiosas aportaciones.

A la Dra. Evelin Betsabe Días Cruz, le agradezco la disposición en la revisión y aportación, así como su empatía y palabras de motivación en la conclusión de este trabajo de investigación.

Al Dr. Victor Dossetti Romero, muchas gracias por su capacidad de combinar la parte académica con la calidez humana a lo largo de mi desarrollo como estudiante.

A la Dra. Marisol Hernández Gutiérrez, muchas gracias por todo el apoyo, por su compañerismo y sobre todo por la amistad brindada a lo largo del recorrido académico. Agradezco infinitamente tu experiencia y consejos en el mundo de las perovskitas.

A mis colegas, estudiantes y amigos del laboratorio de @Hailin_Labs y de Semiconductores, gracias por los buenos momentos y conocimientos compartidos.

I. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de recursos energéticos ha impulsado el desarrollo y optimización de las tecnologías fotovoltaicas, con el fin de preservar y dar continuidad a las necesidades energéticas, obligando principalmente a las fuentes de energía alterna (solar, eólica, geotérmica) a una constante modernización. El sol como recurso principal es considerado como una fuente de energía inagotable, la irradiancia que llega a la Tierra es de $1000 \text{ W/m}^2 \cdot \text{s}^1$ bajo condiciones favorables.

México en particular cuenta con un índice de radiación solar incidente promedio anual de $5 \text{ KWh/m}^2 \cdot \text{día}$, al norte y sur del país de $6.3 \text{ KWh/m}^2 \cdot \text{día}$ y para el centro de la ciudad de $4.4 \text{ KWh/m}^2 \cdot \text{día}$. El reto principal es optimizar la tecnología para convertirla y almacenarla.²

No obstante, la EIA (*Energy Information Administration*) en sus proyecciones hacia el 2040, presenta a las energías renovables con un crecimiento del 31% en su aplicación como fuente de energía eléctrica alterna. Actualmente sólo se aprovecha un porcentaje muy bajo, siendo que tienen ventajas potenciales para producir electricidad sin generar emisiones que dañen al medio ambiente, la energía solar fotovoltaica puede definirse como la producción de electricidad por conversión directa de la energía lumínica. Una de las principales tecnologías son las celdas solares de perovskita (Perovskite Solar Cell, PSC) las cuales empezaron con eficiencias del 4% llegando actualmente a 26.1%,^{3,4} comparada con las tecnologías de Si, CdTe y GaAs^{5,6} haciendo de las perovskitas una tecnología con eficiencias certificadas que superan el 20%, en la figura 1 se muestra la evolución de las eficiencias para diferentes celdas solares de tercera generación, destacando las celdas de perovskita.

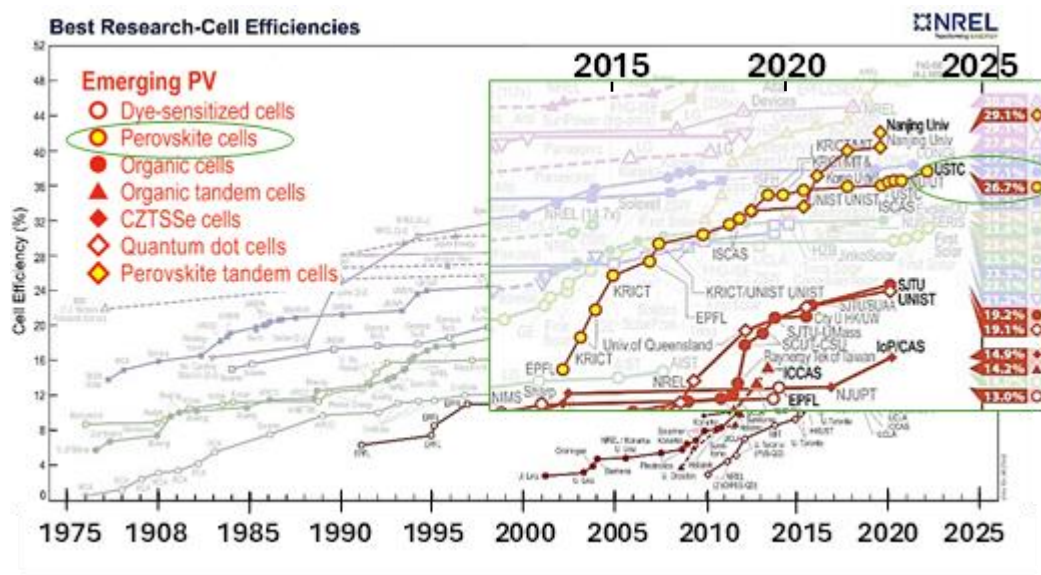


Figura 1. Récords de eficiencias certificadas en distintas tecnologías de celdas solares. "Este diagrama es cortesía del Laboratorio Nacional de Energía Renovable, Golden, CO"
 CO <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/cell-pv-eff-emergingpv.jpg>

Las celdas solares de perovskita emplean diversos materiales semiconductores emergentes, tienen una fórmula general dada por ABX_3 , donde los sitios activos pueden ser ocupados por elementos específicos de la tabla periódica, es decir: el sitio "A" es ocupado por un catión voluminoso orgánico o inorgánico, típicamente del grupo de metales alcalinos (grupo I), metales alcalinotérreos (grupo II) y lantánidos, ejemplo de ellos son los cationes (Cs^+ , FA^+ , MA^+); el sitio "B" lo ocupa un metal divalente (Pb^{2+} , Sn^{2+}) y el sitio "X" le corresponde a un haluro (I^- , Br^- y Cl^-). Gracias a su versatilidad podemos obtener una gran variedad de perovskitas con excelentes propiedades ópticas y eléctricas potencializando el desarrollo de materiales novedosos, especialmente en la fabricación de materiales con la estructura tipo perovskita.⁷ Los avances se enfocan en la mejora continua de la perovskita como capa de absorción, ya que han demostrado ser muy eficientes como capa activa en los PSC. Por lo que trabajar en la optimización de la síntesis, en los métodos de obtención y en el control de parámetros que permitan su reproducibilidad es el reto de hoy. El campo de aplicación va desde celdas solares,^{8,9,10} LED,^{11,12,13} láser¹⁴ hasta fotodetectores.¹⁵

Por otro lado, tomando en cuenta la problemática de la demanda constante de energía para el 2040^{3,4} se hace un estudio donde se estima que la iluminación representa el 15% del consumo a nivel mundial, generando el 5% de emisión de gas de efecto invernadero dejando una huella de carbono promedio en la generación de electricidad.¹⁶ Lo cual nos hace pensar seriamente en el desarrollo de tecnologías de bajo impacto ambiental y de menor costo para satisfacer la creciente demanda de energía. Los LED son considerados como una opción en la iluminación de bajo costo, por lo tanto, podemos decir que las perovskitas no solo

se aplican en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, sino también en los diodos emisores de luz (LED) o diodos emisores de luz de perovskita (PeLEDs) que han destacado por tener propiedades eléctricas excepcionales que los hace viables para aplicaciones en iluminación y pantallas. Así mismo ofrecen mejoras adicionales de bajo costo en el desarrollo tecnológico.

En cuanto a los puntos cuánticos coloidales (QDs) de materiales semiconductores, han sido de gran interés científico debido a sus excelentes propiedades de confinamiento cuántico en comparación con su estado en bulto, por lo que mejoran la emisión de luz. Usando los QDs de perovskita podemos en principio lograr una alta luminiscencia (FWHM ~ 20 nm),¹⁷ una eficiencia cuántica externa del 11.7%¹⁸ y un brillo de $591,197 \text{ cd/m}^{-2}$.¹⁹ Enfatizando que desde el primer reporte publicado por Pérez-Prieto y colaboradores en 2014 y a la fecha se han tenido progresos en los procesos de síntesis, mejorando sus propiedades ópticas y eléctricas para su aplicación en LEDs.²⁰

Puntualizando un poco, en este trabajo de investigación además de las celdas solares de perovskita, nos centramos en los materiales emisores de luz eficientes y de bajo costo, que puedan ser sintetizados en un laboratorio bajo condiciones atmosféricas, es decir, sin el uso de una caja de guantes y con excelentes propiedades ópticas y eléctricas. Mediante una guía práctica de laboratorio se busca que alumnos de diversas áreas de investigación puedan sintetizar y explorar las propiedades de los materiales, que definan y conceptualicen el mundo de los puntos cuánticos de perovskita.

II. OBJETIVOS

III. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar películas delgadas empleando el yoduro de potasio (KI) como aditivo en la solución precursora de la perovskita tipo $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y generar una guía de síntesis reproducible para la obtención de puntos cuánticos de perovskita tipo MAPbBr_3 evaluando sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

IV. OBJETIVOS PARTICULARES

- Obtener películas de perovskita $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ sin y con la adición del yoduro de potasio (KI) por el método de spin-coating
- Caracterización estructural, morfológica, óptica y eléctrica de las películas de perovskita
- Fabricación y caracterización de la celda solar $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$
- Síntesis de puntos cuánticos de perovskita MAPbBr_3 por el método LARP
- Caracterización estructural, morfológica y óptica de los puntos cuánticos
- Obtención de películas delgadas de puntos cuánticos de perovskita
- Diseño y fabricación de un dispositivo PeLED empleando las películas de puntos cuánticos de perovskita como capa emisora
- Caracterización eléctrica

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C. Hu y White, R. M., *Solar Cells: From Basic to Advanced Systems*. New York: *McGraw-Hill*, **1983**.
2. Amtmann Martin. Nichos de mercado para sistemas fotovoltaicos en conexión a la red eléctrica en México. Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía (CONUEE) Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH, **2009**.
3. Yoshikawa, K.; Kawasaki, H.; Yoshida, W.; Irie Toru. Konishi, K.; Nakano, Kunihiro. Uto, T. Adachi, Daisuke. Kanematsu, M.; Uzu, H.; Yamamoto, K. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nature Energy* **2017**, 2, Article No. 17032
4. Needleman, D. B. *et al.* Economically sustainable scaling of photovoltaics to meet climate targets. *Energy & Environmental Science* **2016**, 9, 2122-2129.
5. Song, Z. *et al.* A technoeconomic analysis of perovskite solar module manufacturing with low-cost materials and techniques. *Energy & Environmental Science* **2017**, 10, 1297-1305.
6. Page, *National Renewable Energy Laboratory, Best Research-Cell*, **2014**, [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
7. Huang H, Polavarapu L, Sichert JA, Susa A, Urban A, Rogach A. Colloidal lead halide perovskite nanocrystals: Synthesis, optical properties and applications. *NPG Asia Materials*. **2016**, 8e328
8. Correa-Baena, J. P.; Saliba, M.; Buonassisi, T.; Gratzel, M.; Abate, A.; Tress, W.; Hagfeldt, A. Promises and Challenges of Perovskite Solar Cells. *Science* **2017**, 358, 739– 744, DOI: 10.1126/science.aam6323
9. Kim, J. Y.; Lee, J. W.; Jung, H. S.; Shin, H.; Park, N. G. High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 7867– 7918, DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00107
10. Zhao, Q.; Hazarika, A.; Chen, X. H.; Harvey, S. P.; Larson, B. W.; Teeter, G. R.; Liu, J.; Song, T.; Xiao, C. X.; Shaw, L.; Zhang, M. H.; Li, G. R.; Beard, M. C.; Luther, J. M. High efficiency Perovskite Quantum Dot Solar Cells with Charge Separating Heterostructure. *Nat. Commun.* **2019**, 10, 2842, DOI: 10.1038/s41467-019-10856-z
11. Shen, Y.; Cheng, L. P.; Li, Y. Q.; Li, W.; Chen, J. D.; Lee, S. T.; Tang, J. X. High-Efficiency Perovskite Light-Emitting Diodes with Synergetic Outcoupling Enhancement. *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1901517, DOI: 10.1002/adma.201901517
12. Cui, J. Y.; Liu, Y.; Deng, Y. Z.; Lin, C.; Fang, Z. S.; Xiang, C. S.; Bai, P.; Du, K.; Zuo, X. B.; Wen, K. C.; Gong, S. L.; He, H. P.; Ye, Z. Z.; Gao, Y. A.; Tian, H.; Zhao, B. D.; Wang, J. P.; Jin, Y. Z. Efficient Light-Emitting Diodes Based on Oriented Perovskite Nanoplatelets. *Sci. Adv.* **2021**, 7, eabg8458 DOI: 10.1126/sciadv.abg8458
13. He, H. Y.; Mei, S. L.; Wen, Z. Q.; Yang, D.; Yang, B. B.; Zhang, W. L.; Xie, F. X.; Xing, G. C.; Guo, R. Q. Recent Advances in Blue Perovskite Quantum Dots for Light-Emitting Diodes. *Small*, **2022**, 18, 2103527, DOI: 10.1002/sml.202103527
14. Wang Y, Li XM, Zhao X, Xiao L, Zeng H, Sun H. Nonlinear absorption and low-threshold multiphoton pumped stimulated emission from all-inorganic perovskite nanocrystals. *Nano Letters*. **2016**;16:448–453
15. Li, G.; Wang, Y.; Huang, L.; Sun, W. Research Progress of High-Sensitivity Perovskite Photodetectors: A Review of Photodetectors: Noise, Structure, and Materials. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2022**, 4, 1485–1505, DOI: 10.1021/acsaelm.1c01349
16. Page, The United Nations Environment Programme (UNEP), [Online]. Available: <https://www.unep.org/news-and-stories/story/brighten-making-switch-efficient-lighting>, **2017**.
17. Li, G.; Wang, Y.; Huang, L.; Sun, W. Research Progress of High-Sensitivity Perovskite Photodetectors: A Review of Photodetectors: Noise, Structure, and Materials. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2022**, 4, 1485–1505, DOI: 10.1021/acsaelm.1c01349
18. N. Wang, L. Cheng, R. Ge, S. Zhang, Y. Miao, W. Zou, C. Yi, Y. Sun, Y. Cao, R. Yang, Y. Wei, Q. Guo, Y. Ke, M. Yu, Y. Jin, Y. Liu, Q. Ding, D. Di, L. Yang, G. Xing, H. Tian, C. Jin, F. Gao, R. H. Friend, J. Wang and W. Huang, *Nat. Photonics*, **2016**, 10, 699–704.
19. J. Li, X. Shan, S. G. R. Bade, T. Geske, Q. Jiang, X. Yang and Z. Yu, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, 7, 4059–4066.
20. L. C. Schmidt, A. Pertegás, S. González-Carrero, O. Malinkiewicz, S. Agouram, G. Mínguez Espallargas, H. J. Bolink, R. E. Galian and J. Pérez-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 850–853.

CAPÍTULO 1.

MARCO TEÓRICO

1.1. ANTECEDENTES

Los reportes sobre las perovskitas se basaron en el estudio de sus propiedades ópticas y eléctricas para destacar el potencial para su aplicación en celdas fotovoltaicas. En 1978 se sintetizó y se caracterizó la primera perovskita híbrida (MAPbX_3 , $\text{X} = \text{Br}^-$, Cl^- o I^-) por *Weber y colaboradores*, desde entonces se ha convertido en un material prometedor como caso de estudio para diversas aplicaciones, generalmente en el área de energías¹. Para 1990 las perovskitas alcanzaron su mayor área de desarrollo, *Mitzi y colaboradores*² sintetizaron y caracterizaron por primera vez dispositivos electrónicos. También se estudió e implementó el uso de materiales como diodos emisores de luz (LEDs) fabricando el primer dispositivo en 1994.³

El primer informe publicado de perovskita se basó en los dispositivos para la conversión de luz en energía el cual fue fabricado en 2009. Este trabajo empleó la estructura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Br}^-$, I^- , Cl^-) como una alternativa para sustituir a las celdas solares electroquímicas convencionales sensibilizadas con colorantes. Sin embargo, los dispositivos basados en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ tuvieron bajas eficiencias de 3.8% y 3.1% respectivamente. Además, presentaron problemas de degradación en un 80% después de 10 min bajo iluminación debido a la disolución de la perovskita en el electrolito líquido.^{4,5,6} En el año 2011 la eficiencia mejoró hasta un 6.5% con MAPbI_3 , TiO_2 -m y γ -butilolactina.

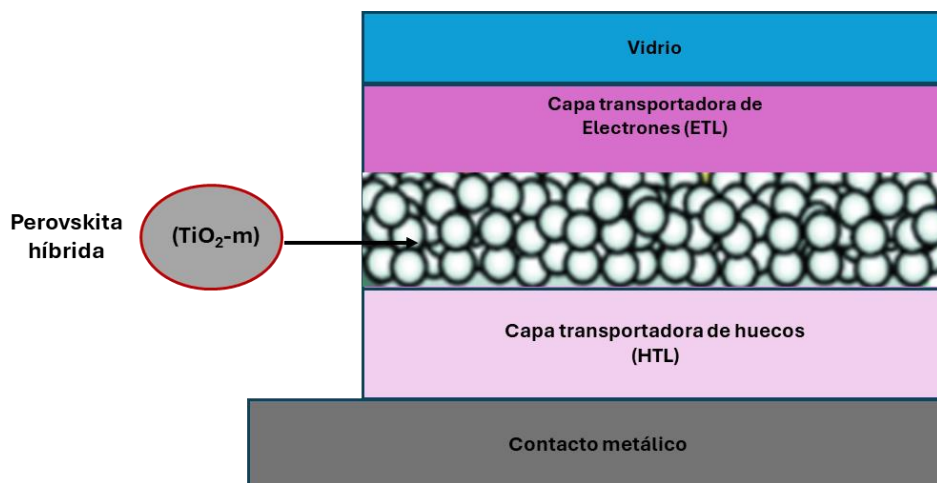


Figura 2. Esquema de la primera celda solar de perovskita obtenida

En el año 2012 *Sanaith et al.* seguido por *Grätzel et al.* alcanzaron eficiencias de 7.5% y 9.7%, empleando como capa activa la perovskita MAPbI_3 y como capa conductora de huecos al Spiro-MeOTAD, cuya configuración era la de una celda

solar mesoporosa ($\text{TiO}_2\text{-m}$),^{7,8,9} como se muestra en la figura 2. A partir de los trabajos de investigación realizados anteriormente por los diferentes grupos surgió el interés de mejorar e incrementar las eficiencias de las celdas solares de perovskita, tal como se mencionó en la figura 1. La mayoría de estos avances han utilizado metilamonio trihaluro de plomo, un semiconductor de perovskita que no absorbe la parte infrarroja cercana del espectro solar y tiene una brecha de energía (E_g) de 1.55 eV, cercana a la óptima (1.1-1.4 eV) para una celda solar de una sola unión.¹⁰ Destacando que estos materiales pueden ser fabricados por diferentes métodos. Aunque las celdas más eficientes fueron fabricadas en ambientes inertes, hoy en día se han obtenido en ambientes bajo condiciones ambientales, lo que simplifica la producción de estos dispositivos a bajo costo. También se han fabricado celdas de perovskita en estructuras planares (sin TiO_2 mesoporoso) sin recubrimiento anti-reflectivo con buenas eficiencias (del 16.6% al 19.3%).¹¹

Por otro lado, considerando las propiedades ópticas y eléctricas de las perovskitas y de puntos cuánticos coloidales (QD), destaca la posible aplicación de los puntos cuánticos de perovskita (PQDs) en diodos emisores de luz (LEDs, por sus siglas en inglés). Este tipo de dispositivos es prometedor debido a su progreso notable en los últimos años, ya que alcanzan una eficiencia cuántica externa (EQE, por sus siglas en inglés) por encima del 20% en LEDs con una emisión verde y roja.^{7,8,12} En 2014 se reporta el informe del primer diodo emisor de luz de perovskita (PeLED) procesado a temperatura ambiente con una eficiencia cuántica externa (EQE) de 0.76%.¹³ Con el enfoque de mejorar la EQE se han reportado dispositivos con una mayor EQE con 28%.¹⁴

1.2. PROPIEDADES DE LAS PEROVSKITAS

Gustav Rose, quien fuera un mineralogista y químico alemán en 1839 descubrió un mineral que escasamente se encuentra en la corteza terrestre conocido como Titanato de Calcio (CaTiO_3), que hoy en día se nombra como perovskita en honor a Lev Alekseyevich Von Perovski (1792-1856).¹⁴ Dentro de la estructura de perovskita existen los óxidos de perovskita (ABO_3), son materiales muy flexibles en su composición ejemplo de ellos son: CaTiO_3 , BaTiO_3 , LaMnO_3 , etc.^{15,16} Cabe destacar que la versatilidad en sus propiedades (estabilidad ambiental y térmica) ha sido de gran estudio hasta la fecha. Destacando por sus propiedades catalíticas, y su aplicación como fotocatalizadores.^{17,18} Debido a que en el proceso se requieren de altas temperaturas tienden a aumentar el costo de fabricación, siendo esto una limitante a la hora de producir a gran o mediana escala.

Existe una gran variedad de compuestos que pueden ser sustituidos en la formulación genérica de la perovskita formada por ABX_3 , donde A es un catión monovalente, B un catión divalente y X es un haluro, como se muestra en la figura

3. Hoy en día se buscan materiales de perovskitas eficientes y que su proceso de fabricación sea de bajo costo. Ejemplo de ello son las perovskitas de haluro metálico, donde en la posición “X” lo ocupa un halógeno (Cl^- , Br^- o I^-), en “B” catión divalente (Pb^{2+} o Sn^{2+}) y en “A” catión orgánico o inorgánico (MA^+ , FA^+ o Cs^+). El componente orgánico le confiere un carácter híbrido (orgánico-inorgánico), proporcionando una flexibilidad estructural que no puede ser alcanzada en perovskitas inorgánicas, así como métodos de preparación a partir de soluciones químicas de bajo costo.¹⁹

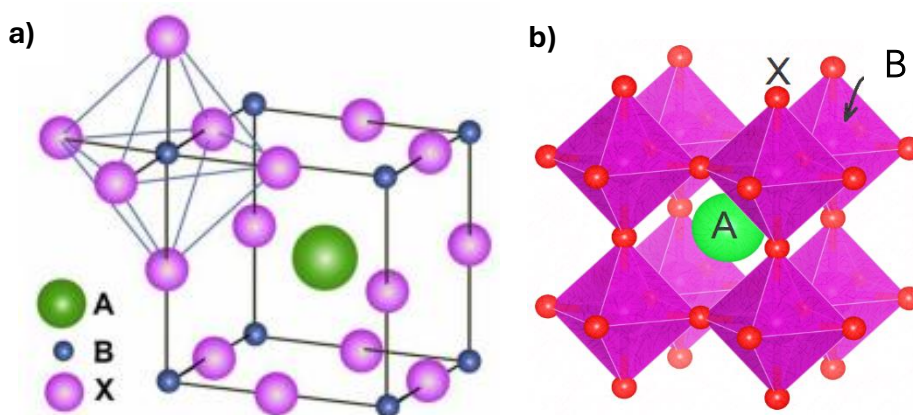


Figura 3. (a) Celda unidad de la perovskita ideal simple ABX_3 y (b) Celda de $\text{A}=\text{MA}$, $\text{B}=\text{Pb}$, $\text{X}=\text{I}_3$.²⁰

Las estructuras de perovskitas son consideradas como polimórficas ya que presentan varios tipos de simetrías, como la cúbica, tetragonal y ortorrómbica según la temperatura de obtención (Figura 4). Están determinadas por el radio atómico y naturaleza química de los cationes A y B.²¹ La perovskita a temperaturas elevadas, tiende a formar una fase cúbica como se muestra en la figura 4 (A), donde podemos ver que la red cristalina se encuentra perfectamente alineada y presenta estados desordenados del MA^+ . Conforme la temperatura disminuye da lugar a dos transiciones de fase debido al desordenamiento del catión MA^+ , de igual forma tenemos la inclinación de octaedros del PbI_6 .

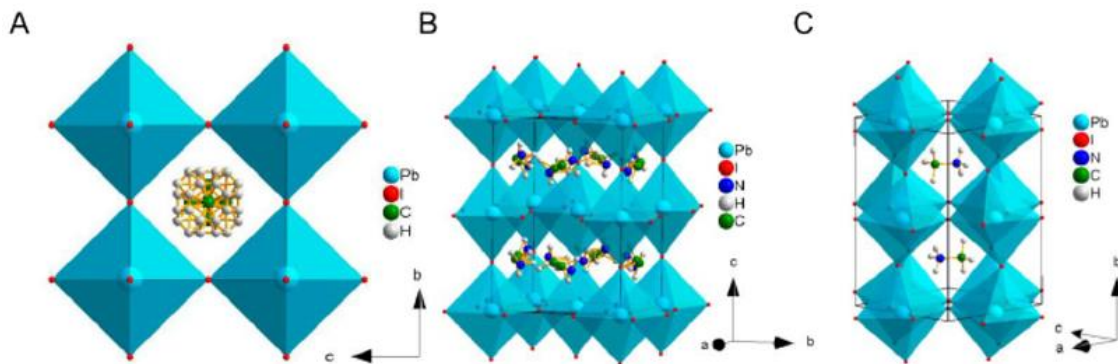


Figura 4. Estructuras que puede tomar una perovskita de MAPbI_3 (A) Cúbica; (B) Tetragonal; (C) Ortorrómbica

Una característica importante de las perovskitas es que permiten la sustitución parcial (dopaje) de uno o ambos cationes por otro de radio atómico semejante, lo que da lugar a la formación de estructuras polimórficas, las cuales sólo muestran una pequeña distorsión de la forma más simétrica de la estructura perovskita. En adición, el dopaje de uno o ambos componentes puede acentuar ciertas propiedades del compuesto, por ejemplo, la conductividad eléctrica y/o la actividad catalítica.²²

Además de sus excelentes propiedades ópticas y eléctricas, las perovskitas han sido de gran estudio por diversos grupos para obtener películas altamente cristalinas, con el menor grado de defectos, por lo cual se deben explorar la clasificación de aditivos y/o técnicas que nos permitan fabricar materiales de perovskita bajo condiciones ambientales con alta humedad relativa y altamente estables. En donde, la incorporación de aditivos en la solución precursora de perovskita controlan y mejoran el crecimiento de grano y el proceso de cristalización obteniendo películas homogéneas. Para atacar los problemas de humedad en las películas y dispositivos de perovskitas se emplean anti-solventes el cual reduce la solubilidad de los precursores de perovskita en el disolvente (DMF) promoviendo así una rápida nucleación y crecimiento de los cristales.²³

1.3. FACTOR DE TOLERANCIA DE GOLDSCHMIDT

Anteriormente se habló de las diversas formas que puede tomar la estructura de la perovskita, las combinaciones y sus aplicaciones a groso modo. La parte fundamental de estas estructuras es sin duda la estabilidad y la distorsión de su estructura cristalina. La estabilidad de la estructura está dada por características geométricas relacionadas con el tamaño relativo de aniones y cationes, y se expresa

mediante el factor de tolerancia (τ), que está en función de los radios de los iones constituyentes en la ecuación 1:

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} \quad (1)$$

donde r_A , r_B y r_O son los radios iónicos de los iones correspondientes.²⁴ La perovskita simple es una de las más estudiadas en la configuración ABX_3 , considerando que en el sitio A solo el cesio (Cs), metilamonio (MA) y formamidinio (FA) pueden ser ocupados, ya que otros cationes son muy pequeños o muy grandes que distorsionarían la celda unitaria del compuesto, ejemplo de ellos son los siguientes (radios pequeños: Na, K, Rb; radios voluminosos: Etilamina (EA), Guanidinio (GA)). Los valores de tolerancia de Goldschmidt varían de acuerdo con su estructura:²⁵

$1 < \tau < 1.13$ Corresponde a una fase hexagonal;

$0.9 < \tau < 1$ Corresponde a la fase cúbica;

$0.75 < \tau < 0.9$ Corresponde a la fase Ortorrómica.

La estructura de perovskita se preserva cuando los valores de τ están comprendidos entre 0.8 y 1.1 para perovskitas de fase cúbica.^{26,27}

También es frecuente la sustitución parcial de cationes A^{n+} y B^{m+} ²⁴, y cuando dos cationes distintos B y B' se distribuyen en los sitios octaédricos, pueden hacerlo de forma desordenada u ordenada.¹⁶ La estructura de la perovskita puede definirse como un arreglo de dos subredes entrecruzadas de octaedros BO_6 y $B'O_6$ distinguibles. Así se forman perovskitas ordenadas conocidas como perovskitas dobles.^{28,29} La importancia de la incorporación de cationes/aniones en este tipo de estructuras (ABX_3) es sin duda una parte fundamental para mejorar sus propiedades ópticas y eléctricas, las cuales tienen un impacto positivo en la estabilidad de las perovskitas.²⁹

Los materiales de perovskitas híbridas (orgánicos-inorgánicas), son de gran interés debido a que pueden procesarse a bajas temperaturas.^{30,31} Algunos de los compuestos que entran en la categoría, tales como $MAPbI_3$, $MAPbBr_3$, $FAPbI_3$ y $MAPbI_{3-x}Cl_x$, exhiben propiedades óptimas para su aplicación en diversos dispositivos optoelectrónicos. Dentro de los que destacan la banda de energía sintonizable que va de (1.4-1.7 eV),^{32,33} siendo en particular la estructura de $MAPbI_3$ un excelente material absorbedor. Tomamos en cuenta que el factor de tolerancia de Goldschmidt para la perovskita $MAPbI_3$ es del orden de 0.9, entrando en la categoría de la fase cúbica de acuerdo con los trabajos antes reportados. En este trabajo de investigación nos enfocamos en el estudio de la $MAPbI_3$ clorada (celdas solares) y $MAPbBr_3$ (LEDs).

1.4. PEROVSKITA CON LA ADICIÓN DEL IÓN POTASIO

Considerando los problemas presentes en las celdas solares tales como la inestabilidad e inhomogeneidad de las películas de perovskita, existen propuestas como la incorporación del catión potasio (K^+) en la solución precursora de perovskita para mejorar la calidad de las películas de perovskita, disminuir la histéresis presente en los dispositivos y por ende, aumentar las eficiencias y mejorar la estabilidad de las celdas. El catión potasio tiene un radio iónico de 1.33 Å. En la corteza terrestre podemos encontrar al potasio de forma abundante (21,000 ppm), en comparación con el cesio (90 ppm) o el rubidio (3 ppm), estando disponible a bajo costo.³⁴

Basándonos en estudios que demuestran que K^+ puede funcionar como un agente sustitucional de la estructura $MAPbI_3$ (el ion K^+ ocuparía dentro de la red cristalina el sitio A=MA) o como un aditivo de pasivación de superficie de las películas de perovskita, las formas hipotéticas en las que el potasio podría dopar redes de perovskita son: en la celda primaria $APbI_3$ (**A=MA**), **(a)** el reemplazo del sitio A por el K^+ **(b)** el K^+ ocupa un sitio desocupado en la estructura de perovskita formando un defecto intersticial junto con una vacante del sitio A; **(c)** el K^+ puede sustituir a un catión del sitio B dando lugar a una vacante de sitio X, como se muestra en la figura 5.³⁵

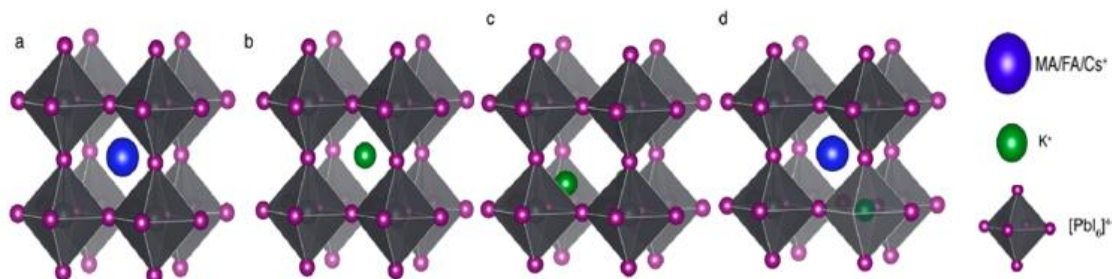


Figura 5. Formas hipotéticas en las que el potasio podría dopar la red de perovskita³⁵

Estos resultados muestran que con dopajes de K^+ , los materiales tienen mejor cristalinidad, baja resistencia, mayor absorción, mejor estabilidad y óptimas brechas de energía, lo que los hace adecuados para la aplicación en celdas solares. La parte experimental y el estudio de sus propiedades es necesaria para evaluar las posibles aplicaciones.

En este trabajo de investigación se exploró el uso de la ingeniería de aditivos, en el que se incorpora una pequeña cantidad de yoduro de potasio (KI) en la solución precursora de perovskita, las películas obtenidas mantienen la estructura cúbica de perovskita con una estructura cristalina homogénea. Este aditivo funciona como agente de pasivación de superficie, mejorando el rendimiento fotovoltaico de las

celdas solares de perovskita.^{36,37} Los aditivos de KI no solo mejoran el proceso de cristalización, sino que también ayudan a suprimir los defectos presentes en las películas de perovskita, además mejoran el transporte de carga, suprimen la recombinación no radiativa y mejoran las propiedades hidrofóbicas de las películas procesadas por la técnica de ingeniería de soluciones.

1.5. ESPECTRO SOLAR Y EFICIENCIA DE UNA CELDA SOLAR

El espectro solar se considera como la descomposición de la luz en sus diferentes longitudes de onda este efecto se puede observar mediante el uso de un prisma o un dispositivo óptico; dando como resultado la distribución de intensidad de la luz en función de la longitud de onda, proporcionando información detallada sobre la composición de la radiación solar.

En particular la Tierra recibe una radiación de aproximadamente $1,366 \text{ W/m}^2$ conocida como: constante solar. Considerando que no toda esta radiación llega a la superficie terrestre debido a la absorción y reflexión por parte de la atmósfera, el sol emite una radiación solar de $(0.29\text{-}2.5 \text{ }\mu\text{m})$ ³⁸ en forma de ondas electromagnéticas en un rango muy amplio, que van desde los Rayos-X hasta las ondas de radio. Sin embargo, la mayor parte de la energía solar se encuentra en las longitudes de onda del visible $(400\text{nm}\text{-}700 \text{ nm})$,³⁹ que es la que percibe el ojo humano. La luz visible se descompone en los colores del arcoíris: rojo, naranja, amarillo, verde, azul, índigo y violeta. Como podemos ver en la figura 6.

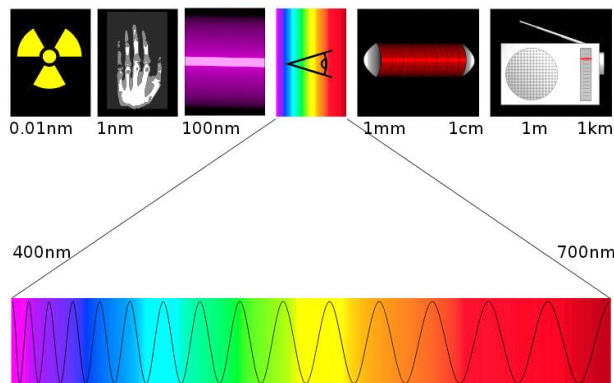


Figura 6. Ondas electromagnéticas y espectro visible.

A longitudes más largas (infrarrojas) se presentan frecuencias y energías menores, entonces las ondas más cortas (UV-visible) presentan mayor energía y frecuencia. Más aún, la luz ultravioleta (UV) es de alta energía y longitud más corta.⁴⁰

La absorción y dispersión de la luz en la superficie de la Tierra dependen de la trayectoria de la luz a través de la atmósfera, el ángulo de incidencia, las partículas de polvo y vapor de agua en la atmósfera, lo que genera pérdidas que se pueden calcular por la masa de aire. Se puede cuantificar la reducción en la potencia de la luz media que pasa por la atmósfera y que se absorbe por el aire y partículas de polvo. La masa de aire se define como AM, que de acuerdo con el ángulo de Zenith o Cenital (Z) formado por la orientación vertical del lugar estudiado y dirección apuntando al sol⁴¹, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$AM \approx \frac{1}{\cos(Z)} \quad (2)$$

El espectro solar tiene diversas aplicaciones en la ciencia y tecnología, dentro de las cuales destacan: Investigación espacial se denomina AM0 con una potencia integrada de 1,366 W/m². En el ámbito terrestre se tiene dos estándares:

1. Espectro global AM1.5: Está diseñado para módulos fotovoltaicos, con potencia de 1,000 W/m², esta incluye la radiación directa y difusa.
2. Espectro directo AM1.5: Está diseñado para concentradores solares con potencia de 900 W/m².⁴²

La eficiencia de una celda solar (PCE, por sus siglas en inglés) depende del espectro de luz incidente y su intensidad.⁴³ Se puede obtener la eficiencia PCE de una celda midiendo la densidad de corriente (J) en función del voltaje aplicado (V) bajo iluminación de una luz con potencia de P_{in}:

$$PCE = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} \quad (3)$$

donde V_{oc} representa el voltaje a circuito abierto, J_{sc} la densidad de corriente a corto circuito, y FF el factor de forma, el FF se determina como el cociente de la máxima potencia generada por la celda dividida por el producto de V_{oc}J_{sc}.

1.6. CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA

1.6.1. Funcionamiento

El principio de funcionamiento de una celda solar se basa principalmente en la incidencia de luz a través de la película de TCO hasta llegar a la capa activa (perovskita) que es la que se encarga de absorber la luz incidente, y generar pares electrón-hueco, si la energía de los fotones es mayor que la brecha de energía. Los electrones generados se transportan a la capa transportadora de electrones (ETL) y pasan al circuito externo hasta llegar al electrodo transparente (TCO). Por su parte los huecos se dirigen hacia la capa transportadora de huecos (HTL), y se difunden por conducción eléctrica hasta el electrodo metálico (Au). El movimiento de los electrones produce una corriente en el circuito exterior. La selección de los contactos es importante para poder llevar a cabo la separación de cargas y evitar los procesos de recombinación.

5.1.2. Estructura

Hoy en día las celdas solares de perovskita han sido de gran importancia para la investigación gracias a sus excelentes propiedades optoelectrónicas y a su eficiencia de conversión de energía que ha ido incrementando a corto plazo. Los métodos de síntesis para la perovskita son simples y de bajo costo. Pero en sí, su rendimiento fotovoltaico se debe a sus propiedades intrínsecas (alto coeficiente de absorción (10^5 cm^{-1}), band gap sintonizable (1.5 hasta 2.5 eV), largas longitudes de difusión del portador (100 nm a 1 μm), alta movilidad electrónica (electrones: $7.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$) y para huecos ($12.5\text{-}65 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$), grandes tamaños de grano, propiedades de transporte ambipolar.^{44,45}

Existen diferentes estructuras las cuales se mencionan a continuación y que se clasifican en tres categorías según su arquitectura (ver en la figura 7):

- i. Celda solar de perovskita híbrida planar (n-i-p)
- ii. Celda solar de perovskita planar (n-i-p)
- iii. Celda solar de perovskita híbrida mesoporosa (n-i-p)

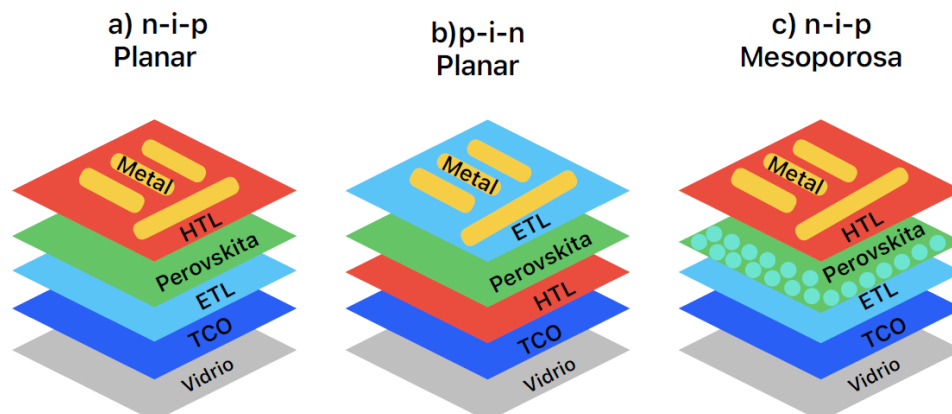


Figura 7. Esquema de los tipos de celdas solares de perovskita: a) planar, b) planar inversa y c) mesoporosa.

1.7. FUNCIÓN DE LAS CAPAS QUE CONFORMAN A LAS CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA

1.7.1. Transportadora de Electrones

El semiconductor que se emplea como capa transportadora de electrones más común (ETL, por sus siglas en inglés) es el (TiO_2),⁴⁶ el cual se deposita sobre el sustrato de vidrio conductor (FTO, por sus siglas en inglés de óxido de estaño dopado con flúor) formando una capa compacta, seguido del depósito de la capa de dióxido de titanio mesoporoso (TiO_{2-m}) que ayuda en la mejora de la selectividad de los electrones inyectados en la capa del óxido conductor y los huecos en la perovskita.⁴⁷ El material de selección para la capa de bloqueo es TiO_2 , el cual es depositado por spray-pirólisis, deposición de capa atómica o mediante la técnica de spin-coating, con el fin de obtener una capa delgada y homogénea sin defectos estructurales como pinholes.⁴⁸ Sin embargo, las investigaciones reportan que las celdas de perovskita funcionan con o sin la capa transportadora de electrones.⁴⁹

La técnica más común para poder realizar el depósito del óxido metálico (TiO_2 , SnO_2 , etc.) es por spray-pirólisis, debido a que es económica y se pueden obtener capas relativamente compactas y uniformes que va desde unos pocos nanómetros hasta micrómetros. Otra técnica empleada es la de spin-coating la cual emplea los precursores que contengan los elementos metálicos para generar los óxidos deseados, sin embargo, es necesario realizar un tratamiento térmico, el cual ayuda a eliminar solventes propios de la reacción inicial.

Se reporta que las capas con SnO_2 proporcionan excelentes resultados,^{50,51} reportando PCE mayores a 21% y un V_{oc} 1200 mV.

1.7.2. Material Absorbedor

La perovskita es la capa fotoactiva en la región visible del espectro. Tiene como objetivo absorber fotones y generar excitones. La estructura de la perovskita tipo MAPbI₃ en fase cúbica y/o tetragonal son considerados semiconductores de banda prohibida directa. La estructura MAPbI₃ tienen un intervalo de banda de 1.57 eV (el inicio de la absorción óptica es de 800 nm) y su coeficiente de absorción es de 10×10^4 a 10×10^5 cm⁻¹. Su rango de absorción está en el espectro visible y parte del infrarrojo similar a la mayoría de los otros semiconductores de banda directa utilizados en energías fotovoltaicas.⁵² El depósito de las perovskitas con altas longitudes de difusión es otro aspecto clave para obtener eficiencias de conversión de alta potencia, aunque el efecto eléctrico de los límites de grano aún no está del todo claro, es un objetivo general obtener granos de mayor tamaño. La cristalinidad y baja concentración de defectos que potencialmente pueden actuar como trampas o centros de recombinación de portadores libres. La mayoría de las perovskitas híbridas se depositan en solución y pueden obtenerse a bajas temperaturas (alrededor de 100 °C).

1.7.3. Transportadora de Huecos

Esta capa es responsable de transportar selectivamente los huecos y bloquear a los electrones, así como, tener una resistencia baja. Se han explorado muchos materiales para su uso como materiales de transporte de huecos en celdas solares de perovskita. Aunque los semiconductores de tipo inorgánico tales como NiO, WO₃ y MoO₃ han tenido cierto éxito en dichas celdas, las HTM más usadas son de materiales de tipo -p procesados en solución, ya sean moléculas pequeñas o polímeros semiconductores. La molécula Spiro-OMeTAD, 2,2',7,7'-tetrakis-N,N-diparamethoxyphenylamine-9,'-spirobifluorene, es el material más popular empleado como HTL, desde su aplicación por *Udo Bach*.⁵³ Su uso en celdas solares sensibilizadas con colorantes de estado sólido ha sido ampliamente reportado y sigue siendo el material de elección para una alta eficiencia en celdas solares de perovskita.⁵⁴ Su limitación está en su alto costo y en ser altamente higroscópico que requiere estar en atmosfera inerte para su preparación.

El Spiro-OMeTAD es un semiconductor orgánico amorfo de banda ancha con alta solubilidad en disolventes orgánicos. Tiene una temperatura de transición vítrea de 121 °C y un punto de fusión a 246 °C. Se ha reportado la movilidad de los huecos que van desde 1×10^{-5} cm² V⁻¹ s⁻¹ a 1×10^{-4} cm² V⁻¹ s⁻¹. El primer potencial de oxidación del Spiro-OMeTAD se midió a -5.1 eV mediante espectroscopia de fotoelectrones y técnicas electroquímicas. El potencial de oxidación coincide con la banda de valencia de la mayoría de los materiales de perovskita híbridos. Generalmente es depositado por spin-coating a partir de una solución concentrada en clorobenceno o tolueno. El Spiro-OMeTAD tiene un bajo rendimiento, por lo tanto, se agregan

aditivos en la formulación. Normalmente, estos aditivos son 4-tertbutilpiridina (tBP) y LiTFSI. La presencia de estos aditivos se origina a partir de la formulación utilizada en las celdas con colorantes de estado sólido, pero su papel en las celdas de perovskita es necesario hasta el momento. *Snaitth* ha demostrado que LiTFSI tiene un efecto sobre la movilidad de huecos en spiro-OMeTAD.⁵⁵ Más tarde, se reporta que LiTFSI en realidad actúa como un dopante tipo-p en presencia de oxígeno, al aumentar la tasa de foto-oxidación del HTM.^{56,57}

1.7.4. Contactos Metálicos

El contacto metálico más empleado en las celdas solares de perovskita es el oro, pero la plata es otra opción para usarse por su bajo costo y su reflectividad. La plata suele tener una limitante debido a su inestabilidad al interactuar con los materiales de MAPbI₃ ya que se llega a oxidar en yoduro de plata (AgI). Los contactos semitransparentes que utilizan nano-cables de plata^{58,59} y los contraelectrodos de óxido de estaño dopado con indio pulverizados en óxido de molibdeno (MoOx) también se han usado en trabajos de investigación para ensamblar celdas solares tipo tandem de 2 terminales Si/MAPbI₃.^{58,60}

1.8. DIODO EMISOR DE LUZ (LED)

Los puntos cuánticos (QDs por sus siglas en inglés) tienen una definición que los describe como nanocristales semiconductores con un tamaño de partícula menor que el radio de Bohr que oscila entre los ~2 a 10 nm⁶¹ y con propiedades de confinamiento cuántico que les permite exhibir propiedades eléctricas y ópticas dependientes del tamaño y la composición. Los puntos cuánticos de perovskita (PQDs, por sus siglas en inglés) son nanocristales con la fórmula ABX₃, compuestas por cationes orgánicos e inorgánicos, y aniones no metálicos.^{62,63}

Hoy en día están revolucionando la energía solar y la industria de la iluminación a partir de LEDs. Podemos definir a un LED como un dispositivo optoelectrónico capaz de emitir luz mediante una estimulación eléctrica. Su estructura está compuesta por capas semiconductoras apiladas conectadas con un electrodo (+ y -) que al aplicarles un voltaje generan fotones.

En la iluminación con LEDs, los dispositivos fabricados con puntos cuánticos de perovskita se destacan por tener una alta eficiencia de emisión de luz ~80 a 95 %, el espectro de emisión sintonizable que va desde los 400 nm hasta los 800 nm, brecha de energía ajustable dependiendo de su composición o variación en el tamaño de partícula, y de sus rutas de síntesis de bajo costo.⁶⁴ Estas ventajas los hacen candidatos para usarse como capa emisora en la fabricación de diodos emisores de luz. Estos materiales han generado eficiencias cuánticas externas

(EQE) por encima de los $>25\%$,^{6,12} en longitudes de onda rojas con un ancho a media altura que presenta el pico de emisión (FWHM, por sus siglas en inglés) de ~ 30 nm. Sin embargo, las mejores EQE son de los LEDs de perovskita que emiten en la longitud de onda del verde y rojo.

No obstante, los puntos cuánticos de perovskita tienen algunas restricciones y/o desventajas por ser inestables químicamente bajo condiciones ambientales, son sensibles a la humedad y tóxicos por contener plomo. Actualmente, la perovskita con mayor impacto en la investigación está formada por metilamonio como catión orgánico monovalente (CH_3NH_3^+), Pb^{2+} como catión metálico e I^- como anión haluro, siendo yoduro de plomo y metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). También se han estudiado perovskitas orgánicas e inorgánicas basadas en otros cationes y/o haluros con el objetivo de estabilizar la estructura de la perovskita e intentar mitigar el problema. Sin embargo, las modificaciones en su composición química no solo determinan la estabilidad de la perovskita, sino también las propiedades optoelectrónicas que determinará el rendimiento tanto en las celdas solares como en los dispositivos LEDs.⁶⁵

La estabilidad de un LED se define por el tiempo que tarda la luminancia en caer desde la luminancia inicial (L_0) al $X\%$ de L_0 con una polarización externa continua (V_{ex}). La estabilidad del dispositivo depende del espesor y la polarización externa, que va a estar determinada por el campo eléctrico que experimenta el material emisor.

A través de los años los LEDs se han vuelto cada vez más interesantes debido a su eficiencia energética y su rendimiento cuántico. No obstante, el gran avance que se tiene desde que se presentaron los primeros dispositivos, los cuales solo emitían en un solo color de luz, hoy en día se tiene una amplia gama de colores que incluyen colores dentro del espectro electromagnético ultravioleta que va desde el verde hasta el rojo.⁶⁶ La combinación de este tipo de diodos puede generar LED de luz blanca WLED por sus siglas en inglés, y la modificación de los tamaños de partículas influyen en la intensidad de emisión y en las propiedades ópticas del dispositivo. Existe una relación interesante entre el tamaño de partícula y su brecha de energía, ya que a medida que el tamaño de partícula disminuye la banda prohibida aumenta, es decir, los fotones emitidos tendrán energías más grandes y longitud de onda más cortas como se puede ver en la figura 8a. La brecha de energía es también una función de la composición química del material emisor, el cual puede pertenecer a un sistema binario, ternario o cuaternario. Destacando sus propiedades optoelectrónicas los LEDs basados en perovskita son cada vez más empleados en luminarias, iluminación automotriz y en pantallas OLED y ordenadores; todo gracias al uso de perovskitas como capa emisora de luz.^{67,68}

Los dispositivos LEDs están formados por diferentes capas, semiconductores tipo n y p, que generan un potencial de unión en la interface, y los contactos eléctricos. La figura 8b muestra un esquema de un dispositivo LED. Cuando aplicamos

corriente (V) los electrones y huecos se excitan y se recombinan, lo que da como resultado una emisión de luz.

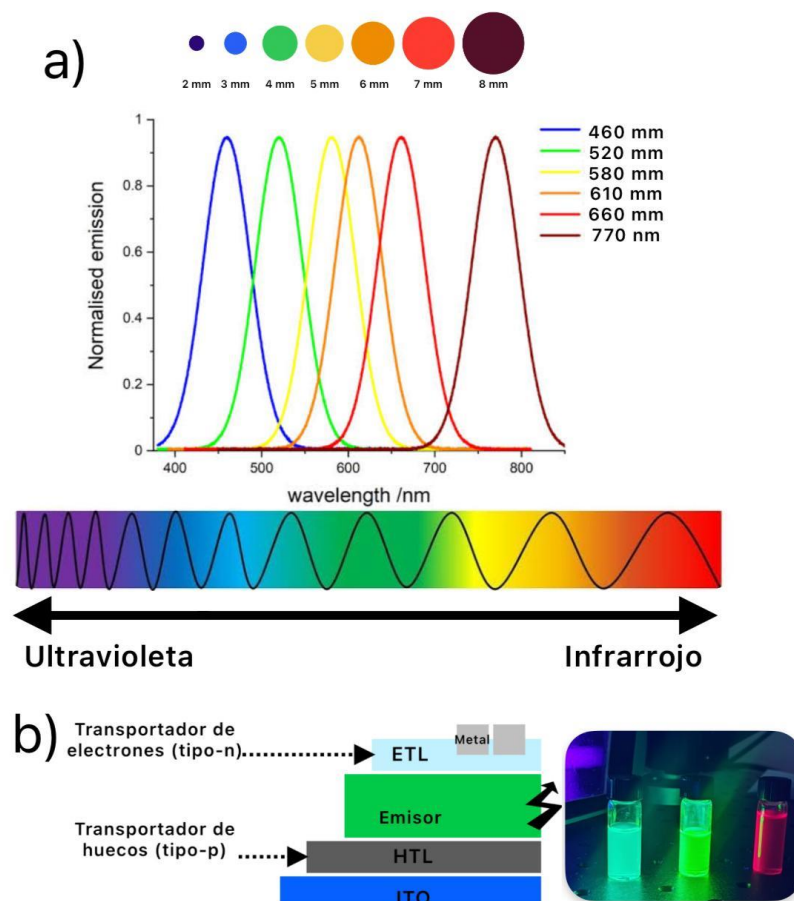


Figura 8(a). Tamaño de partículas, longitud de onda y espectro electromagnético-visible; 8(b) Estructura de un LED y distintos tipos de emisión de luz.

Existen diferentes arreglos estructurales, incluyendo al silicio, arseniuro de galio y nitruro de galio (GaN). El material más empleado en LEDs es el GaN ya que es capaz de emitir en una amplia gama de colores desde el azul hasta el blanco.^{69,70} La sintonización de la banda prohibida permite la adaptación precisa de los picos de fotoluminiscencia y de absorción en todo el espectro electromagnético como se puede observar en la figura 8a.

Los LEDs de perovskita (PeLEDs) logran altas eficiencias, sin embargo, hay algunos desafíos que se deben revisar a fondo, como la estabilidad de los materiales, la estequiometría, la selección de ligandos de superficie, el método de síntesis y la temperatura de síntesis.⁷¹

1.9. LUMINANCIA

La luminancia se refiere a una medida de la cantidad de luz por unidad de área que emite o refleja una superficie en una dirección específica y se mide en candelas (cd) por metro cuadrado ($\text{cd}\cdot\text{m}^2$). Una candela es aproximadamente la cantidad de luz de una vela por pie cuadrado, es una de las 7 unidades básicas del sistema inglés (SI).⁷² Se emplea para caracterizar la emisión de un objeto determinado y representa el flujo luminoso por unidad de área de la fuente proyectada, lo cual lo hace crucial para el diseño de pantallas y luces LED. Gracias a la respuesta espectral de la visión humana la cual considera el espectro ultravioleta con longitud de onda que va desde los 400 nm hasta los 700 nm.

Ejemplo de ello es que hoy en día las pantallas de los celulares y computadoras inteligentes registran valores de luminancia en estado estacionario de 100 a 500 $\text{cd}\cdot\text{m}^2$.⁷³ En el caso de un dispositivo LED, la podemos definir como la intensidad o brillo que percibimos de la pantalla o fuente de luz que viaja en una sola dirección.

1.10. EFICIENCIA CUÁNTICA EXTERNA (EQE)

La eficiencia cuántica externa (EQE) es una medida utilizada en dispositivos optoelectrónicos (celdas solares y LED), el cual se encarga de evaluar el rendimiento de los dispositivos a cada longitud de onda, tomando en cuenta la cantidad de electrones fotogenerados dividiendo la cantidad de fotones incidentes de esa longitud de onda. Considerando una eficiencia cuántica integrada en todo el espectro electromagnético, podremos evaluar la cantidad de corriente que producirá el dispositivo una vez que se ilumina a un sol.⁷⁴

Existen dos tipos de eficiencias cuánticas (EQ):

1. Eficiencia cuántica externa (EQE): Relaciona el número de portadores de carga recolectados por la celda solar y el número de fotones de una energía dada (fotones incidentes), sin considerar el efecto de la reflectancia de la superficie de la celda solar.
2. Eficiencia cuántica interna (IQE): Relaciona el número de portadores de carga recolectados por el dispositivo y el número de fotones de energía dada que son absorbidos por el dispositivo, restando el efecto de la reflectancia de la superficie de la celda solar.

1.11. RENDIMIENTO CUÁNTICO DE FOTOLUMINISCENCIA (PLQY)

El rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY por sus siglas en inglés) es una medida métrica que explica el proceso de emisión de luz de materiales luminiscentes y se mide como la fracción del total de fotones emitidos por un fotón absorbido. Definiéndose como la relación entre la tasa de recombinación radiativa y la no radiativa en fotoluminiscencia. En el caso de los LEDs, la eficiencia es directamente afectada por la eficiencia del material activo utilizado para generar electroluminiscencia, por lo tanto, existe una correlación positiva entre el rendimiento del dispositivo y el PLQY, y la maximización de esta cantidad nos da una mejor eficiencia en dispositivos de estado sólido.^{75, 76}

Usaremos los subíndices para indicar que “S” se refiere a la muestra y “R” a la referencia. Entonces PLQY o (PLQY_s) es el rendimiento cuántico de la fotoluminiscencia de la muestra y PLQY_R, de la referencia:

$$PLQY = PLQY_R \frac{A_R}{A_S} \frac{E_S}{E_R} \frac{n_S^2}{n_R^2} \quad (4)$$

donde:

A_S y A_R son las absorbancias (λ) en la longitud de onda de excitación de la muestra y la de referencia, respectivamente;

E_S y E_R son la intensidad de fotoluminiscencia (PL) integrando el área bajo la curva de la muestra y de la de referencia, respectivamente;

n_R es el índice de refracción del medio que se utiliza como referencia, y n_S es el índice de refracción de la muestra. En el caso de estudio se toma el índice de refracción del disolvente con el que se va a trabajar como referencia y el índice de referencia de la muestra es el mismo disolvente en el cual se dispersa la perovskita, por lo que $\frac{n_S^2}{n_R^2}$ sea igual a 1.⁷⁷

Así como la PLQY, el rendimiento cuántico de electroluminiscencia (ELQY) se define como la cantidad de fotones emitidos dividido por la corriente del dispositivo. ELQY es un parámetro importante para la iluminación, dispositivos de visualización y materiales electroluminiscentes.

1.12. CROMATICIDAD

La Unión Internacional de Radiocomunicaciones (ITU-R, por sus siglas en inglés) es la encargada de establecer normas de recomendaciones en diversas aplicaciones electrónicas,^{78,79} destacando la longitud de onda monocromática de los colores primarios que componen las televisiones y pantallas de alta definición.

La cromaticidad se relaciona con la percepción del ojo humano y los colores, el ojo humano está formado por conos que son células fotosensibles. Gracias a ellas tenemos la visión y percepción de los colores primarios (azul, verde y rojo) en el espectro electromagnético en la región visible. El color es el aspecto de cualquier objeto que puede describirse en términos de tonalidades, luminosidad y saturación. En 1930 se realizaron los primeros estudios sobre la relación que se tiene de la longitud de onda y los colores percibidos por el ojo humano.^{80,81} Un año después a raíz de los estudios se introdujo el término de coincidencia de color y la comisión internacional de iluminación (CIE) basándose en coordenadas que se definieron como X, Y y Z.⁸² En las siguientes ecuaciones se muestran las coordenadas CIE de (X, Y y Z):

$$CIE_x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$CIE_y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$CIE_z = 1 - x - y$$

La cromaticidad puede ser representada por las coordenadas de color (CIE). En el año 2020 se presentaron los siguientes estándares para definir el color de diversas televisiones⁸³ como se muestra en la tabla 1:

Color	Longitud de onda (nm)	CIE _x	CIE _y
Rojo	630	0.708	0.292
Verde	532	0.170	0.797
Azul	467	0.131	0.046

Tabla 1. Estándares de color reportados en el año 2020 en TV

A través de los estándares se busca potencializar las diversas combinaciones de color detectables al ojo humano, aprovechando todo el espectro electromagnético UV-visible ajustándose a los reportes hechos en 1931 (CIE).⁸⁴

El diagrama de CIE 1931 se muestra en la figura 9:

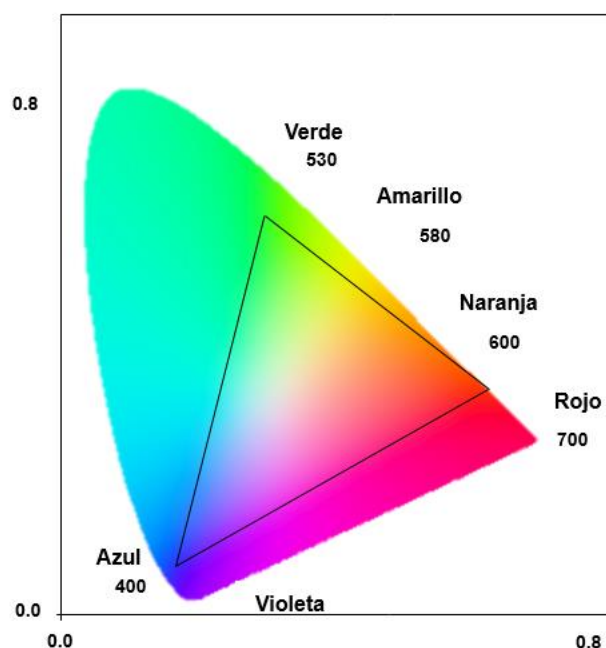


Figura 9. Diagrama de cromaticidad CIE

Cabe mencionar que la pureza de color se creó exclusivamente para describir el fenómeno en los LEDs, la pureza se basa en el espectro electromagnético visible. Para el caso de los LEDs, la pureza de color suele reportarse utilizando el ancho medio de pico (FWHM) obtenido de los espectros de emisión (fotoluminiscencia, electroluminiscencia), usando una distribución gaussiana para modelar la emisión que nos permita tener una estimación aproximada de esta medida de dispersión.

En cuestión de unidades, la pureza es adimensional, es decir no tiene unidades y se representa de 0 a 100 %. La luz blanca requiere una pureza de color baja, contraria a la luz monocromática en la cual se requiere una alta pureza de color. Y la selección de color va a depender de la aplicación final.⁸⁵

1.13. MÉTODOS DE SÍNTESIS (LARP)

Motivados por las propiedades de emisión y su alta pureza de color, se han propuesto y optimizado diversos métodos de síntesis que podrán permitir grandes avances en los dispositivos electroluminiscentes que aprovechen la amplia longitud de onda sintonizable (400 nm-800 nm).⁸⁶ La optimización en los métodos de síntesis ha sido de gran importancia ya que se han reportado en los trabajos de investigación

mejoras en las propiedades ópticas y eléctricas de los QD coloidales,⁸⁷ desde el depósito de soluciones por un paso hasta la modulación del tamaño de partícula para variar el color desde el azul hasta el rojo. Recientemente en 2023 los investigadores *Moungi B., Louis B. y Alexksey E.* fueron galardonados con el premio Nobel de química por el descubrimiento y síntesis de puntos cuánticos, y las propiedades de emisión de estos materiales se deben en gran parte al confinamiento cuántico de partículas.⁸⁸

A raíz de las primeras investigaciones sobre puntos cuánticos, se ha trabajado en mejorar los métodos de obtención, desde los métodos más complejos que emplean altas temperaturas hasta los métodos más simples que procesan a bajas temperaturas. Dentro de estos últimos, destacan aquellos que nos permiten obtener puntos cuánticos coloidales de perovskita con la fórmula ABX_3 . A continuación, se describen dos de los métodos más relevantes en la obtención de puntos cuánticos de perovskita.

Uno de ellos fue reportado por primera vez en 2014 por *Pérez-Prieto y colaboradores*, que es el método de inyección en caliente (**Hot-injection**, por sus siglas en inglés).^{89,90} Este método nos permite sintetizar materiales coloidales en dos etapas: la nucleación a altas temperaturas y luego la cinética de crecimiento controlado de partículas a una menor temperatura. Dicho método se lleva a cabo en un sistema cerrado, en un matraz de 3 bocas seccionado con una salida y entrada de nitrógeno. La solución consiste en formar un oleato-X partiendo del carbonato de Cs disuelto en un solvente con un alto punto de ebullición, en otro matraz se coloca el precursor de plomo (PbX_2) se mezcla junto con un disolvente no polar de alto punto de ebullición (1-octadeceno, 1-ODE). Para llevar a cabo la disolución a altas temperaturas, se requiere que esté en vacío el sistema y con una temperatura controlada. En otro matraz se agregan los ligandos de superficie, ácido oleico (AO) y oleilamina (OLAm) para solubilizar el PbX_2 y estabilizar los nanocristales, una vez alcanzada la temperatura de 180°C se toma 0.5 ml del oleato-X y se inyecta rápidamente a la solución precursora de PbX_2 , seguido de un baño maría en frío. Para posteriormente purificar el material, obtener cristales con alta cristalinidad y excelentes propiedades ópticas. La influencia que tienen ciertos parámetros a la hora de variar el tamaño de partícula se debe al tiempo de reacción, la temperatura y a las concentraciones de los precursores.⁹¹ Al requerir un ambiente controlado y altas temperaturas hace que el método sea costoso a la hora de sintetizar y de cuantificar el material, tomándose como una desventaja.

Otro de los métodos es por medio de la re-precipitación asistida por ligandos (**LARP**, por sus siglas en inglés).⁹² Su ruta de síntesis es una de las más simples para sintetizar puntos cuánticos de perovskita (PQDs) de alta calidad a bajas temperaturas. El método LARP se lleva a cabo mezclando bajo agitación las sales de PbX_2 y MAX (X puede ser I o Br) en un solvente polar dimetilformamida (DMF), seguido de la adición de ligandos de superficie (AO y OLAm). Posteriormente en un vaso de precipitado se coloca un solvente no polar (Tolueno, hexano o cloroformo).

Bajo agitación rigurosa a temperaturas menores a 50°C, al solvente no polar (Tolueno) se le agregan 500 uL de la solución precursora MAPbX₃ lo que da como resultado la cristalización controlada de nanocristales MAPbX₃. El efecto de emisión se observa al incidir luz UV sobre los nanocristales de perovskita en la solución.⁹³ Por último, el proceso de purificación se lleva a cabo al centrifuga la solución de nanocristales por 15 min para separar el material no reaccionado en la síntesis con el disolvente. Este método de síntesis es económico y viable para la obtención de PQDs que se basa en una solución sobresaturada.

Así mismo, hoy en día se consideran a Hot-injection y LARP como los mejores métodos para sintetizar PQDs.^{89,90,92} Sin embargo, las estrategias para mejorar los procesos y su reproducibilidad han sido mayores. Ejemplo de ellos son los métodos y técnicas como solvothermal,⁹⁴ por microondas⁹⁵ y más recientemente el método por ultrasonido,⁹⁶ el molino de bolas⁹⁷ y deposición química de vapor.^{98,99}

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Weber, D. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur. Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci. **1978**, 33, 1443–1445.
2. Wang, D., Wright, M., Elumalai, N. K. & Uddin, A. Stability of perovskite solar cells. Sol. Energy Mater. Sol. Cells **2016**, 147, 255–275.
3. L. Mendoza, A. Martínez, J. Osuna, perovskitas: Materiales utilizados como cátodos para celdas de combustibles de óxidos sólidos, departamento de materiales cerámicos, Universidad Autónoma de Coahuila, COMPOS PART A-APPLS **2011**.
4. M. Habibi, F. Zabihi, M. R. Ahmadian-Yazdi, and M. Eslamian, "Progress in emerging solution-processed thin film solar cells-Part II: Perovskite Solar Cells," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2016**, vol. 62, pp. 1012–1031.
5. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-sensitized solar cells," *Chemical reviews*, **2010**, 110, 11, 6595–6663.
6. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells," *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 17, 6050–6051.
7. Giles E. Eperon, Samuel D. Stranks, Christopher Menelaou, Michael B. Johnston, Laura M. Herz and Henry J. Snaith*, Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells., *energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 982.
8. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-Sensitized Solar Cells. *Rev. Inor Chem*, **2010**, 110, 6595.
9. H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%, *Sci. Rep.* (**2012**), 2, 591
10. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. Miyasaka, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6050– 6051.
11. Adriana García, Luis García1, Estefanía López, Norymar Becerra, Ini Ojeda, Mireya Goldwasser, Carmen M. López, Reformado auto-térmico de metano con CO₂, vapor y O₂ a gas de síntesis, sobre catalizadores estructurados basados en perovskitas, Avances en Química, **2010**, 5(2), 87–93.
12. Leticia M. Torres Martínez, Isaías Juárez Ramírez, Xiomara L. García Montelongo, Arquímedes Cruz López, Desarrollo de semiconductores con estructuras tipo perovskitas para purificar el agua mediante oxidaciones avanzadas, ciencia UANL, vol. xiii, no. 4, diciembre **2010**.
13. Tan Z-K et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite *Nat. Nanotechnol.* **2014**, 9 687–92.
14. H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%, *Sci. Rep.* **2012**, 2, 591.
15. Rose, G. De novis quibusdam fossilibus quae in montibus Uraliis inveniuntur -Gustav Rose - Google Libros. *AG Schade*, **1839**, 3–5.
16. C. Eames, J.M. Frost, P.R.F. Barnes, B.C. O'Regan, A. Walsh, M.S. Islam, Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7497
17. Ramadass, N. ABO₃-type oxides-Their structure and properties-A bird's eye view. *Mater. Sci. Eng.* **1978**, 36, 231–239.
18. Peña, M. A. & Fierro, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical Reviews*, **2001**, 101, 1981–2018.
19. Tanaka, H. & Misono, M. Advances in designing perovskite catalysts. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2001**, 5, 381–387.
20. Y. Noh, J. Jeon, N. Kim, Y. Ryu, S. Seo, J. Seok, High-Performance Photovoltaic Perovskite Layers Fabricated Through Intramolecular Exchange. *Science* **2015**, 348(6240):1234–7
21. Bhalla, A. S., Guo, R. & Roy, R. The perovskite structure - A review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*, **2000**, 4, 3–26.
22. Y. Noh, J. Jeon, N. Kim, Y. Ryu, S. Seo, J. Seok, High-Performance Photovoltaic Perovskite Layers Fabricated Through Intramolecular Exchange. *Science*, **2015**, 348(6240):1234–7
23. Y. Zhang, A. Kirs, F. Ambroz, C.-T. Lin, ASR Bati, IP Parkin, JG Shapter, M. Batmunkh, TJ Macdonald, *Small Methods*, **2021**, 5, 2000744. <https://doi.org/10.1002/smt.202000744>
24. Brauer, J. C. Linear and Time-Resolved THz Spectroscopy of Photonic and Charge Transporting Systems EPFL Thesis n5444, **2012**, 1–212.
25. Goldschmidt, V.M., Die Gesetze der Krystallochemie, *Naturwissenschaften*, **1926**, 14, 477–485.

26. A. Green, A. Ho-Bailie and J. Snaith, THE EMERGENCE OF PEROVSKITE SOLAR CELLS, australian centre for advanced photovoltaics (ACAP), *ACS SYM SER*, july **2014**.
27. Fuertes, V.C., Blanco, M.C., Franco, D.G., De Paoli, J.M., Sánchez, R.D., Carbonio, R.E., Influence of the B-site ordering on the magnetic properties of the new $\text{La}_3\text{Co}_2\text{MO}_9$ double perovskites with $\text{M} = \text{Nb}$ or Ta , *Materials Research Bulletin*, **2011**, 46, 62–69.
28. Pena, M.A.; Fierro, J. L. G., Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1981–2018.
29. Rehman, W. et al. Photovoltaic mixed-cation lead mixed-halide perovskites: links between crystallinity, photo-stability and electronic properties. *Energy & Environmental Science*, **2017**, 10, 361–369, doi: 10.1039/c6ee03014a.
30. Joseph Berry, Tonio Buonassisi, David A. Egger, Gary Hodes, Leeor Kronik, Yueh-Lin Loo, et al. Hybrid Organic–Inorganic Perovskites (HOIPs): opportunities and challenges Joseph Berry et al. *Adv Mater*, **2015**, 27, 5102–5112.
31. Peng Gao, Michael Grätzel, Mohammad K. Nazeeruddin Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications *Energy Environ Sci*, **2014**, 7, 2448–2463.
32. Silvia Colella, Edoardo Mosconi, Paolo Fedeli, Andrea Listorti, Francesco Gazza, Fabio Orlandi, et al. $\text{MAPbI}_3\text{xCl}_x$ mixed halide perovskite for hybrid solar cells: the role of chloride as dopant on the transport and structural properties *Chem Mater*, **2013**, 25, 4613–4618.
33. Jangwon Seo, Jun Hong Noh, Sang Il Seok Rational strategies for efficient perovskite solar cells *Acc Chem Res*, **2016**, 49 (3), 562–572.
34. Z. Tang, T. Bessho, F. Awai, T. Kinoshita, M.M. Maitani, R. Jono, T.N. Murakami, H. Wang, T. Kubo, S. Uchida, H. Segawa, *Sci. Rep.* **2017**, 7, 12183. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12436-x>
35. Goldschmidt's Rules and Strontium Replacement in Lead Halogen Perovskite Solar Cells: Theory and Preliminary Experiments on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SrI}_3$. T. Jesper Jacobsson, Meysam Pazoki, Anders Hagfeldt, and Tomas Edvinsson *The Journal of Physical Chemistry*, **2015**, 119 (46), 25673–25683 DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b06436
36. D.Y. Son, S.G. Kim, J.Y. Seo, S.H. Lee, H. Shin, D. Lee, N.-G. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 1358–1364. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10430>
37. D.-H. Kang, N.-G. Park, *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1805214. <https://doi.org/10.1002/adma.201805214>
38. “Solar Radiation Spectrum SpringerLink”. https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-1-4419-0851-3_445 (accessed july. 01, **2024**).
39. “Solar Spectrum.” <http://www.greenrhinoenergy.com/solar/radiation/characteristics.php> (accessed july. 01, **2024**).
40. “AGGA TECHNICAL FACT SHEET,” **2024**, no. july, p. 8669.
41. “Masa de aire | PVEducation.” [Online]. Available: <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/2-propiedades-de-la-luz-del-sol/masa-de-aire>.
42. “Solar Spectrum - an overview | ScienceDirect Topics.” [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/solar-spectrum>.
43. “Solar spectrum | Article about solar spectrum by The Free Dictionary.” <https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/solar+spectrum> (accessed july. 01, **2024**).
44. A. K. Mishra and R. K. Shukla, “Fabrication and characterization of perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) solar cells,” *SN Appl. Sci.*, **2020**, vol. 2, no. 3, pp. 1–7, doi: 10.1007/s42452-020-2054-3.
45. Z. Hawash, L. K. Ono, and Y. Qi, “Recent Advances in Spiro-MeOTAD Hole Transport Material and Its Applications in Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells,” *Advanced Materials Interfaces*, **2018**, vol. 5, no. 1. Wiley-VCH Verlag, doi: 10.1002/admi.201700623.
46. B. Bharti, S. Kumar, H. N. Lee, and R. Kumar, “Formation of oxygen vacancies and Ti^{3+} state in TiO_2 thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment,” *Sci. Rep.*, **2016**, vol. 6, no. May, pp. 1–12, doi: 10.1038/srep32355.
47. F. Giordano et al., “Enhanced electronic properties in mesoporous TiO_2 via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells,” *Nat. Commun.*, **2016**, vol. 7, pp. 1–6, doi: 10.1038/ncomms10379.
48. L. Kavan, N. T., T. Moehl, and M. Grätzel. Electrochemical Characterization of TiO_2 Blocking Layers for Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, 118, 16408–16418.
49. Ke, W. et al. Efficient hole-blocking layer-free planar halide perovskite thin film solar cells. *Nat Commun*, **2015**, 6, 6700, doi: 10.1038/ncomms7700.
50. Anaraki, E. H. et al. Highly efficient and stable planar perovskite solar cells by solution-processed tin oxide. *Energy & Environmental Science*, **2016**, 9, 3128–3134, doi: 10.1039/c6ee02390h.
51. Correa Baena, J. P. et al. Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2928–2934, doi: 10.1039/c5ee02608c.
52. Green, M. A., Ho-Baillie, A. & Snaith, H. J. The emergence of perovskite solar cells. *Nat Photonics*, **2014**, 8, 506–514, doi:10.1038/Nphoton.2014.134.

53. Bach, U. et al. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature*, **1998**, 395, 583-585.
54. Bi, D. et al. Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites. *Sci Adv*, **2016**, 2, e1501170, doi:10.1126/sciadv.1501170.
55. Snaith, H. J. & Gratzel, M. Enhanced charge mobility in a molecular hole transporter via addition of redox inactive ionic dopant: Implication to dye sensitized solar cells. *Appl Phys Lett*, **2006**, 89, doi:Artn 262114 10.1063/1.2424552.
56. Scholin, R. et al. Energy Level Shifts in Spiro-OMeTAD Molecular Thin Films When Adding Li-TFSI. *J Phys Chem C*, **2012**, 116, 26300-26305, doi: 10.1021/jp306433g.
57. Abate, A. et al. Lithium salts as "redox active" p-type dopants for organic semiconductors and their impact in solid-state dye-sensitized solar cells. *Phys Chem Chem Phys*, **2013**, 15, 2572-2579, doi: 10.1039/c2cp44397j.
58. Bailie, C. D. et al. Semi-transparent perovskite solar cells for tandems with silicon and CIGS. *Energy & Environmental Science*, **2015**, 8, 956-963, doi: 10.1039/c4ee03322a.
59. Jang, J. et al. A Flexible and Robust Transparent Conducting Electrode Platform Using an Electroplated Silver Grid/Surface-Embedded Silver Nanowire Hybrid Structure. *ACS Appl Mater Interfaces*, **2016**, 8, 27035-27043, doi:10.1021/acsami.6b07140.
60. Werner, J. et al. Efficient Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cell with Cell Area >1 cm². *J Phys Chem*, **2016**, 7, 161-166, doi:10.1021/acs.jpcl.5b02686.
61. Nobel Prize in Chemistry press release: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2023/press-release/>
62. Asiel N. Corpus-Mendoza, H. H., et al., *J. Chem. Educ.* **2019**, 96(5), 974-978
63. Q. A. Akkerman and L. Manna. *ACS Energy*, **2020**, 5(2). 604-610
64. P. Sujith, M. Pratheek, M. Aiswarya, S. Babu, R.R. Parne, P. Predeep. *Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing*, **2022**, Article 012019
65. Wang, K. y col. Supresión de la desproporción de fases en diodos emisores de luz de perovskita cuasi-2D. *Nat. Comunitario*. **2023**, 14, 397.
66. P. He, Y. Shi, T. Meng, T. Yuan, Y. Li, X. Li, Y. Zhang, L. Faan, S. Yang. Recent advances in white light-emitting diodes of carbon quantum dots. *Nanoscale*, 12 (**2020**), pp. 4826-4832.
67. J. Chen, H. Xiang, J. Wang, R. Wang, Y. Li, Q. Shan, X. Xu, Y. Dong, C. Wei, H. Zeng. Perovskite white light emitting diodes: progress, challenges, and opportunities. *ACS Nano*, **2021**, 15, 17150-17174.
68. G. Pacchioni. Highly efficient perovskite LEDs. *Nat. Rev. Mater.*, **2021**, 6, p. 108.
69. K. Ding, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. MorkÇ. Micro-LEDs, a manufacturability perspective. *Appl. Sci.*, **2019**, 9, p. 1206.
70. H.S Wasisto, J.D. Prades, J. Gülink, A. Waag. Beyond solid-state lighting: miniaturization, hybrid integration, and applications of GaN nano-and micro-LEDs. *Appl. Phys. Rev.*, **2019**, 6, Article 041315
71. J. Shen, Y. Feng. Recent advances in encapsulation materials for light emitting diodes: a review. *Silicon*, **2022**, pp. 1-10.
72. B - Introduction to radiometry and photometry, Editor(s): Charles Poynton, In The Morgan Kaufmann Series in Computer Graphics, Digital Video and HD (Second Edition), Morgan Kaufmann, **2012**, Pages 573-580, ISBN 9780123919267, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-391926-7.50054-0>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123919267500540>)
73. Fan, J. Z., Andersen, N. T., Biondi, M., Todorović, P., Sun, B., Ouellette, O., Abed, J., Sagar, L. K., Choi, M. J., Hoogland, S., de Arquer, F. P. G. and Sargent, E. H. 'Mixed Lead Halide Passivation of Quantum Dots', *Advanced Materials*. **2019**, doi: 10.1002/adma.201904304.
74. Sourav Sadhukhan, Shiladitya Acharya, Tamalika Panda, Nabin Chandra Mandal, Sukanta Bose, Anupam Nandi, Gourab Das, Santanu Maity, Susanta Chakraborty, Partha Chaudhuri, Hiranmay Saha, Chapter 4 - Evolution of high efficiency passivated emitter and rear contact (PERC) solar cells, Editor(s): Krishna Kumar, Ram Shringar Rao, Omprakash Kaiwartya, M. Shamim Kaiser, Sanjeevikumar Padmanaban, Sustainable Developments by Artificial Intelligence and Machine Learning for Renewable Energies, *Elsevier*, **2022**, Pages 63-129, ISBN 9780323912280, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91228-0.00007-0>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323912280000070>)
75. Miwa T, et al. Blue organic light-emitting diodes realizing external quantum efficiency over 25% using thermally activated delayed fluorescence emitters. *Sci. Rep-UK*. **2008**, 7-284. doi: 10.1038/s41598-017-00368-5.
76. Choi MK, Yang J, Hyeon T, Kim D-H. Flexible quantum dot light-emitting diodes for next-generation displays. *Npj Flex. Electron*. **2018**, 2-10. doi: 10.1038/s41528-018-0023-3.
77. Smith MB, Michl J. Singlet Fission. *Chem. Rev*. **2010**, 110, 6891-6936. doi: 10.1021/cr1002613.
78. International Telecommunication Union - ITU-R. Parameter values for ultra-high definition television systems for production and international programme exchange. *Recomm. ITU-R BT.2020*, **2014**.
79. International Telecommunication Union. Parameter values for the HDTV standards for production and international programme exchange. Recommendation ITU-R BT.709-6 5, **2002**.

80. Smith, T. & Guild, J. The C.I.E. colorimetric standards and their use. *Transactions of the Optical Society*, **1931**. doi:10.1088/1475-4878/33/3/301.
81. Wright, W. D. A re-determination of the trichromatic coefficients of the spectral colours. *Trans. Opt. Soc.* **1929**, doi:10.1088/1475-4878/30/4/301
82. CIE, C. Commission internationale de l'éclairage proceedings. Cambridge Univ. Cambridge, **1931**.
83. Sugawara, M., Choi, S. Y. & Wood, D. Ultra-high-definition television (Rec. ITU-R BT.2020): A generational leap in the evolution of television [standards in a nutshell]. *IEEE Signal Process. Mag.* **2014**. doi:10.1109/MSP.2014.2302331
84. ITU. Recommendation ITU-R BT.2020-2: Parameter values for ultra-high definition television systems for production and international programme exchange. Recommendation ITU-R BT.2020, **2015**.
85. Schanda, J. Colorimetry: Understanding the CIE System. Colorimetry: Understanding the *CIE System*, **2007**. doi:10.1002/9780470175637
86. G.C. Xing et al. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. *Nat. Mater.* **2014**.
87. Q.A. Akkerman, G. Rainò, M.V. Kovalenko, L. Manna. Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals. *Nat. Mater.*, **2018**, 17, pp. 394-405.
88. Li, G. Bulk- and Nanocrystalline-Halide Perovskite Light-Emitting Diodes. In *Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes*; Elsevier, **2019**, pp 305–341. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813647-8.00008-4>.
89. Schmidt L, Pertegas A, Garrero S, Malinkiewicz O, Agouram S, Espallargas M, Bolink H, Galian R, Perez-Prieto J. Nontemplate synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*. **2014**, 136, 850-853
90. Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A.; Kovalenko, M. V. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Lett.* **2015**, 15, 3692– 3696, DOI: 10.1021/nl5048779
91. Y. Bekenstein, B.A. Koscher, S.W. Eaton, P. Yang, A.P. Alivisatos. Highly luminescent colloidal nanoplates of perovskite cesium lead halide and their oriented assemblies. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137 pp. 16008-16011
92. F. Zhang, H. Zhong, C. Chen, X.-g. Wu, X. Hu, H. Huang, J. Han, B. Zou, Y. Dong. Brightly luminescent and color-tunable colloidal CH₃NH₃PbX₃ (X= Br, I, Cl) quantum dots: potential alternatives for display technology. *ACS Nano*, **2015**, 9, pp. 4533-4542
93. L.C. Schmidt, A. Pertegás, S. González-Carrero, O. Malinkiewicz, S. Agouram, G. Minguez Espallargas, H.J. Bolink, R.E. Galian, J. Pérez-Prieto. Nontemplate synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, pp. 850-853
94. Chen, M.; Zou, Y. T.; Wu, L. Z.; Pan, Q.; Yang, D.; Hu, H. C.; Tan, Y. S.; Zhong, Q. X.; Xu, Y.; Liu, H. Y.; Sun, B. Q.; Zhang, Q. Solvothermal Synthesis of High-Quality All-Inorganic Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals: From Nanocube to Ultrathin Nanowire. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27, 1701121, DOI: 10.1002/adfm.201701121
95. Pan, Q.; Hu, H. C.; Zou, Y. T.; Chen, M.; Wu, L. Z.; Yang, D.; Yuan, X. L.; Fan, J.; Sun, B. Q.; Zhang, Q. Microwave-Assisted Synthesis of High-Quality "All-Inorganic" CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) Perovskite Nanocrystals and Their Application in Light Emitting Diodes. *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5, 10947– 10954, DOI: 10.1039/C7TC03774K
96. Tong, Y.; Bladt, E.; Ayguler, M. F.; Manzi, A.; Milowska, K. Z.; Hintermayr, V. A.; Docampo, P.; Bals, S.; Urban, A. S.; Polavarapu, L.; Feldmann, J. Highly Luminescent Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals with Tunable Composition and Thickness by Ultrasonication. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 13887– 13892, DOI: 10.1002/anie.201605909
97. Protesescu, L.; Yakunin, S.; Nazarenko, O.; Dirin, D. N.; Kovalenko, M. V. Low-Cost Synthesis of Highly Luminescent Colloidal Lead Halide Perovskite Nanocrystals by Wet Ball Milling. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, 1, 1300– 1308, DOI: 10.1021/acsanm.8b00038
98. Chen, J.; Fu, Y.; Samad, L.; Dang, L.; Zhao, Y.; Shen, S.; Guo, L.; Jin, S. Vapor-Phase Epitaxial Growth of Aligned Nanowire Networks of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I). *Nano Lett.* **2017**, 17, 460– 466, DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b04450
99. Zhou, H.; Yuan, S.; Wang, X.; Xu, T.; Wang, X.; Li, H.; Zheng, W.; Fan, P.; Li, Y.; Sun, L.; Pan, A. Vapor Growth and Tunable Lasing of Band Gap Engineered Cesium Lead Halide Perovskite Micro/Nanorods with Triangular Cross Section. *ACS Nano*, **2017**, 11, 1189– 1195, DOI: 10.1021/acs.nano.6b07374

CAPÍTULO 2.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA

2.1.1. Estructura de la celda solar de perovskita

En la figura 10 se muestra la configuración de la celda solar de perovskita mesoporosa que se fabricó en este trabajo de investigación con oro (Au) como contacto de ánodo:

Vidrio FTO / $\text{TiO}_2\text{-c}$ / $\text{TiO}_2\text{-m}$ / $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ / Spiro-OMeTAD / Au.

La estructura de una celda solar de perovskita se forma de multicapas, dónde el correcto funcionamiento está basado en las interfaces o uniones entre materiales semiconductores. Resaltando tres capas esenciales en su configuración:

- Capa transportadora de electrones (ETL, semiconductor tipo-n, $\text{TiO}_2\text{-c}/\text{TiO}_2\text{-m}$);
- Material absorbedor de luz (Perovskita, semiconductor intrínseco, $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$);
- Capa transportadora de huecos (HTL, semiconductor tipo-p, Spiro-OMeTAD).

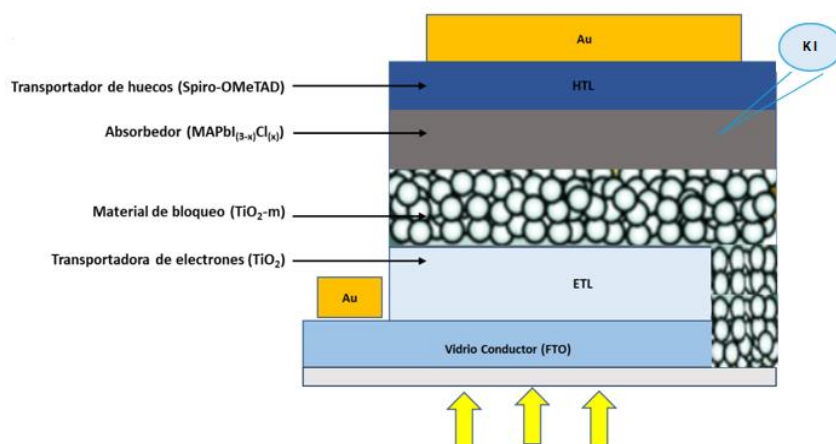


Figura 10. Estructura de una celda solar de perovskita híbrida de $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

En el presente capítulo se describen los materiales y el método experimental utilizado en la síntesis y obtención de las películas de perovskitas de haluro mixto ($\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) sin la adición de yoduro de potasio (KI) y con la adición de (KI), seguido de la fabricación de la celda solar de perovskita. Se utilizó una configuración tipo n-i-p con estructura mesoporosa, como se indicó en el capítulo anterior (figura 2). Cabe destacar que la perovskita fue sintetizada en una campana de extracción y depositada por el método de un paso, bajo condiciones ambientales. Se usó un higrómetro UNI-T modelo UT333BT para medir la humedad y la temperatura ambiental a la hora de cada depósito, con el fin de tener un control de los parámetros de depósito. La parte experimental se realizó en el laboratorio de celdas solares híbridas del IER-UNAM.

2.1.2. Materiales

Los reactivos químicos fueron adquiridos con proveedores comerciales y se emplearon en la síntesis de perovskita y de las capas consecutivas.

Isopropóxido de titanio anhidro (Aldrich, 97%), pasta comercial de nanopartículas de TiO_2 (30 nrd, Greatcell Solar), Cloruro de metilamonio (MACl , Lumtec, $\geq 98\%$), yoduro de metilamonio (MAI , Lumtec, 99.5%), yoduro de plomo (PbI_2 , Lumtec, 99.999%), dimetil sulfóxido (DMSO , Aldrich 99.9%), N-N-dimetilformamida (DMF , Aldrich 99.8%), yoduro de potasio (KI , Aldrich $\geq 99.99\%$) y sustratos de vidrio cubierto con una capa conductora de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, por sus siglas en inglés, TEC 15, $15 \Omega/\text{sq}$, Greatcell solar).

2.1.3. Método: Limpieza y grabado de sustratos-FTO

El vidrio conductor FTO se utiliza como sustrato sólido y al mismo tiempo un contacto eléctrico en una celda solar de perovskita. Parte del FTO en la superficie de un vidrio FTO es removido con zinc purificado y ácido clorhídrico (HCl 3M) para separar áreas activas (donde hay FTO) y no activas (donde no hay FTO) en el sustrato de vidrio. Este proceso se llama el grabado del vidrio FTO.

Los sustratos de vidrio FTO grabados son lavados con agua y jabón, enjuagados con agua desionizada y posteriormente sonicados con acetona y alcohol isopropílico por 15 min cada uno. Posteriormente se secan con aire. Por último, los sustratos son llevados para su limpieza en el UV/ozono (Bioforce, Nanosciences) por 20 min para eliminar la materia orgánica que pudieran tener en la superficie. El tratamiento de UV/ozono no sólo elimina las posibles impurezas orgánicas, sino también crea una superficie más hidrofílica, facilitando el esparcimiento de una solución polar. En la figura 11 se muestra la limpieza de un vidrio Corning (foto del lado izquierdo) y cómo queda el grabado de un sustrato FTO (foto del lado derecho).

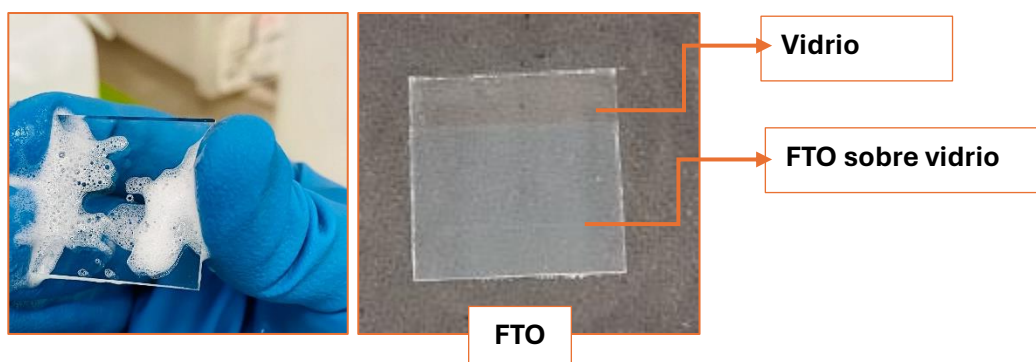


Figura 11. Limpieza de sustratos con agua y jabón (foto izquierda); sustrato FTO grabado (foto derecha).

2.1.4. Depósito de la capa transportadora de electrones (ETL, $\text{TiO}_2\text{-c}$ y $\text{TiO}_2\text{-m}$)

Se prepara la solución precursora de titanio con isopropóxido de titanio anhidro disuelto en isopropanol y ácido clorhídrico a 3M. Esta solución se deposita sobre sustratos de vidrio FTO grabados y lavados por la técnica de spin-coating en un spin-coater (figura 12) a 3,000 rpm por 30 s para formar capas delgadas húmedas. Una vez evaporado el disolvente de estas capas, se pasan a la parrilla para un pretratamiento térmico a 100 °C por 5 min. Después son llevados a la mufla para darles un tratamiento térmico final a 450 °C por 30 min, seguido por un enfriamiento natural a temperatura ambiente, dando como resultado la formación de películas delgadas de TiO_2 compacto ($\text{TiO}_2\text{-c}$) con un espesor de ~35 nm sobre sustratos de vidrio FTO.

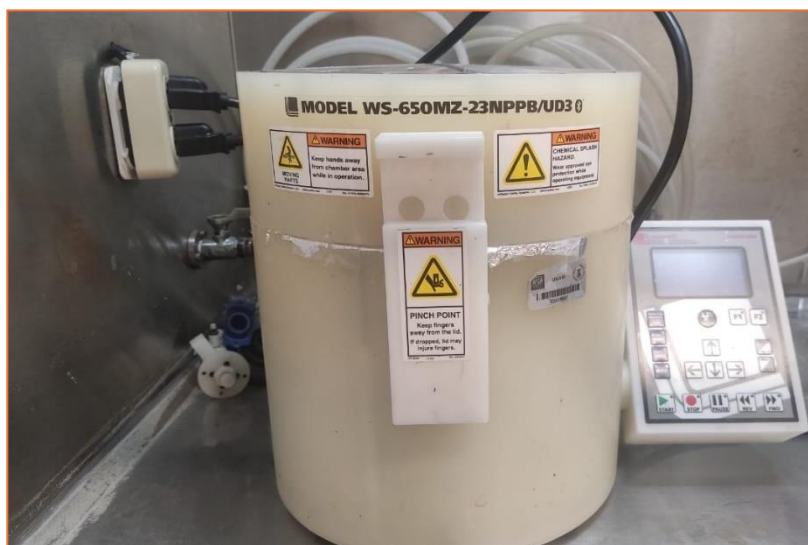


Figura 12. Spin-Coater usado en el depósito de las capas ETL

La solución de TiO_2 mesoporoso ($\text{TiO}_2\text{-m}$) se obtiene con la mezcla de una pasta comercial de TiO_2 (30 NRD) diluida en etanol anhidro en una relación de (1 etanol en volumen: 6 pasta en peso). La solución resultante se depositó por spin-coating a 4000 rpm por 30 s sobre la superficie de $\text{TiO}_2\text{-c}$. Posteriormente se le da un tratamiento térmico a 500 °C por 30 min, y se deja enfriar a temperatura ambiente dentro de la mufla, obteniendo la película de $\text{TiO}_2\text{-m}$ con un espesor de ~300 nm sobre la capa de $\text{TiO}_2\text{-c}$.

2.1.5. Perovskita - $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

La solución de perovskita se depositó mediante la técnica de spin-coating por el método de un paso bajo condiciones ambientales, es decir, en una campana de extracción con una humedad relativa de (HR) de ~60%. Se hicieron los registros de temperatura y la HR, antes de iniciar los depósitos y al termino de los mismos. Como anti-disolvente se usó Acetato de Etilo (AE) para todas las muestras y como aditivos del anti-disolvente se usó 4-tert-Butilpiridina (TBP), Lauril Sulfato de Sodio (LSNA), Lauril Éter Sulfato de Sodio (LESNA).

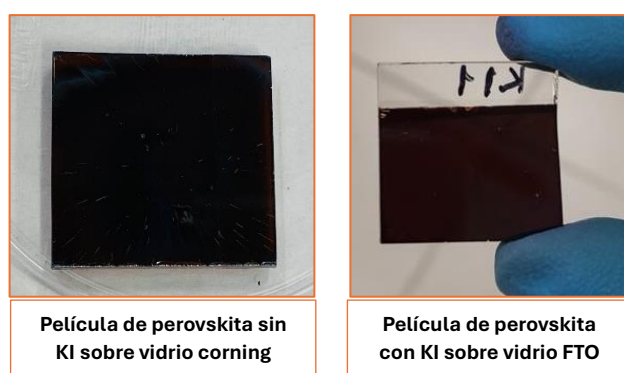


Figura 13. Película de perovskita usada como referencia sin KI sobre un vidrio corning (foto a la izquierda) y película de perovskita con la adición de KI sobre un vidrio FTO (foto a la derecha).

Las soluciones precursoras de perovskita se obtuvieron con la mezcla de los siguientes reactivos químicos: en un vial se pesa el cloruro de metilamonio (MACl 1M), yoduro de metilamonio (MAI 1M) y yoduro de plomo (PbI_2 1M). Posteriormente se agregan los disolventes, 78.1 mg de dimetilsulfóxido anhidro (DMSO) y 600 mg de N-N-dimetilformamida (DMF). El vial se deja en agitación en una parrilla a 500 rpm por 24 hrs. Una vez transcurridas las 24 hrs se realiza el depósito por spin-coating a 5,000 rpm por 20 s sobre los sustratos de vidrio corning o sobre la capa de TiO_2 -m. En cada deposito se espera 5 s antes de activar el giro del spin coater; este tiempo sirve para que la solución se disperse mejor sobre toda la superficie del sustrato. Posteriormente, iniciamos el giro del spin-coater y a los 6 s se depositó 140 μL del anti-disolvente, ya sea el AE sólo o con aditivos (AE+TBP, AE+LSNA, o AE+LESNA). Posteriormente se le da un tratamiento térmico en la parrilla a 100 °C por 2 m. El color característico de la película de perovskita es café oscuro y se deposita sobre vidrio corning y sobre FTO, como se puede ver en la figura 13.

2.1.6. Perovskita con la adición de yoduro de potasio (KI)

Como se mencionó anteriormente y con la finalidad de ver el efecto que tiene el KI sobre las propiedades de la perovskita, se sigue la metodología 2.1.5 pero ahora con la adición de KI del 5% en la solución precursora de perovskita. Como único caso, se agregó 10 % de KI a la solución precursora de perovskita cuando se usó TBP como aditivo de anti-disolvente.

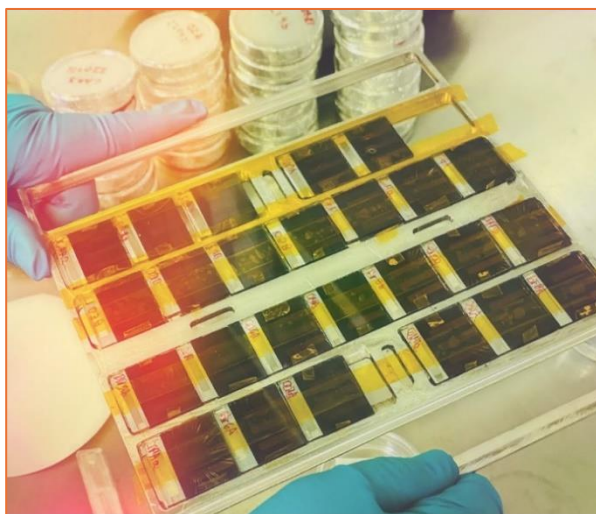
La solución de KI se mezcló con DMF en la proporción (1:1), se tomó para el caso de estudio el equivalente a 5% y 10% de la solución de KI y se agrega en la solución precursora de Perovskita. Estas fueron depositadas bajo el mismo criterio que la perovskita de referencia, sólo que en su formulación ya va incluida el yoduro de potasio (KI). Después del tratamiento térmico de 100 °C por 2 min la perovskita con y sin KI se torna de color negro con acabado espejo muy característico de la perovskita.

2.1.7. Capa transportadora de huecos (HTL, SPIRO OMeTAD)

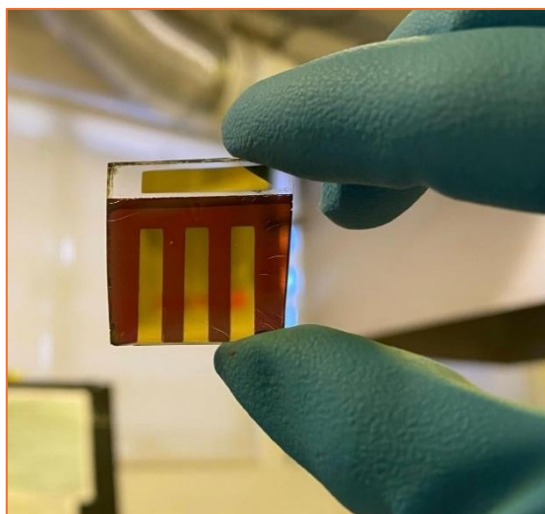
Los sustratos con la perovskita son enfriados durante unos minutos, una vez que los sustratos están a temperatura ambiente se deposita por spin-coating una capa de la solución de Spiro-OMeTAD como capa transportadora de huecos. Esta solución se preparó pesando 60 mg de Spiro-OMeTAD en 750 uL de clorobenceno, más la adición de 21.8 uL TBP y 13.4 uL de 1.81 M de Li-TFSI disuelto en acetonitrilo. La solución resultante se agita a 1,000 rpm por 2 hrs. El depósito se hace sobre la capa de perovskita a 2,500 rpm por 30 s dentro de la caja de guantes con una HR 10% (este es el único paso que se deposita bajo condiciones controladas). Posteriormente los sustratos se dejan al aire libre durante 12 hrs.

2.1.8. Contacto metálico (Au)

Por último, se realiza el depósito de los contactos posteriores de oro (Au) que tiene la función del ánodo dentro del dispositivo. El oro es depositado por evaporación térmica a alto vacío ($\sim 5 \times 10^{-5}$ Torr). La foto izquierda de la figura 14 muestra las muestras con todas las capas depositadas (ETL, perovskita, HTL) sobre vidrio FTO listas para ser colocadas en la evaporadora, y la foto derecha de la figura 14 muestra una celda solar de perovskita completa después de la evaporación de oro para su posterior caracterización.



Dispositivos apilados
para evaporar



Celda solar de
perovskita

Figura 14. Izquierda: Dispositivos apilados para evaporar, derecha: una celda solar de perovskita.

2.2. PUNTOS CUÁNTICOS DE PEROVSKITA

En este apartado se describen los materiales y el método experimental (LARP) utilizado en la síntesis de puntos cuánticos de perovskita (PQDs) y/o nanopartículas de perovskita de MAPbBr_3 , así como el depósito de películas con PQDs con buenas propiedades de emisión, seguido de la fabricación del diodo emisor de luz (LED). La perovskita fue sintetizada en una campana de extracción y las capas consecuentes se depositaron por spin-coating. Es un método simple, efectivo, y reproducible.

2.2.1. Estructura del dispositivo PeLEDs

En la figura 15 se muestra la estructura del dispositivo PeLED que se fabricó en este trabajo de investigación, el cual tiene la siguiente configuración con un contacto metálico (Field Metal, FM):

Vidrio ITO / PEDOT:PSS / QDs- MAPbBr_3 / PFN / FM

Las tres capas esenciales en su fabricación son:

- Capa transportadora de huecos (HTL, polímero conductor, PEDOT:PSS);
- Material emisor (QDs MAPbBr_3);
- Capa transportadora de electrones (ETL, semiconductor tipo-n; PFN)

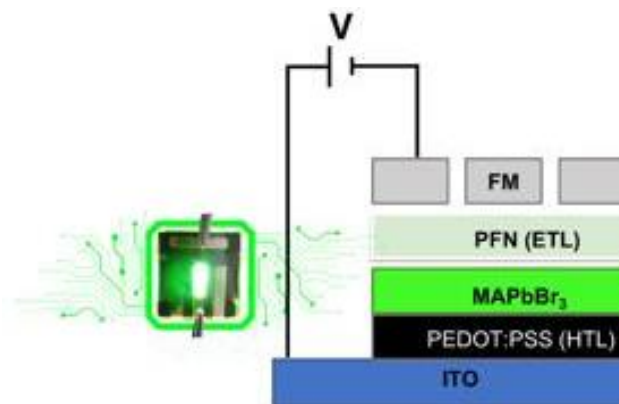


Figura 15. Configuración de un dispositivo PeLEDs: ITO/PEDOT:PSS/MAPbBr₃/PFN/FM

2.2.2. Materiales

Los reactivos que se utilizaron para la síntesis de PQDs se adquirieron con proveedores comerciales: bromuro de metilamonio (MABr, Lumtec >99.5%), bromuro de plomo (PbBr₂, Aldrich 99.999%), oleilamina (OLAm, Aldrich 70%), ácido oleico (AO, HYCEL), N-N-dimetilformamida (DMF, Aldrich 99.8%), tolueno (Tol, J.T. Baker 99.5%), hexano (Hex, Fermont), tetrahydrofurano (THF, Aldrich), cloroformo (CF, Fermont 99.8%), field metal (FM, Aldrich), PEDOT:PSS (Ossila), PFN (Ossila), vidrio cubierto con ITO (ITO: óxido de estaño dopado con indio, 15 Ω Lumtec).

Así mismo, los equipos y espacios no son sofisticados lo que permite la realización del método en laboratorios de investigación y docencia.

2.2.3. Método: Limpieza y grabado de sustratos-ITO

La limpieza y grabado de sustratos no se describe a gran detalle en esta sección debido a que ya se discutió ampliamente en la sección 2.1.3, haciendo énfasis en que los sustratos que se emplean en la caracterización y fabricación del diodo emisor de luz de perovskita (PeLEDs) son vidrio cornig e ITO previamente lavados, grabados y cortados de 2.5 x 2.5 cm².

2.2.4. Depósito de la capa transportadora de huecos, PEDOT:PSS

Inicialmente se realiza una limpieza a los sustratos con UV/ozono por 20 min posteriormente se realiza el depósito de la HTL. El PEDOT:PSS es un polímero

conductor comercial que viene en forma de solución acuosa. Antes de usarse se pasa por un filtro de 0.22 μm , posteriormente se depositan 50 μL de la solución filtrada por la técnica de spin-coating a 4000 rpm por 25 s y el agua de la capa húmeda de PEDOT:PSS se evapora durante el proceso el giro. Una vez terminado el proceso de spin-coating, a la muestra se le hace un tratamiento térmico a 100 °C por 20 min y se obtiene una película sólida y homogénea, la cual muestra una buena conductividad eléctrica.

2.2.5. Síntesis por el método (LARP)

La solución precursora de la perovskita se prepara disolviendo bromuro de metilamonio (MABr , 1 mmol) y bromuro de plomo (PbBr_2 , 1 mmol) en 2 ml de DMF, con una proporción molar de 1:1 entre los dos reactivos. La solución se deja en agitación a 800 rpm por 15 min. Posteriormente, se añaden 20 μL de oleilamina (OLAm) y 200 μL de ácido oleico (AO) a la solución precursora de perovskita y se deja bajo agitación por 2 horas. Transcurridas las 2 horas, se colocan 10 ml de tolueno en un vaso de precipitado a una temperatura de 60 °C con una agitación de 800 rpm, posteriormente se agregan 2 mL de la solución precursora de perovskita lentamente al vaso con tolueno, inmediatamente empezara la formación de nanocristales de perovskita. Esta solución se ilumina con una lámpara UV para observar la formación de los PQDs la cual muestra una emisión de luz verde. Una vez que se observa dicho efecto, se retira de la parrilla de agitación y la solución resultante se coloca en tubos de centrifuga para separar el material sólido de la solución remanente. Después se realiza un proceso de purificación agregando THF a los PQDs para re-dispersarlos y nuevamente se centrifuga a 5,000 rpm por 10 min. El sobrenadante es la solución que resulta después de la centrifugación y se utiliza para hacer las caracterizaciones correspondientes. La figura 16 muestra el proceso de la síntesis de PQDs por el método LARP.

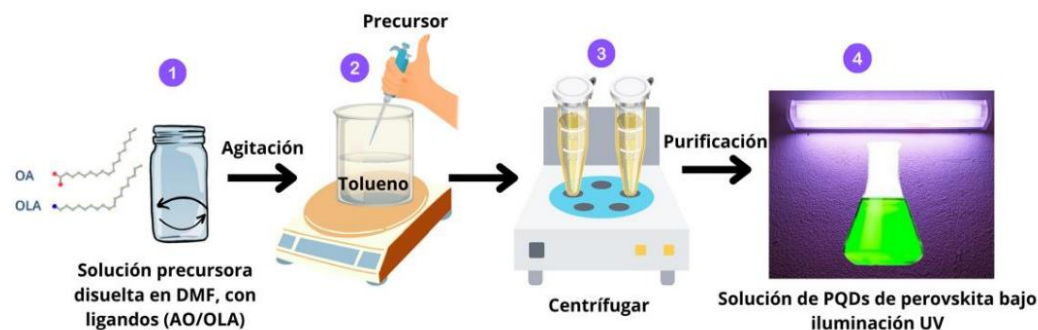


Figura 16. Esquema de la metodología LARP para la formación de nanopartículas de perovskita

2.2.6. Formación de películas a partir de PQDs de MAPbBr₃

Las nanopartículas o puntos cuánticos de perovskita (por sus siglas en inglés, PQDs) de MAPbBr₃ en forma de precipitados se tienen que re-dispersar en algún disolvente para poder formar películas de PQDs. El tipo de solvente puede impactar en la calidad de las películas resultantes. En este trabajo se han elegido tolueno, cloroformo y hexano como disolventes para la dispersión de los PQDs y la formación de películas activas de perovskita. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando cloroformo como disolvente para los PQDs a una concentración de 10 mg/ml. La solución de los PQDs en cloroformo se deposita por spin-coating a 2,000 rpm por 25 s, obteniendo películas uniformes. En la figura 17(a, b, c, d) se muestra el proceso de dispersión de una solución de PQDs en cloroformo y en el inciso (e) una película estable formada a partir de esa solución. La película muestra buenas propiedades de emisión, lo que la hace candidata para usarse como capa emisora en dispositivos PeLEDs.

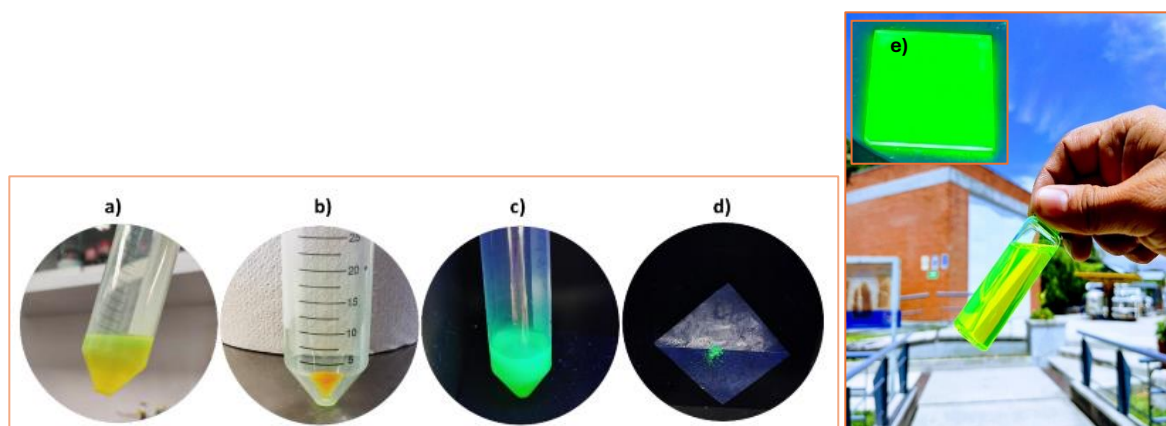


Figura 17. (a) Solución de PQDs MAPbBr₃, (b) precipitado, (c) re-dispersado, (d) polvos de PQDs MAPbBr₃, (e) película depositada sobre sustrato de vidrio ITO, emitiendo luz verde cuando están bajo iluminación UV.

2.2.7. Depositó de la capa transportadora de electrones, PFN

Para la capa transportadora de electrones se disolvió el polímero PFN en clorobenceno a una concentración de 4 mg/ml. Se deposita 30 μ L de la solución de PFN sobre la capa de puntos cuánticos de perovskita MAPbBr₃ por la técnica de spin-coating a 3,000 rpm por 25 s, posteriormente las películas se colocan en una parrilla para darle un tratamiento térmico de 80 °C por 10 min. Para terminar con el proceso de la fabricación de los PeLEDs, se procede a depositar los contactos metálicos.

2.2.8. Contacto metálico (FM)

Tras hacer algunos intentos para depositar los contactos de oro y/o plata sobre películas de PFN por evaporación térmica y sin tener éxito, el contacto metálico se realizó depositando sobre el PFN una capa de Field Metal (FM), que se funde a una temperatura de 90 °C.

El proceso de la colocación del contacto de FM consiste en 5 pasos (figura 18): (i) con cinta adhesiva se delimita la zona activa dejando descubierto 4 orificios del centro; (ii) el FM a temperatura ambiente es sólido, por lo que se emplea una parrilla la cual se coloca a 90 °C para fundir el material y poder manejarlo; (iii) una vez fundido el FM es depositado sobre los sustratos enmascarados colocándolos sobre las 4 zonas expuestas; (iv) finalmente, se retira la cinta delimitadora, y (v) se obtiene el dispositivo PeLED.

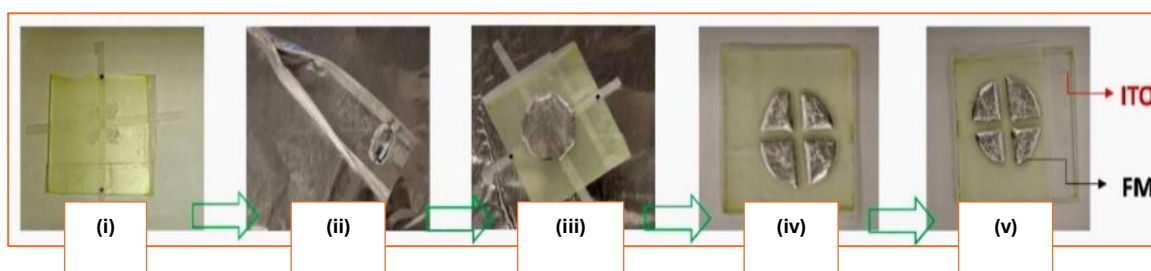


Figura 18. Depósito de los contactos de FM

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA PELÍCULAS Y PARA DISPOSITIVOS

Las técnicas de caracterización son de gran importancia para la investigación, ya que su campo de aplicación es muy diverso, abarcando áreas como la ingeniería, biomédica y de los materiales, semiconductores, etc.

En esta sección se describen brevemente las técnicas de caracterización que se usaron para analizar las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y morfológicas tanto para las películas de perovskitas $\text{MAPbI}_{x-3}\text{Cl}_x$, las nanopartículas o quantum dots de MAPbBr_3 y de los dispositivos fabricados (celdas solares y PeLEDs). Las técnicas fueron seleccionadas de acuerdo con las características que se requieren conocer sobre el material.

2.3.1. Perfilometría

El perfilómetro es un instrumento de medición que se utiliza para analizar la superficie de un material. Nos da información sobre la rugosidad, la textura y la homogeneidad de la película depositada sobre un sustrato, así como el espesor de películas depositadas sobre sustratos planos. Para el caso de estudio de este trabajo las películas se caracterizaron por la técnica de perfilometría la cual sirvió para determinar el espesor y ver la uniformidad de las películas de perovskita.

La medición se realizó con el equipo XP-200 Sylus Profilometer, ver figura 19.



Figura 19. Equipo de perfilometría XP-200

2.3.2. Espectroscopía Ultravioleta-Visible, UV-Vis

El principio de funcionamiento del UV-Vis se basa en el estudio de la interacción de radiación electromagnética (luz) y la materia (absorción, emisión, transmisión o dispersión) en el cual hay un intercambio de energía que permite evaluar la estructura y propiedades de las películas semiconductoras. La región UV-visible-IRC se extiende entre los 200 y 3600 nm del espectro electromagnético. En el intervalo de 200-1000 nm se producen diversas transiciones electrónicas, en particular:

- Transiciones producidas por electrones, π , σ y n
- Transiciones producidas por transferencia de carga

donde la luz pasa por un monocromador que la separa en sus diferentes longitudes de onda, posteriormente a través de una rendija se escoge un haz de luz monocromático que se hace incidir en la muestra y la atraviesa para dirigirse a un

detector. De esta forma se podrá formar una gráfica de la intensidad de luz transmitida en función de la longitud de onda a lo que se conoce como modo de transmisión; o bien, se puede usar la intensidad de la luz absorbida y así definimos la absorbancia.¹

El equipo se conoce como espectrofotómetro. Las muestras que se analizan pueden estar en estado sólido, líquido teniendo como característica el paso de luz.

Para el estudio de las muestras se realizaron las mediciones de absorbancia de las diferentes películas delgadas y/o soluciones de perovskita depositadas por spin-coating, en las longitudes de onda del infrarrojo cercano (1100 a 3200 nm), visible y el ultravioleta cercano (300 – 900 nm). A partir del espectro de absorbancia identificamos el band gap óptico de las películas delgadas y soluciones de perovskitas. Para esto se empleará un espectrofotómetro (SHIMADZU UV-1800), como se muestra en la figura 20.



Figura 20. Espectrofotómetro (SHIMADZU UV-1800)

2.3.3. Difracción de Rayos-X (DRX)

La técnica de DRX nos permite estudiar y analizar los materiales sólidos cristalinos. Es versátil y no destructiva, y se emplea para conocer la fase cristalina, textura y composición de las películas delgadas de perovskitas a través de los patrones de difracción de rayos-x. El principio de funcionamiento se basa en hacer incidir un haz de rayos-x con longitud de onda del orden de 10^{-9} a 10^{-12} m sobre la muestra cristalina. El haz se dispersa e interactúa con los electrones de los átomos cercanos a la superficie, una vez que estos superan la energía de enlace son expulsados de la muestra, dándonos información de los planos de la red cristalina analizada, a lo que se llama dispersión coherente y se basa en la ley de Bragg.^{2,3}

Para analizar las muestras de perovskita se utilizó un difractómetro de rayos-x marca Bruker modelo D8 Discover, el cual cuenta con una fuente monocromática de rayos-x de $\text{CuK}\alpha$ con línea principal, $\lambda=1.546$ Å, que opera a 40kV y 40mA. El

equipo de medición se conoce como difractómetro, cuenta con una cámara de alto vacío, un cañón de fotones de rayos-x con energías de 1-2 KeV y un espectrómetro de electrones, todo esto conectado a un equipo para procesar los datos. Las muestras se analizaron a un ángulo rasante de 1.5° , el ángulo del detector de los haces difractados es (2θ) de 5 hasta 70 grados, el equipo se muestra en la figura 21.



Figura 21. Difractómetro de rayos-X, Brucker D8 Discover

2.3.4. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El SEM es un instrumento de análisis, usado para observar la microestructura superficial de las muestras tanto orgánicas como inorgánicas a escalas que van desde nanómetros hasta centenas de micrómetros. Se basa en hacer incidir un haz de electrones acelerados con energía de hasta 50 KeV generados en un cañón el haz incide sobre la muestra. Algunos materiales orgánicos o aislantes requieren de una cubierta fina de oro o carbón amorfo para una mejor medición y calidad de la imagen.

El microscopio se compone de diversos detectores, entre los que destacan; electrones secundarios, detector de electrones retro dispersados y un detector de energía dispersa. Emitiendo varias señales las cuales pueden ser recolectadas y analizadas mediante un software, en la figura 22 podemos ver el equipo de medición SEM.

El microscopio electrónico de barrido por campo de emisión (FE SEM Hitachi S-5500) se utilizó para analizar la topografía superficial de las películas de perovskitas con una resolución nanométrica (0.4 nm). Los electrones emitidos por el cátodo son acelerados hacia la superficie de la muestra donde son reflejados. El haz electrónico barre un área determinada de la muestra y genera electrones secundarios, rayos X y electrones Auger. El electrodo de electrones secundarios genera las imágenes en

los microscopios de barrido. El voltaje de medición empleado para este caso de estudio fue de 5 KV x50 K y la escala de medición es de 1 μm .



Figura 22. Microscopio electrónico de barrido por campo de emisión (FE SEM Hitachi S-5500)

2.3.5. Caracterización Eléctrica

La determinación de las eficiencias de conversión de una celda solar se puede hacer a través de la medición de su corriente eléctrica (I , parámetro de salida) en función de un escaneado de voltaje aplicado (V , parámetro de entrada) bajo iluminación de una fuente de luz (un simulador solar). De esta curva corriente-voltaje (I - V) bajo iluminación se obtienen los parámetros fotovoltaicos de la celda: el voltaje a circuito abierto (V_{oc}), la densidad de corriente a corto circuito (J_{sc}), el factor de forma (FF) y finalmente la eficiencia de conversión (PCE , por sus siglas en inglés) con la ecuación 3 en la sesión 2.4.

La histéresis es otro de los parámetros destacables de las células solares de perovskita, la cual se determina según el sentido de escaneado del voltaje aplicado, es decir, si es de 0 a 1 V (directo = forward) o de 1 a 0 V (inverso = reverse). Las diferencias que pudieran tener en las curvas I - V por el sentido de escaneado del voltaje aplicado provienen de la acumulación de carga entre la interfaz de la perovskita y los contactos, por lo tanto, el índice de histéresis hace referencia a esa diferencia encontrada en las curvas I - V .⁴

Las mediciones de las curvas I-V en este trabajo de investigación se llevaron a cabo para celdas solares de perovskita con un área de 0.104 cm^2 . Se usó una fuente de poder Keithley 2400 para la aplicación de voltaje y medición de corriente, y un simulador solar (ORIEL Sol clase AAA). Este último tiene una lámpara especial que cumple con los requisitos de clase A con la intensidad de luz de 1 SOL. El equipo se ilumina con un filtro de corrección espectral AM 1.5 G. La iluminación se calibra con una celda de referencia de silicio adquirida con la compañía Newport, la celda es calibrada por cada cierto número de medición para tener mediciones precisas. La figura 23 muestra el sistema de medición de las curvas I-V de celdas solares.

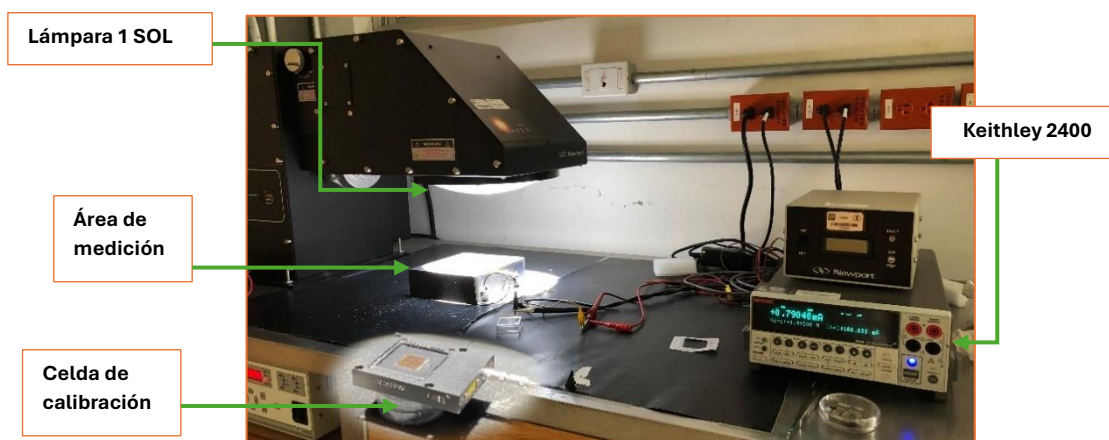


Figura 23. Simulador solar (ORIEL Sol clase AAA)

2.3.6. Eficiencia Cuántica Externa (EQE)

La medición de EQE cuantifica la cantidad de electrones que circulan en corriente por unidad de tiempo como fracción de la cantidad de fotones incidentes por unidad de tiempo. La respuesta espectral está determinada por la energía del haz con el que se ilumina a excepción que sea calibrada.

Una vez que se han realizado las mediciones de I-V, conociendo el valor de la eficiencia de cada celda analizada se determina hacer la medición al mejor dispositivo y se mide en un sistema Oriel QEPVSI-B, calibrado con un fotodetector 71889 de la compañía Newport, en la figura 24 se muestra el sistema de medición EQE con una celda montada para su análisis.



Figura 24. Sistema de medición EQE (Oriel QEPVSI-B)

2.3.7. Espectro de Fotoluminiscencia (PL)

La espectroscopia de fotoluminiscencia es un método no destructivo que nos permite analizar la estructura electrónica de los materiales. La luz que incide en la muestra absorbe y distribuye el exceso de energía al material, generando una fotoexcitación. La fotoexcitación hace que los electrones pasen de un estado electrónico fundamental (menor energía) a un estado excitado (mayor energía), y los electrones excitados pueden regresar a su estado de equilibrio liberando el exceso de energía en forma de luz. Esta emisión puede manifestarse como fluorescencia o fosforescencia. La energía de la luz emitida está relacionada con la diferencia entre los niveles energéticos entre los dos estados electrónicos involucrados en la transición. Se mide con un espectrómetro USB 2000 de Ocean Optics.

2.3.8. Medición de electroluminiscencia (EL)

Las mediciones de electroluminiscencia (EL) se obtienen con una fuente de poder (Keithley 2400). La medición de EL es un fenómeno óptico y eléctrico por el cual un material emite luz al aplicar una corriente eléctrica, proporcionándonos información de parámetros de coordenadas de color, luminancia y eficiencia. El dispositivo PeLED se fabricó y se midió a partir de las películas obtenidas de los puntos cuánticos de perovskita MAPbBr_3 , se empleó un láser de una longitud de onda de 405 nm como fuente de luz.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Oluwatobi Samuel Oluwafemi, El Hadji Mamour Sakho, Sundararajan Parani, Thabang Calvin Lebepe, Chapter Five - Characterization techniques for ternary I–III–VI quantum dots. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Ternary Quantum Dots, *Woodhead Publishing*, **2021**, Pages 117-135, ISBN 9780128183038, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818303-8.00007-1>.
2. C. Kittel, *Introducción al estado sólido*, 7th ed. New York: Wiley, **1996**, pp. 27-50.
3. R. L. Snyder and R. Jenkins, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, New York: Wiley, **1996**, pp 48-170.
4. Contreras, L., Idígoras, J., Todinova, A., Salado, M., Kazim, S., Ahmad, S., & Anta, J. A. Specific cation interactions as the cause of slow dynamics and hysteresis in dye and perovskite solar cells: a small-perturbation study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18 (45), 31033-31042

CAPÍTULO 3.

RESULTADOS: CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA

3.1. RESUMEN: CELDAS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones ópticas, estructurales, morfológicas y eléctricas realizadas a las películas y celdas solares de perovskita de haluro mixto ($\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) las cuales se obtuvieron sin y con la incorporación de una pequeña fracción de yoduro de potasio (KI). Las celdas solares presentan diversos problemas que van desde bajas eficiencias, defectos de histéresis corriente-voltaje, problemas de estabilidad, por lo tanto, para atacar y mejorar las propiedades ópticas y eléctricas se propone la incorporación de KI con 0%, 5% y siendo el único caso de estudio para la muestra con TBP de 10%; el KI de acuerdo con la literatura se utiliza como aditivo en las soluciones precursoras de perovskita con la finalidad de reducir defectos estructurales y disminuir la histéresis de las celdas solares de perovskita y por ende mejorar la eficiencia.^{1,2,3} Seguido del uso de anti-disolvente/aditivos como: el Acetato de Etilo, **AE**; Lauril Sulfato de Sodio, **LSNA**; Lauril Éter Sulfato de Sodio, **LESNA**; 4-Terc-Butilpiridina, **TBP**; su aplicación en conjunto tienen un impacto positivo para controlar y mejorar el crecimiento de grano, el proceso de cristalización y para mitigar la degradación de la perovskita así como para obtener capas activas de perovskita uniformes.⁴ Las películas de perovskita fueron depositadas por la técnica de spin-coating, por el método de solución de un solo paso con el fin de obtener películas de mejor calidad y reproducibilidad. En la tabla 2 se muestra un resumen del contenido, nomenclatura y abreviaturas que se usó para nombrar a las películas y celdas solares de perovskita según el porcentaje de KI y/o anti-disolventes/aditivos.

Nomenclatura	% de KI	Anti-disolvente/Aditivos
(AE)	0	AE / ---
(LSNA)	0	AE / LSNA
(LESNA)	0	AE / LESNA
(TBP)	0	AE / TBP
KI5(AE)	5 %	AE / ---
KI5(LSNA)	5 %	AE / LSNA
KI5(LESNA)	5 %	AE / LESNA
KI10(TBP)	10 %	AE / TBP

Tabla 2. Nomenclatura de las películas obtenidas sin y con KI, el porcentaje y la relación anti-disolvente/aditivo.

3.2. PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS DE PEROVSKITA

La caracterización óptica es un mecanismo esencial de operación de un dispositivo optoelectrónico. Por lo tanto, el diseño de una celda solar se basa principalmente en el espectro solar y en el aprovechamiento de su longitud de onda, impactando directamente en la corriente de corto circuito. La perovskita se emplea como un material absorbedor en la fabricación de celdas solares gracias a sus propiedades optoelectrónicas y a la optimización de parámetros de depósito. De acuerdo con diversos reportes de investigación la compatibilidad de los materiales es fundamental para asegurar que las películas de perovskita se procesen con otros materiales semiconductores en la fabricación de celdas solares, principalmente de la capa transportadora de electrones y de huecos.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de los espectros de absorción y transmitancia de las películas delgadas de perovskita de haluro mixto $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ que se obtuvieron con un espectrofotómetro (SHIMADZU UV-1800) en un rango de medición de 300 nm a 900 nm, la perovskita tiene un rango de absorción a partir de los 700 nm a 800 nm, correspondiente al espectro visible como se muestra a continuación.

3.2.1. Absorbancia

En la figura 25(a) se muestran los espectros de absorbancia realizado a las películas de perovskita de haluro mixto tipo $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ obtenidas sin la incorporación de yoduro de potasio (AE, LSNA, LESNA, TBP), la película que corresponde al EA presenta de forma peculiar dos bordes de absorción una entre los 535 nm y el segundo borde de absorción está en 770 nm asociados a la región visible del espectro, la transición que se presenta en la muestra de AE se podría deber a características intrínsecas propias de la película relacionada con su rugosidad y espesor información que se corrobora con los resultados obtenidos de las propiedades morfológicas; así mismo, las curvas del espectro presentan una similitud al estar superpuestos entre sí en 770 nm para el caso de las muestras con LSNA, LESNA y TBP, característica típica de una perovskita cristalina.

En el caso de la figura 25(b) se muestran las absorbancias de las películas de perovskita obtenidas con la adición del KI nombradas como (AE) KI5, (LSNA) KI5, (LESNA) KI5 y (TBP) KI10 como se puede observar todas las curvas mantienen una similitud en el espectro de absorbancia por encima de los ~770 nm, confirmando que tienen la misma coordinación asociado con lo reportado en la literatura.¹ Así

mismo, se observa una mejora en la absorbancia de la película de AE con la incorporación del 5% de KI respecto al gráfico de la figura (a), por lo tanto podemos decir que la adición una pequeña fracción de KI ayuda a mejorar las propiedades ópticas del material, además de desplazar ligeramente el borde de absorción a una longitud de onda más larga de ~785 lo cual es bueno para usarse como un material absorbedor, para corroborar el dato de absorbancia se calculó su band gap óptico por el método de Tauc Plot, se graficó $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $(h\nu)$ donde α es el coeficiente de absorción, tomando en cuenta que la perovskita es un semiconductor de transición directa.

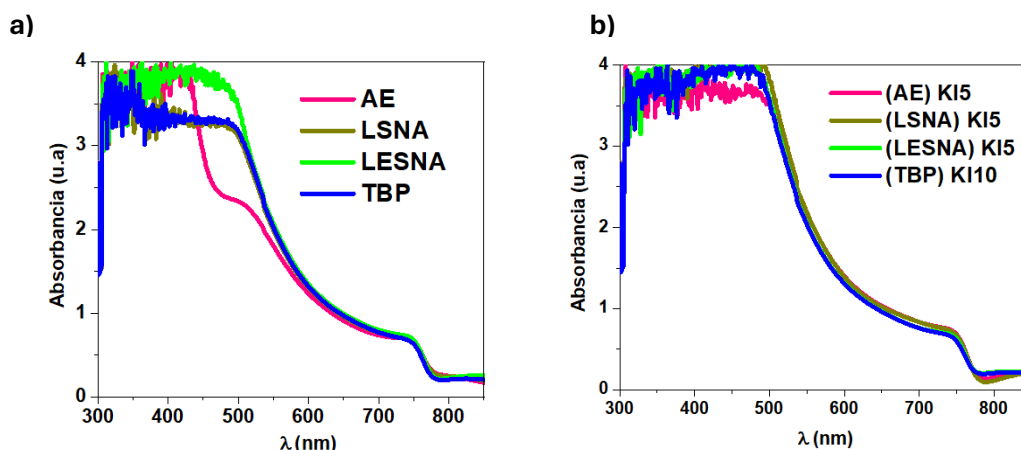


Figura 25. (a) Espectros de absorción de las películas de perovskita sin adición de KI, (b) Absorbancia de las películas de perovskita con KI

El ancho de banda de las películas obtenidas sin y con la adición de KI no presentan gran variación entre sí, teniendo valores de band gap de ~1.58 eV a ~1.59 eV para todas las muestras analizadas. Estos valores se encuentran dentro del rango óptimo para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos reportados en la literatura. La optimización de las capas de perovskita garantizan un buen rendimiento del dispositivo.⁵ Así mismo, la versatilidad en su estructura puede ajustar la brecha de energía de la perovskita, lo que resulta benéfico para la absorción en longitudes de onda más largas. Incluso si la banda prohibida permanece sin cambios, la influencia del cloro (Cl) mejora drásticamente el transporte de carga de la capa de perovskita, lo que influye directamente en un excelente rendimiento de las celdas solares mesoporosas.⁶

3.2.2. Transmitancia

En la figura 26(a) se muestran los espectros de transmitancia de las películas delgadas de perovskita obtenidas sin la adición del KI, mostrando que las transiciones están en el rango visible del espectro solar y que van desde una longitud de onda de 500 nm a 750 nm lo que indica una alta absorción de la perovskita resultado congruente con lo reportado anteriormente, la película de perovskita con TBP exhibe una densidad óptica menor con una transmitancia del ~65 % a diferencia de las perovskitas con AE, LSNA, LESNA que se encuentran por debajo del ~60 %. Seguido de la figura 26(b) que muestra los espectros de transmitancia de las películas delgadas de perovskita con la incorporación del KI, donde la muestra (LSNA)KI5 tiene una transmitancia del ~78 % respecto a las muestras (AE)KI5, (LESNA)KI5, (TBP)KI10 que se mantienen con una transmitancia del ~63 % lo cual es congruente con los resultados que contribuyen en la mejora de la capa absorbedora, obteniendo películas de perovskita delgadas y homogéneas ideales para su aplicación en celdas solares. Agregando que las ondulaciones presentes son conocidas como efectos ópticos que se deben a interferencias constructivas y destructivas, van desde la rugosidad de la película hasta cambios en el espesor como se muestra en la sección 3.4 de las propiedades morfológicas.

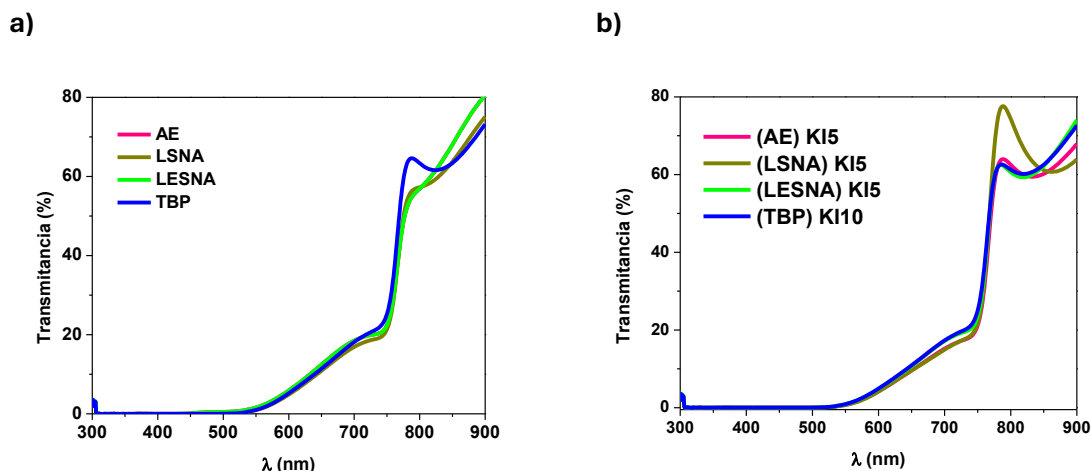


Figura 26. (a) Transmitancia de las películas de perovskita sin adición de KI, (b) Transmitancia de las películas de perovskita con adición de KI

3.3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES – DRX

El estudio de difracción de rayos-x se realizó de manera complementaria para ver el efecto que tiene la incorporación de una pequeña fracción de yoduro de potasio (KI) en conjunto con el uso de los 4 diferentes anti-disolvente/aditivos (AE, LSNA, LESNA y TBP) sobre la red de perovskita, el impacto de los aditivos en la perovskita es un campo de estudio que requiere de mayor investigación ya que cada uno tiene sus mecanismos de acción, tal es el caso del anti-disolvente AE el cual impacta directamente sobre la formación del tamaño de cristal y la morfología superficial de la perovskita al promover una rápida nucleación, corroborado con los resultados de SEM de la sección 3.4. En el caso de los aditivos (LSNA, LESNA, TBP) su mecanismo de acción es proteger a la perovskita de la degradación por la humedad presente en el ambiente durante y al final de su procesamiento. Basándonos en la revisión bibliográfica y en reportes científicos es que en esta investigación se emplea la ingeniería de aditivos como un método efectivo para controlar el crecimiento, la cristalización y mejorar la morfología de las películas de perovskita tipo $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ procesadas en solución simple de un solo paso.⁷

En la figura 27(a y b) se muestran los resultados de la difracción de rayos-x (DRX) de las películas obtenidas sin y con la adición de KI, como podemos ver los difractogramas de las películas analizadas en el inciso (a) como en el (b) presentan la fase cristalina de la perovskita exhibiendo 3 picos de difracción principales que corresponden a $2\theta = 14.08^\circ$, 28.42° , 31.88° de los planos cristalinos (110), (220) y (310), confirmando la formación de la película de perovskita $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ en fase cúbica $Pm-3m$, los difractogramas confirman que no hay formación de otra fase.

Al hacer la comparativa de los resultados para las películas delgadas de perovskita de haluro mixto sin y con la incorporación del KI corroboramos que no tenemos la presencia de fases secundarias en ambos casos, sin embargo, podemos observar que hay una variación importante respecto a la intensidad del pico principal de la muestra con el anti-disolvente AE vs la muestra de KI5(AE) con valores que van de 3310 a 2200 respectivamente, la variación en la intensidad del pico está relacionada con la cinética de crecimiento de la reacción al adicionar el KI, impactando directamente en el espesor de la película. La película obtenida con AE muestra una mejor cristalinidad. La variación de KI y la interacción con el tipo de anti-disolvente/aditivo influyen en las propiedades estructurales y en el crecimiento del tamaño de cristal tal como se ve con en los resultados mostrados, con la muestra obtenida con TBP de la figura (a) ocurre de manera similar al caso de las muestras con AE y (AE) KI5 ya que ahora la muestra de TBP presenta una disminución en la intensidad del pico principal en $2\theta = 14.08^\circ$ respecto a su homólogo de TBP con KI observando que hay una mejora en la cristalinidad y sus propiedades ópticas.

Finalmente concluimos que una pequeña cantidad de 5% de KI en la solución precursora de perovskita en conjunto con el anti-disolvente/aditivo muestra una mejor interacción y mejora estructural al aumentar ligeramente la cristalinidad de las películas de (LSNA, LESNA) y el resultado menos optimo se da con el 10% de KI (TBP). El aumento del tamaño de grano se corrobora con los estudios morfológicos. Teniendo en cuenta el factor de tolerancia de Goldschmidt, la perovskita con la adición de KI mantuvo su fase cúbica-fotoactiva con proporciones menores al 10 % de KI haciendo su incorporación homogénea en la red cristalina.

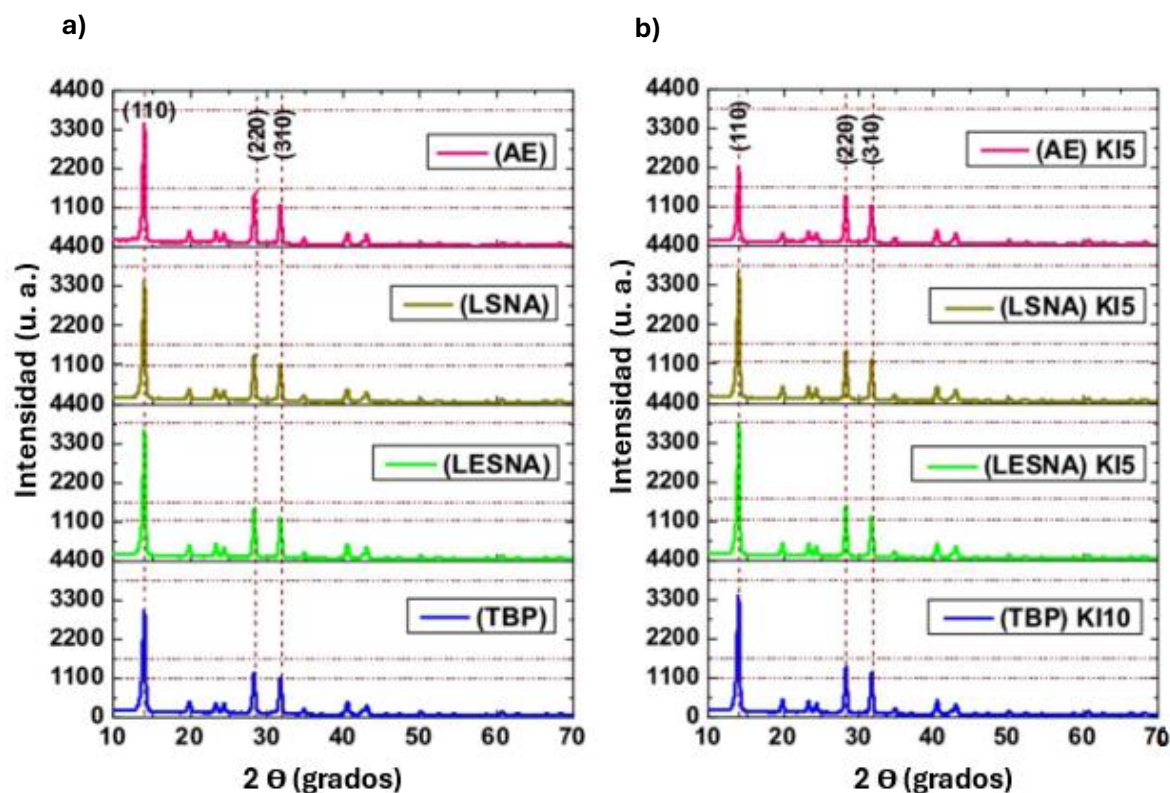


Figura 27. (a) Patrón de difracción de rayos x de las películas de perovskita sin KI y (b) con la adición de KI

3.4. PROPIEDADES MORFOLOGÍCAS – SEM

Para investigar el efecto que tiene la adición de yoduro de potasio (KI) en conjunto con el uso de los anti-disolventes/aditivos sobre la nucleación y la morfología de las películas de perovskita de haluro mixto ($\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) con 0%, 5% y 10% respecto al contenido de KI para las muestras mencionadas en la tabla 2. Las películas se

analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). El haz de electrones con el que se midieron las muestras fue polarizado entre 5 kV y 50 K (para obtener mejor calidad de las imágenes superficiales), se usaron magnificaciones de 1 μm en todas las muestras. Tomando en cuenta la influencia de los aditivos más la adición de KI, se produce un efecto interesante respecto al tamaño de grano y a su vez en la mejora de la absorción de luz como se puede ver a continuación.

Las imágenes superficiales de SEM para las películas de perovskita sin aditivo se muestran en la figura 28 las cuales se obtuvieron con el anti-disolvente (a) Acetato de Etilo; AE y en combinación con los siguientes anti-disolvente/aditivo (b) Lauril Sulfato de Sodio; LSNA, (c) Lauril Éter Sulfato de Sodio; LESNA, (d) 4-Terc-Butilpiridina; TBP. Donde, la morfología de la **figura (a)** con AE tiene un comportamiento interesante observando granos policristalinos de tamaño promedio entre 170 $\pm$ 66 nm, es menos compacta, con granos poco uniformes, no homogéneos, estos valores se complementan con el espesor de las películas analizadas que fue de $\sim$ 406 nm.

En la **figura (b)** se presenta la imagen de SEM de la película con anti-disolvente/aditivo: LSNA en ella se observa que la película tiene regiones caracterizadas por un contraste más brillante que la perovskita circundante, con un tamaño de grano promedio de 178 $\pm$ 56 nm, con crecimiento de borde irregular y granos emergentes asimétricos, con un espesor de $\sim$ 360 nm.

Respecto a la **figura (c)** podemos decir que el tamaño de grano de la muestra de LESNA es más pequeño y compacto que la típica de las perovskitas discutidas anteriormente, también podemos ver que los granos tienen un tamaño promedio de 92 $\pm$ 41 nm, con una morfología menos compacta de un espesor de $\sim$ 350 nm.

En el caso de la **figura (d)** la muestra con TBP tiene un tamaño de grano promedio de $\sim$ 77 $\pm$ 29 nm con granos más compactos y no uniformes, presenta mayores zonas con granos de menor tamaño más brillantes y fusionados, con límites de grano no definidos, para la película de perovskita el espesor para TBP es de $\sim$ 368 nm. La influencia del tamaño de grano es un factor importante respecto al rendimiento eléctrico de los dispositivos, ya que tamaños de grano pequeños presentan acumulación de defectos cristalinos por lo cual afecta la conductividad y reducen la vida media de los portadores de carga.

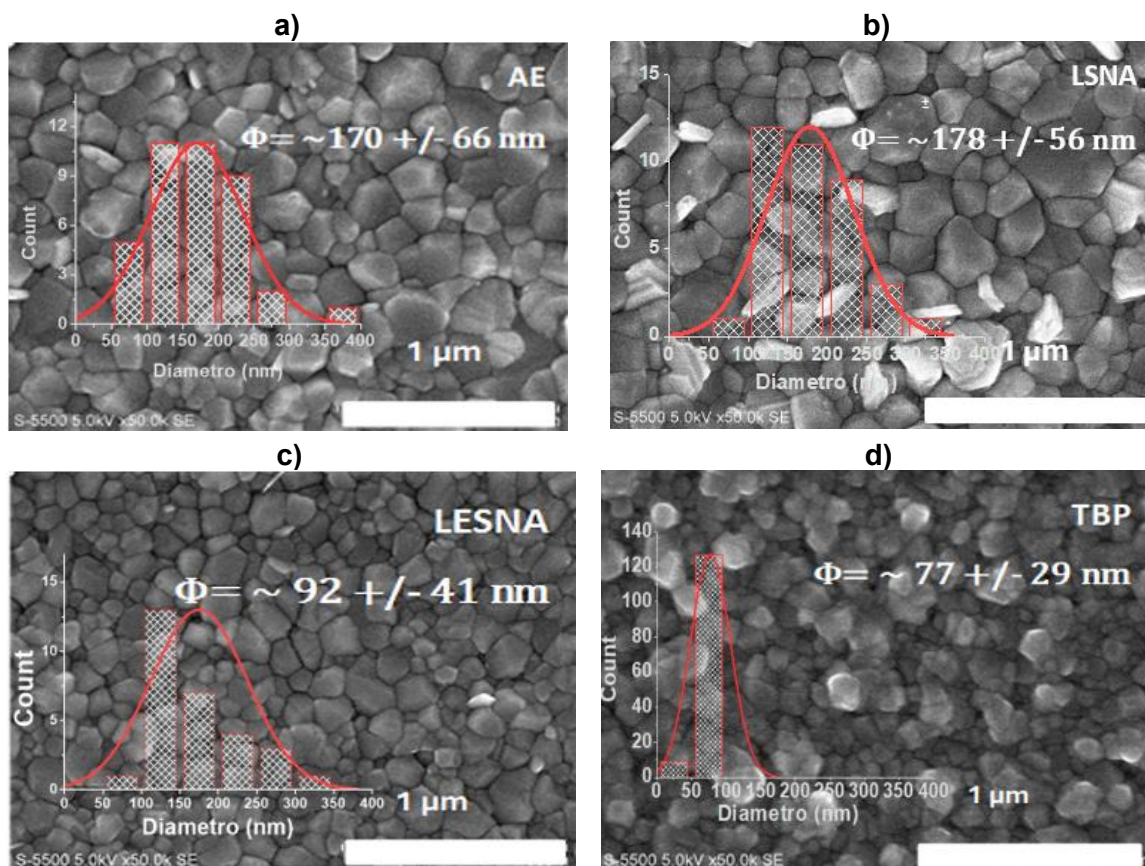


Figura 28. Caracterización morfológica (SEM) de las películas de perovskita sin la adición de KI de las muestras de AE, LESNA, LSNA y TBP.

La evolución de la morfología se puede observar con el crecimiento del tamaño de grano de la perovskita para las muestras con la adición del 5% de KI respecto al anti-disolvente/aditivo. Como se muestra en la **figura 29 (e)** donde la interacción de AE más una pequeña proporción del 5% de KI promueve el aumento del tamaño promedio de grano de 170 $\pm$ 66 nm (de la muestra sin KI) a 473 nm $\pm$ 219 nm (con 5% de KI) el tamaño de grano aumento considerablemente, con una superficie más compacta, no presenta pinholes, es homogénea y tiene fronteras de grano bien definidas propias de un material policristalino con un espesor de $\sim$ 347 nm.

Para la muestra KI5(LSNA) de la **figura (f)** se observa que hay un aumento en el tamaño de grano distinto al típico de la perovskita registrado para la muestra de la figura (b) que fue de $\sim$ 178 $\pm$ 56 nm a un tamaño promedio de grano de 333 $\pm$ 137 nm. Aparentemente se tiene una capa uniforme y una tendencia de granos que no se definen, también se presentan granos más pequeños que los del tamaño promediado. Su espesor esta entre los $\sim$ 382 nm.

En la **figura (g)** correspondiente a la muestra con 5% de KI y el aditivo LESNA, podemos ver que tiene una tendencia homogénea y que aumenta mayormente su tamaño de grano de $\sim$ 92 $\pm$ 41 nm (de la muestra (c)) a 570 nm $\pm$ 171 nm, lo cual

favorece y mejora la calidad de las películas de perovskita en la parte eléctrica y óptica al tener una mejor homogeneidad, con un espesor de ~ 364 nm, esto se confirma con los resultados obtenidos de las propiedades ópticas y de DRX.

En la **figura (h)** con la adición del 10 % de KI (TBP) se observan granos más definidos, con presencia de cavidades entre los límites de grano y con una superficie tipo piramidal. El tamaño promedio del grano paso de $+77 \pm 29$ nm a $\sim 144 \pm 35$ nm con un espesor de ~ 387 nm.

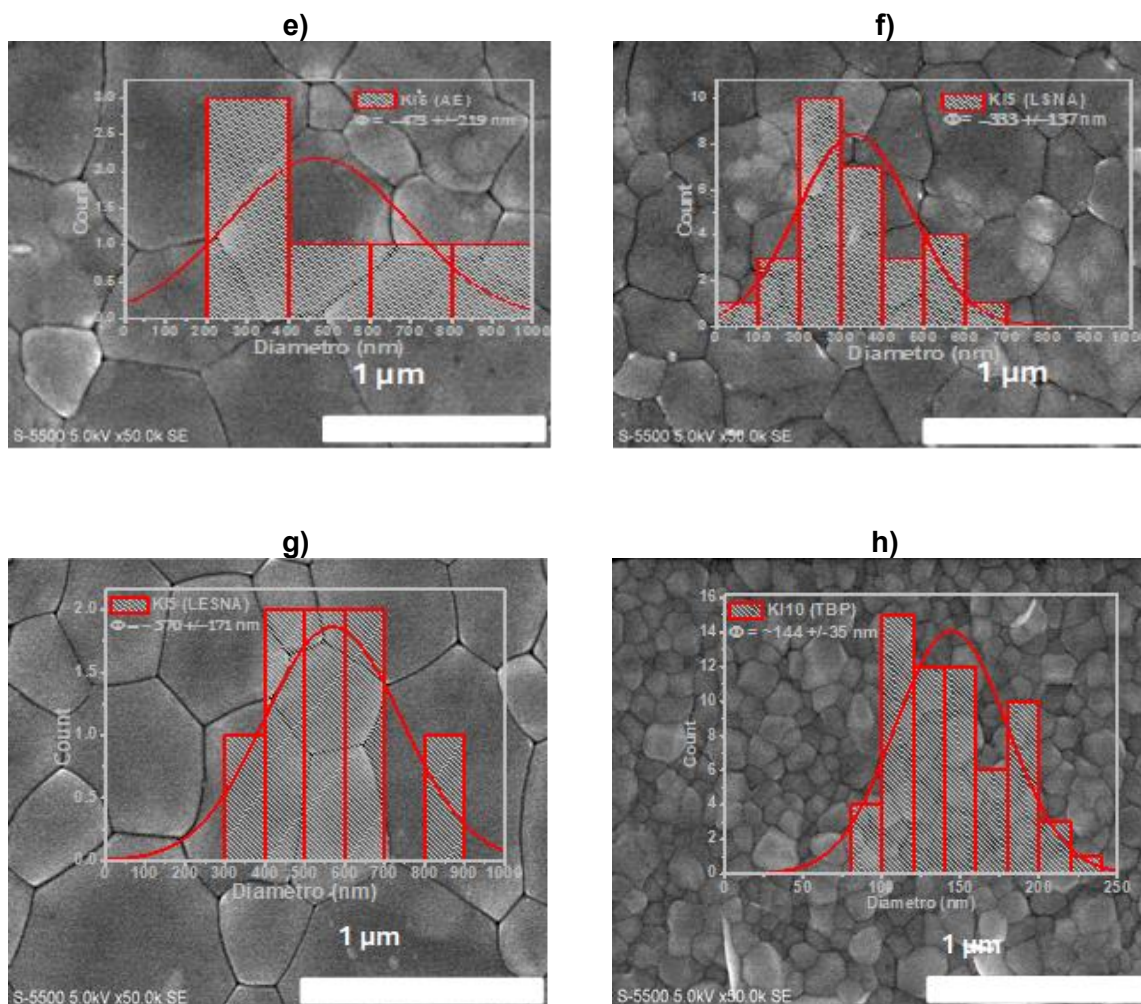


Figura 29. Caracterización morfológica (SEM) de las películas de perovskita con la adición de KI de las muestras de AE, LSNA, LESNA y para TBP el 10% KI.

Estos resultados nos indican que con una mínima cantidad de 5 % de KI podemos mejorar la homogeneidad de las películas. Considerando que la diferencia de tamaños se relaciona con el proceso de crecimiento del material de acuerdo con la literatura el espesor está en un rango considerable para películas delgadas de

perovskita las cuales presentan una similitud en el tamaño de grano y su distribución. Esta influencia impacta sobre las propiedades eléctricas y morfológicas tal como se puede ver con los resultados de su caracterización. Tomando en cuenta el resultado de todas las películas y puntualmente el de las mejores películas de perovskita obtenidas con KI5(LSNA), seguido de KI5(LESNA) de las figuras (f) y (g) de acuerdo con lo reportado en la literatura estas películas son candidatas para usarse como material absorbedor de luz en la fabricación de un dispositivo fotovoltaico como el que se mostró en la figura 10. Ya que una característica importante que se debe tomar en cuenta a la hora de fabricar una celda solar eficiente es tener películas cristalinas, homogéneas y compactas^{8,9} con espesores de 350 nm a 400 nm lo cual permite que la luz de una longitud de onda larga se transmita parcialmente por la capa activa, si las capas consecuentes contribuyen correctamente entonces tendríamos películas con buenas propiedades ópticas y eso influye directamente en tener un menor grado de histéresis en una celda solar. La calidad del cristal desempeña un papel importante para evitar pérdidas no radiativas de portadores fotogenerados debido a los límites de grano u defectos presentes en la red cristalina. La capa absorbidora con menor tamaño de grano tiene una reducción en su espesor lo que afecta sus propiedades eléctricas, menor generación de portadores, el transporte y la recolección de portadores fotogenerados.

Los datos del espesor se determinaron con un perfilómetro XP-200 y se registraron en la tabla 3 que resumen los parámetros del tamaño de grano y el espesor, el software imageJ nos ayudó a calcular el tamaño de grano promedio máximo y mínimo obteniendo los histogramas insertados en las muestras de las imágenes.

Películas sin KI / aditivo	Diámetro ~(nm)	Media ~ (+/- nm)	Escala de medición (μm)	Espesor (nm)
AE	170	66	1	406
LSNA	178	56	1	360
LESNA	92	41	1	350
TBP	77	29	1	368
Películas con KI / (aditivo)	Diámetro ~(nm)	Media ~ (+/- nm)	Escala de medición (μm)	Espesor (nm)
KI5(AE)	473	219	1	347
KI5(LSNA)	333	137	1	382
KI5(LESNA)	570	171	1	364
KI10(TBP)	144	35	1	387

Tabla 3. Resumen de los valores del tamaño de grano y de espesores de las películas de perovskita

Estos resultados son congruentes con los resultados obtenidos de propiedades ópticas y estructurales para materiales de perovskita ampliamente reportados para su aplicación en celdas solares.

3.5. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LAS CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA

3.5.1. Curvas J-V

La medición de la curva corriente-voltaje (J-V) es fundamental para calcular la eficiencia de conversión de energía de nuestros dispositivos fotovoltaicos, se consideran los parámetros fotovoltaicos de voltaje a circuito abierto (V_{oc}), la corriente en corto circuito (J_{sc}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión (η) son parámetros que se estiman a partir de la medición J-V. Otro de los parámetros que consideramos en la medición de las celdas solares de perovskita (PSC), es el grado de histéresis que se genera al medir la diferencia de las curvas I-V según el sentido de su medición en directa e inversa.^{10,11,12} De acuerdo con reportes de investigación la histéresis se ha considerado un factor responsable de la salida de potencia inestable en las celdas solares de perovskita tal como se muestra en la sección 3.5.3.

El análisis se realiza a las mejores PSC obtenidos sin y con la adición de yoduro de potasio 0%, 5% para AE, LSNA, LESNA y del 10% para el caso de TBP como se muestran en la figura 30(a) sin y (b) con KI, a partir de los valores del rendimiento de las curvas J-V bajo iluminación, se observa que las cuatro curvas analizadas en el inciso (a) presentan un comportamiento similar, destacando que el voltaje a circuito abierto (V_{oc}) y el factor de llenado (FF) de las celdas solares de perovskita dependen de la corriente de saturación, la cual a su vez se ve influenciada por la tasa de recombinación y por ende el voltaje en corto circuito como una medida de la recombinación de los dispositivos de (AE, LSNA, LESNA y TBP).

Lo cual es congruente ya que se ve el impacto de la mejora interfacial de la capa absorbidora de los dispositivos. El yodo en concentraciones equimolar juega un papel importante en la mejora de los dispositivos.

En el caso de los dispositivos fotovoltaicos LSNA y LESNA por si solos mejoran los valores promedio de FF de las celdas respecto a la de (AE). Los dispositivos LSNA y LESNA mantienen buenas propiedades al tener un buen desempeño con una eficiencia de conversión de energía (PCE, por sus siglas en inglés) del 16.93% y 17.74% respectivamente; en la figura 30(b) KI5(LESNA) en este dispositivo fotovoltaico en particular podemos ver que mejoraron significativamente sus propiedades al alcanzar un (PCE%) de 18.75%, J_{sc} 23.40 mA/cm², FF de 76.13%, V_{oc} 1.03 V, siendo el mejor dispositivo el cual se resalta en la tabla 4 con color amarillo y se complementa con sus estudios de SEM. Lo interesante es que al combinar anti-disolventes/aditivo + KI se ve una ligera disminución del FF y PCE% para (LSNA)KI5, seguido de la celda de AE la cual con la adición de KI aumenta significativamente su la eficiencia.

Por lo tanto, la combinación de LESNA + la incorporación de 5% KI, hasta el momento tiene el mejor rendimiento fotovoltaico de todos los PSC mostrados en este trabajo de investigación. Seguido de la combinación de LSNA + 5% KI con una (PCE= 15.25%), donde AE y TBP obtuvieron valores J-V por debajo de todos los dispositivos analizados.

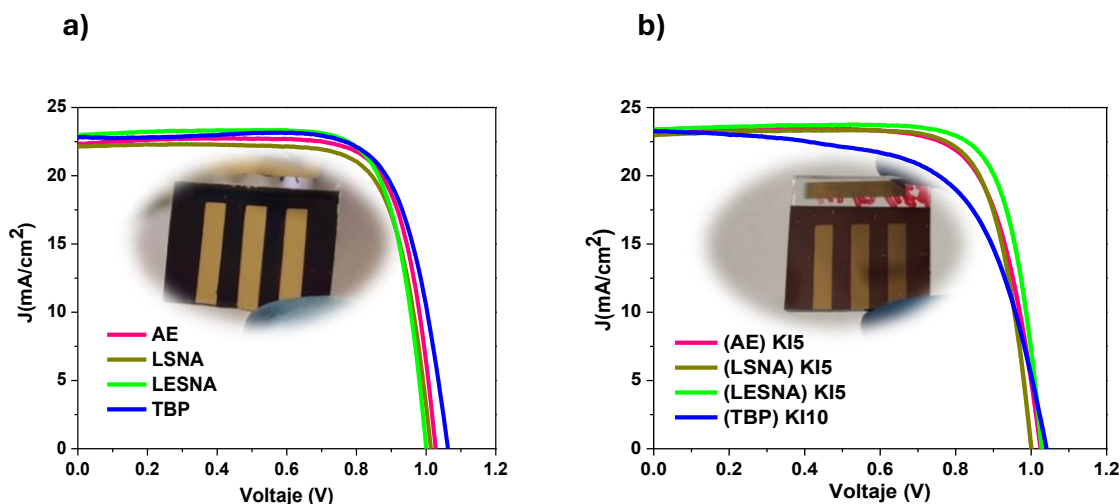


Figura 30. Curvas J-V de los mejores dispositivos de perovskita (a) sin y (b) con la adición de KI

En la tabla 4 se muestra el resumen de los parámetros de las curvas J-V de los mejores dispositivos analizados, seguido de la tabla 5 en donde se muestran los valores promedio de todos los dispositivos, descartando los valores de las celdas de TBP ya que estas presentaban defectos y por ende bajo rendimiento fotovoltaico:

Celda sin KI	$J_{sc}(mA/cm^2)$	FF (%)	$V_{oc}(V)$	PCE (%)	Celda con KI	$J_{sc}(mA/cm^2)$	FF (%)	$V_{oc}(V)$	PCE (%)
AE	22.53	71.60	1.03	17.12	(AE) KI5	23.21	61.64	1.02	13.64
LSNA	22.14	75.66	1.01	16.93	(LSNA) KI5	22.57	66.91	1	15.25
LESNA	22.97	77.26	1	17.74	(LESNA) KI5	23.40	76.13	1.03	18.75
TBP	22.84	74.10	1.06	17.98	(TBP) KI10	22.74	56.13	1.04	13.64

Tabla 4. Resumen de las mediciones corriente-voltaje (J-V) de las celdas solares de perovskita

Los resultados de las mediciones de las curvas J-V de los valores promedio son consistentes con los gráficos.

Celda sin KI	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Voc (V)	PCE (%)	Celda con KI	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Voc (V)	PCE (%)
AE	23.23	69.31	1.00	16.16	(AE)KI5	22.53	71.84	0.99	17.01
LSNA	22.56	76.27	1.00	16.93	(LSNA)KI5	22.38	61.60	0.99	15.25
LESNA	22.56	76.27	1.00	17.21	(LESNA)KI5	22.69	76.39	1.00	18.75

Tabla 5. Resumen de los valores promedio de corriente-voltaje (J-V) de las celdas solares de perovskita

3.5.2. EQE (%)

La curva ideal del espectro de eficiencia cuántica externa (EQE, por sus siglas en inglés) se reporta como una medida esencial que complementa los resultados de los parámetros J-V de una celda solar, su función es convertir fotones incidentes en portadores de carga (e^-) para generar energía eléctrica arrojando información sobre el rendimiento de nuestros dispositivos, de acuerdo con la literatura la EQE matemáticamente se define como la razón entre el número de portadores de carga colectados por la celda solar entre el número de fotones incidentes en una determinada longitud de onda. El análisis de las curvas de EQE se divide en zonas que consideran longitudes de onda corta, la luz del infrarrojo cercano (capa activa y contactos selectivos). Por lo tanto, una curva ideal adopta una forma cuadrada y considera parámetros (J_{sc} y V_{oc}) estos parámetros en la mayoría de las celdas solares se reducen debido a los efectos de recombinación. En la figura 31 (a) se muestran los resultados de las curvas de EQE para las celdas solares de perovskita con (AE, LSNA, LESNA y TBP) sin la adición de KI.

Para longitudes de onda corta todas las muestras presentan una elevación entre los 380 nm a 450 nm correspondiente al material TiO_2 , se observan reducciones notorias en las curvas de TBP, LSNA, AE respecto a la curva de LESNA esto debido a los efectos de recombinación y a pérdidas ópticas del material lo cual afecta directamente la eficiencia cuántica.

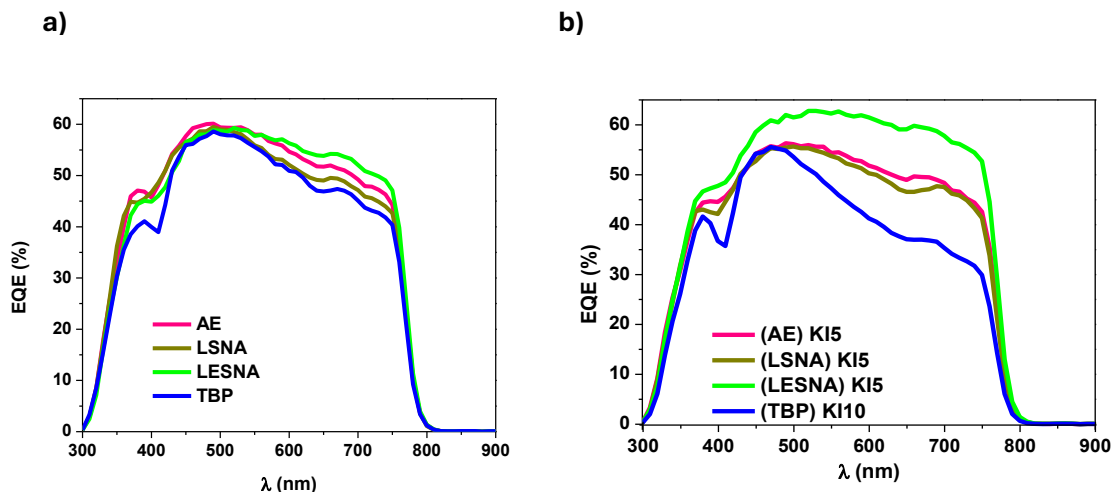


Figura 31. Curvas de EQE de los dispositivos de perovskita (a) sin y (b) con la adición de 5 y 10% de KI

El rango de 550 nm a 780 nm corresponde a la interfase del material absorbedor y de la capa transportadora de huecos, observamos que las curvas de TBP y LSNA presentan un menor porcentaje de EQE, seguido de AE y LESNA del cual destaca que LESNA presenta una mejor respuesta espectral dado que muestra un EQE más alto en todo el rango de longitud de onda con un desplazamiento del 60% del valor de EQE, lo cual es congruente con los resultados J-V al tener menos recombinación generamos una mayor corriente de corto circuito (I_{sc}) y mejor factor de llenado (FF%) lo que influye directamente en un mejor desempeño eléctrico, tal como se mostró en la tabla 4.

En el caso de la figura 31(b) se observan los resultados de las curvas de EQE para los dispositivos que contienen la adición de 5% para AE, LSNA y LESNA y 10% de KI para los dispositivos con TBP, como podemos observar el porcentaje de EQE está entre el ~50 y ~65 % resaltando que la mejor curva la tiene el dispositivo de (LESNA)KI5 presentando un alto EQE en todo el rango de longitud de onda ya que una EQE uniforme y alta sugiere buena calidad de materiales y uniones p-n eficientes, lo cual indica que mejoro la respuesta respecto a la medición de la muestra (TBP)KI10 que en este caso empeoro presentando una caída abrupta respecto al grafico presentado sin la adición de KI debido a una baja recolección de portadores de carga generados dentro del dispositivo, así mismo, la disminución abrupta del dispositivo con (TBP)KI10 nos indica que al tener más fronteras de grano (granos pequeños analizados con el SEM) hay mayor recombinación y menor eficiencia, acumulando más defectos cristalinos y entre las uniones p-n, lo cual se relaciona con los resultados de DRX. Considerando que hay una mayor longitud de difusión de los portadores de carga de la perovskita a consecuencia del aumento del tamaño del cristal y del tamaño de grano es posible respaldar los resultados con los espectros ópticos antes presentados. Estos resultados indican que la pérdida de

los parámetros J-V se producen principalmente a longitud de ondas altas >600 nm, lo cual es congruente debido al coeficiente de absorción de la perovskita, que depende de su longitud de onda. La absorción disminuye en la capa de perovskita, lo que afecta la fotogeneración, a longitudes de onda mayores. Complementando con los resultados obtenidos de las caracterizaciones ópticas de absorbancia confirmamos que no se observa un cambio significativo en la absorción del borde de banda.

3.5.3. Histéresis

Se determinó el índice de histéresis para estudiar el rendimiento de las celdas solares de perovskita de haluro mixto $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, el cual se basa en medir la diferencia de las curvas I-V según el escaneo del voltaje aplicado (directo = forward) o (inverso = reverse). El análisis se realizó a los mejores dispositivos obtenidos en este trabajo de investigación, en la figura 32 se muestra el análisis de histéresis de los dispositivos sin la adición de KI para los dispositivos con AE, LSNA, LESNA y TBP, seguido de la figura 33 donde se muestra la histéresis de los dispositivos con la adición de 5% de KI para (AE, LSNA y LESNA) y con el 10% de KI para la muestra con TBP. De acuerdo con la literatura el problema de histéresis se debe principalmente al acumulamiento de carga superficial y a la migración de iones dentro de la capa de perovskita.¹³ Las causas internas/externas, como el tipo de estructura del dispositivo, la capa de transporte de electrones (ETL), la capa transportadora de huecos (HTL), la interfaz y las condiciones de prueba tienen un cierto impacto sobre la histéresis de los dispositivos, tal como se mostró en los resultados eléctricos. Donde la acumulación de cargas en la interfaz entre la perovskita y las capas transportadoras de electrones - huecos y los iones móviles dentro de la perovskita juegan un papel importante de acuerdo con los gráficos de EQE.

Curiosamente, observamos una disminución en los parámetros del rendimiento I-V, al hacer el escaneo del voltaje aplicado en directo y en reversa, donde el FF(%) disminuye drásticamente para los dispositivos sin la adición de KI, dando como resultado una salida de potencia inestable el cual se observa en los valores de PCE(%) reportados en la tabla 6. El porcentaje de histéresis de los dispositivos con AE = 16.98%, LSNA = 13.89%, LESNA = 13.98%, TBP = 11.48% analizados en la figura 32, respecto a los dispositivos con la incorporación de KI es mayor. Sin embargo se observa una mejora significativa del rendimiento con la concentración de KI en 5%, al mismo tiempo se observa una disminución de la histéresis respecto a las muestras sin la adición de KI, para los dispositivos con (AE)KI5 = 12.59%, (LESNA)KI5 = 11.44%, (LESNA)KI5 = 10.31% y el dispositivo con el 10% de KI presento un FF(%) 36.54 un valor por debajo del obtenido anteriormente, teniendo

como resultado una eficiencia de 8.43% siendo la más baja de todos los dispositivos y con ello se observa un mayor porcentaje de histéresis de (TBP)KI10 = 23.72%. Resaltando que el dispositivo con mejores propiedades fue el de KI5 (LESNA), ya que registro el valor más bajo con 10.31% de histéresis, contra 16.98% del dispositivo con (AE) y el 23.72% para el dispositivo con TBP registrados, estos resultados coinciden con los informes reportados en la figura 33.

Sin la adición de aditivo

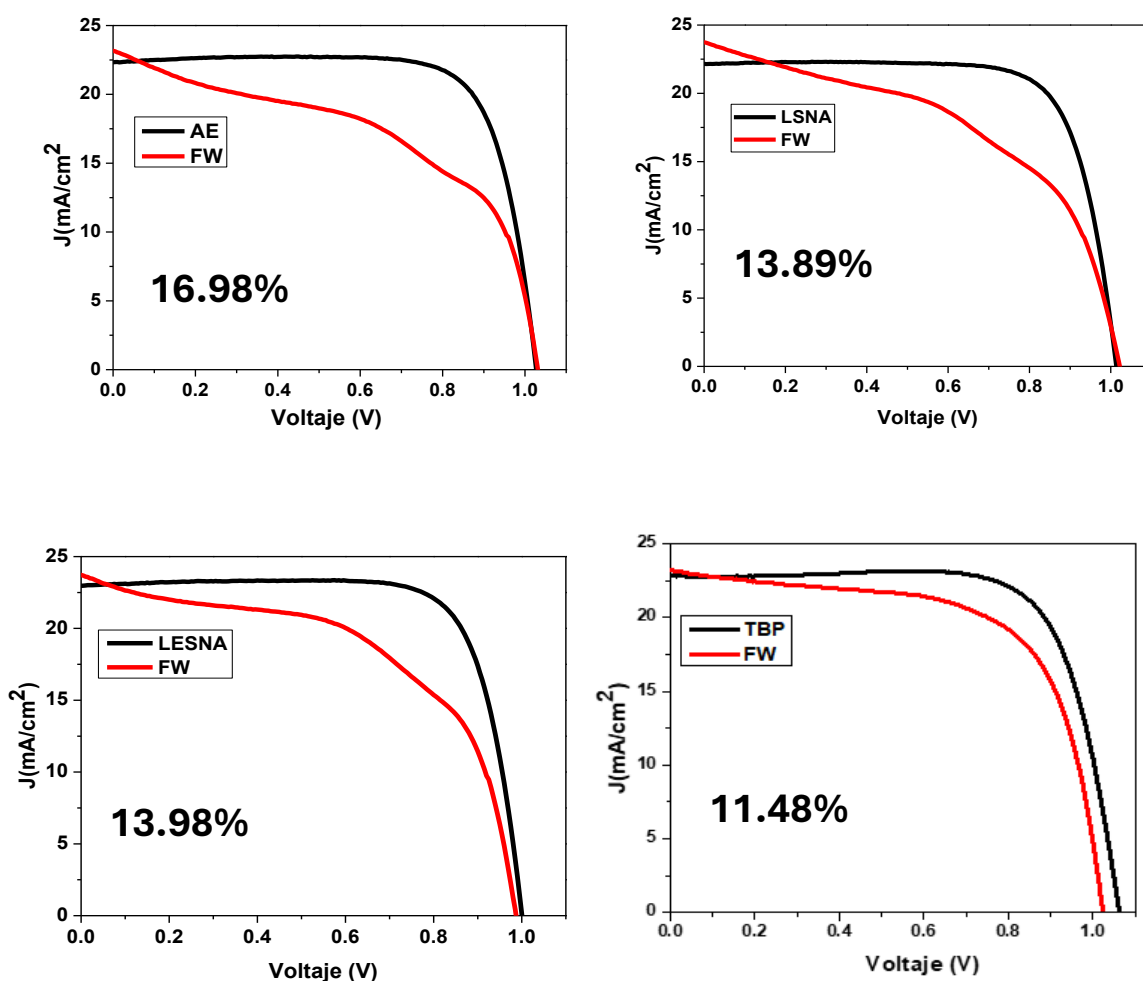


Figura 32. Histéresis de los dispositivos de perovskita sin adición de KI

Con adición del aditivo (KI)

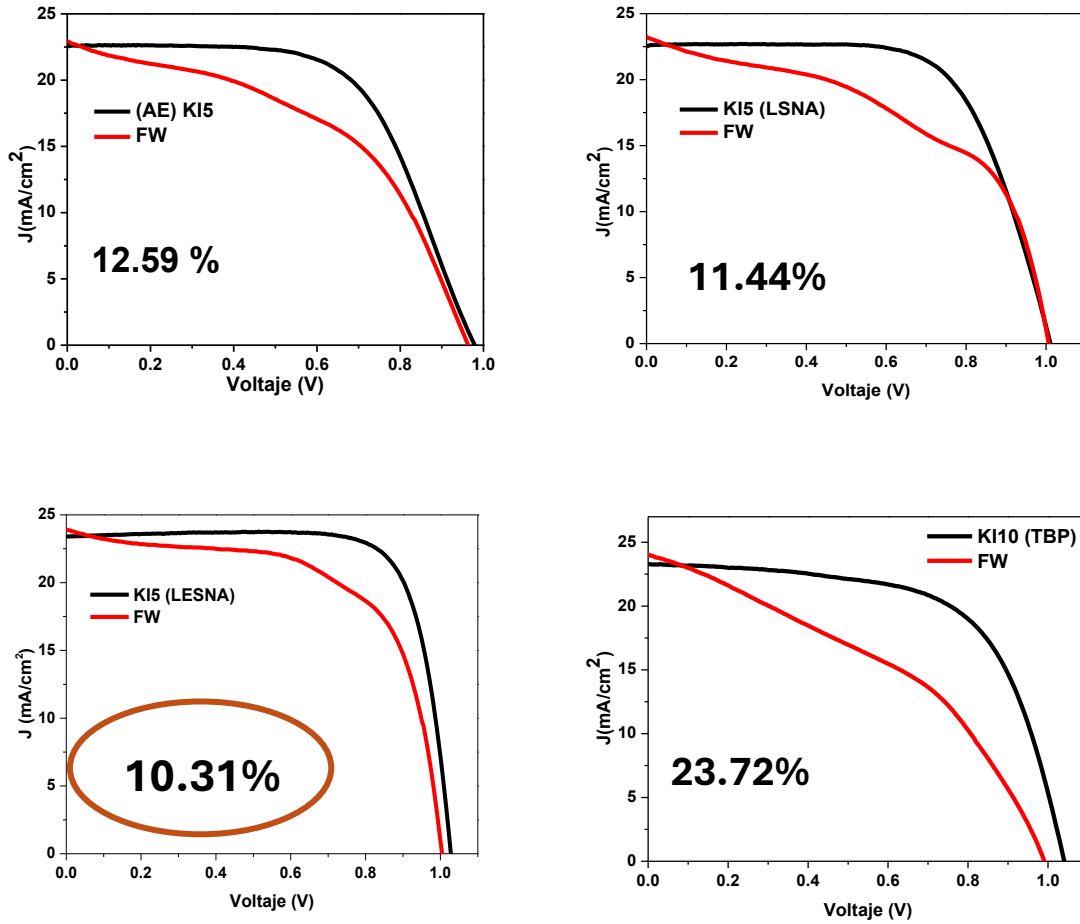


Figura 33. Histéresis de los dispositivos de perovskita con la adición de 5% de KI y 10% de KI para el dispositivo con TBP

Para tener un mejor panorama de los valores obtenidos, en la tabla 6 se muestra el resumen de los parámetros de histéresis de las celdas solares de perovskita obtenidas sin y con la adición de KI:

Celda sin KI	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^{-2})$	FF(%)	$V_{oc}(V)$	PCE(%)	Histéresis
AE	22.75	44.62	1.02	9.8	16.98%
LSNA	23.74	49.63	1.02	11.57	13.89%
LESNA	23.73	47.9	0.98	10.64	13.98%
TBP	22.84	54.10	1.01	12.9	11.48%

Celda con KI	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^{-2})$	FF(%)	$V_{oc}(V)$	PCE(%)	Histéresis
(AE) KI5	22.53	46.66	0.97	10.33	12.59%
(LSNA) KI5	22.79	47	1.01	10.61	11.44%
(LESNA) KI5	23.74	54.73	1	12.90	10.31%
(TBP) KI10	23.09	36.54	1.01	8.43	23.72%

Tabla 6. Resumen de los parámetros de histéresis de las celdas solares de perovskita sin y con la adición de KI

Los resultados obtenidos con la incorporación de una pequeña cantidad de KI en conjunto con la mezcla de anti-disolventes/aditivos en la solución precursora de perovskita puede modificar o cambiar la morfología de las películas de perovskita, mejorando significativamente el rendimiento fotovoltaico de los dispositivos, también se ve una ligera disminución en la histéresis con respecto a las celdas sin adición de KI. Y como único caso de estudio para el dispositivo de (TBP)10KI, se muestra que la adición de KI en un 10% junto con el aditivo (TBP) no nos favorece ni mejora las propiedades del dispositivo, además de que se observa una mayor histéresis en comparación con los resultados del dispositivo de control.

Si consideramos que las películas son procesadas fuera de la caja de guantes y bajo condiciones ambientales. Aún hay un camino estrecho para investigar y mejorar a gran escala este tipo de fenómenos presentes en los dispositivos, comparados con los estudios que se reportan bajo condiciones controladas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Tang, T. Bessho, F. Awai, T. Kinoshita, M.M. Maitani, R. Jono, T.N. Murakami, H. Wang, T. Kubo, S. Uchida, H. Segawa, *Sci. Rep* **2017** 7, 12183. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12436-x>
2. D.Y. Son, S.G. Kim, J.Y. Seo, S.H. Lee, H. Shin, D. Lee, N.-G. Park, J. Am. Chem. Soc. **2018**, 140, 1358–1364. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10430>
3. D.-H. Kang, N.-G. Park, *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1805214. <https://doi.org/10.1002/adma.201805214>
4. Camacho-Cáceres, J., Millán-Franco, M.A., Mejía-Vázquez, M.C. *et al.* Ionic surfactants of different dipole moments as anti-solvent additives for air-processing MAPbI_{3-x}Cl_x perovskite thin films. *J Mater Sci: Mater Electron* **2023**, 34, 2263. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-11670-6>
5. S.-H. Turren-Cruz, M. Saliba, MT Mayer, H. Juárez-Santiesteban, X. Mathew, L. Nienhaus, W. Tress, MP Erodoci, M.-J. Sher, MG Bawendi, M. Grätzel, A. Abate, A. Hagfeldt y J.-P. Correa-Bahena, *Energy Environ. Ciencia*, **2018**, 11, 78-76.
6. S. Colella, E. Mosconi, P. Fedeli, A. Listorti, F. Gazza, F. Orlandi, P. Ferro, T. Besagni, A. Rizzo, G. Calestani, G. Gigli, F. De Angelis and R. Mosca, MAPbI_{3-x}Cl_x Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties, *Chem. Mater.*, **2013**, 25, 4613–4618
7. Li, L.; Chen, Y.H.; Liu, Z.H.; Chen, Q.; Wang, X.D.; Zhou, H.P. The additive coordination effect on hybrids perovskite crystallization and high-performance solar cell. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 9862–9868.
8. S. De Wolf *et al.* Organometallic halide perovskites: sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**.
9. H. Fujiwara *et al.* Optical characteristics and operational principles of hybrid perovskite solar cells" **2018**. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*
10. D. Kim *et al.* Light-and bias-induced structural variations in metal halide perovskites. *Nat. Commun.* **2019**.
11. F. Han *et al.* Cesium iodide interface modification for high efficiency, high stability and low hysteresis perovskite solar cells *Electrochim. Acta* **2017**.
12. K. Kranthiraja *et al.* Efficient and hysteresis-less perovskite and organic solar cells by employing donor-acceptor type π -conjugated polymer *Org. Electron* **2019**.
13. D. Moia, I. Gelmetti, P. Calado, W. Fisher, M. Stringer, O. Game, Y. Hu, P. Docampo, D. Lidzey, E. Palomares, J. Nelson and PRF Barnes, *Energy Environ. Ciencia*, **2019**, 12, 1296-1308.

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS: DIODOS EMISORES DE LUZ

4.1. RESUMEN: LEDs

En esta sección se muestran los resultados obtenidos del estudio de las propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y eléctricas realizadas a las películas y a los dispositivos depositados con puntos cuánticos de perovskita de Bromuro de Metilamonio y plomo (MAPbBr_3) procesadas por el método de re-precipitación asistida por ligandos (por sus siglas en inglés, LARP) para su aplicación en diodos emisores de luz (LED), como se ha mencionado las perovskitas son materiales semiconductores con buenas propiedades ópticas y eléctricas que destacan por su alta eficiencia lumínica, alta pureza de color, una longitud de onda ajustable, por su procesamiento a bajas temperaturas y su excelente movilidad de portadores de carga. En este trabajo de investigación hacemos referencia a la emisión de luz verde que se usó para fabricar un dispositivo (LED) el color característico se le atribuye al anión (Br^-). Los métodos para sintetizar los materiales de puntos cuánticos suelen ser de alto costo por el grado de limpieza del área de trabajo y por el material que se sintetiza, se requiere de altas temperatura, hasta ambientes muy controlados o infraestructura de alto costo para su análisis y desarrollo. Considerando estos factores se propone una metodología de síntesis a temperatura ambiente, con un enfoque de purificación de los PQDs que sea fácil de realizar, altamente reproducible y estables, donde el estudiante pueda retroalimentarse y relacionar de manera didáctica los conceptos-aplicación sobre la fabricación y caracterización de un LED de perovskita.

4.2. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LAS PELÍCULAS DE PUNTOS CUÁNTICOS DE PEROVSKITA

Las propiedades ópticas de las películas de puntos cuánticos de perovskita de MAPbBr_3 son de gran interés en la investigación, sobre todo en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos por su alto rendimiento cuántico de fotoluminiscencia y sus destacadas propiedades antes mencionadas. Conocer cómo los materiales semiconductores interactúan con la luz nos permite optimizar su eficiencia y rendimiento. Tal es el caso de las películas delgadas de puntos cuánticos de perovskita que se utilizó como una capa emisora de luz en el dispositivo LED obtenido en esta investigación, sus propiedades de emisión se le atribuyen al confinamiento cuántico de materiales semiconductores como nanopartículas y directamente en puntos cuánticos (QDs). Su alta eficiencia cuántica externa (EQE) y su tolerancia a defectos las hace candidatas para aplicaciones optoelectrónicas de acuerdo con la literatura^{1,2,3}.

4.2.1. Absorbancia y Transmitancia de las películas – PQDs

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización óptica que se realizó a las películas obtenidas con puntos cuánticos de perovskita mediante espectroscopia de absorción UV-Vis y espectroscopia de emisión fotoluminiscente.

La absorción es la base fundamental del mecanismo de operación de cualquier dispositivo optoelectrónico, mientras que la transmitancia es considerada como un mecanismo de pérdida. La obtención de un LED se basa en el aprovechamiento del espectro solar ultravioleta, que va desde una longitud de onda de 350 nm hasta los 800 nm. En este sentido los LEDs de perovskita tienen esa propiedad óptima para aprovechar al máximo la modulación de su brecha de energía y así emplearlo como una capa de emisión de alto rendimiento. En la figura 33(a) se muestra el espectro de absorción de la película obtenida con puntos cuánticos de perovskita MAPbBr_3 , la absorbancia de la película de PQDs va desde ~500 nm hasta ~550 nm correspondiente al espectro UV-visible, presentando su borde de absorción en 532 nm asociado a una energía del fotón de 2.3 eV los resultados coinciden con lo reportado en la literatura para la perovskita, la imagen insertada muestra una película homogénea, altamente emisiva, cuya característica la hace viable para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos gracias a sus propiedades ópticas^{4,5}. Seguido de la figura 33(b) que muestra la transmitancia respecto a la longitud de

onda de la película de puntos cuánticos de perovskita en un 55 %, siendo una película no muy delgada la cual exhibe una transmitancia alrededor de 521 nm. En el rango de luz ultravioleta cercano no presenta transmisión. Podemos ver que la película es homogénea y sin defectos con una alta emisión fotoluminiscente (PL) en color verde propiedad que se le atribuye a la longitud de onda del haluro Br⁻. Basado en el análisis de los resultados obtenidos, y con el fin de mejorar la calidad de la película se propone purificar el material una vez que se obtengan los cuánticos, con la finalidad de remover las partículas que no reaccionaron durante la síntesis y trabajar con el sobrenadante que respecto al tamaño de partícula y a su brecha de energía están dentro del mismo orden de magnitud que el radio de Bohr.

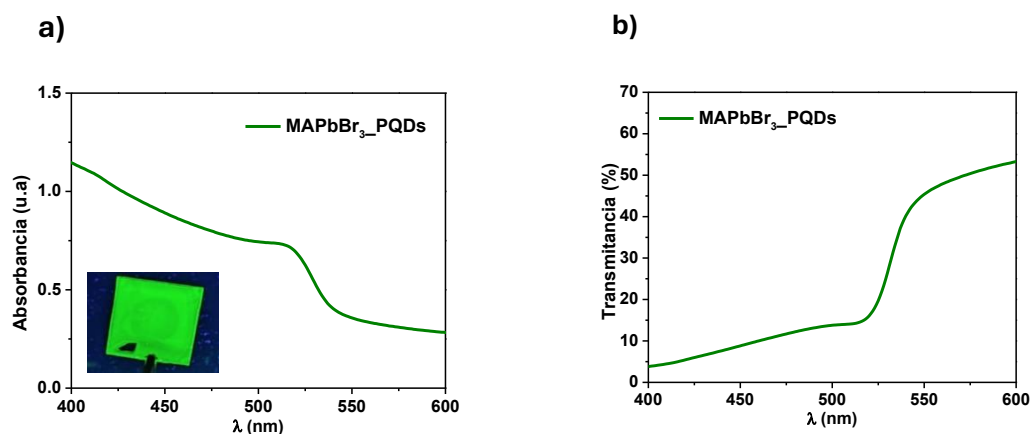


Figura 33 (a). Espectro de absorción (foto de una película de PQDs con emisión en verde) y (b) Transmitancia de puntos cuánticos de perovskita MAPbBr₃

Para comprender mejor el efecto óptico se hace el estudio a las películas de QDs de perovskita MAPbBr₃ sin purificar y purificada, tal como se muestra en la figura 34 con las gráficas de los espectros de absorbancia y de emisión de (PL) respecto a la longitud de onda. Debido a la relación superficie – volumen de los PQDs es que estos pueden presentar defectos superficiales, por lo tanto, si se tiene un alto coeficiente de absorción esto nos permite absorber la mayor cantidad de fotones en el espectro para la conversión de luz. El bromo (Br⁻) tiene una gran tolerancia a los defectos, atribuyéndosele a la baja interacción de enlace – anti-enlace que se da entre las bandas de conducción y de valencia.

4.2.2. Espectro de emisión de fotoluminiscencia y absorbancia

De acuerdo con la literatura la fotoluminiscencia (PL) de la perovskita MAPbBr₃ depende en gran medida del tamaño, es decir, a medida que disminuyen o aumentan las dimensiones del cristal (en un orden de ~2 nm a 12 nm), los efectos de confinamiento cuántico inducen al desplazamiento ya sea el caso del azul y/o al rojo progresivo de la posición del pico de PL respectivamente.^{6,7} Lo que significa

que la luz emitida en el verde se desplaza a longitudes de onda más cortas y a energías más altas. El fenómeno de PL ocurre cuando el tamaño de un material semiconductor (nanocrystal o punto cuántico) está dentro del orden del radio excitónico de Borh, aumentando su brecha de energía, tal como se puede ver en la comparativa de la figura 34 donde se muestran los espectros de las mediciones de absorbancia y fotoluminiscencia respecto a la longitud de onda de PQDs MAPbBr₃.

Al comparar los espectros de emisión y absorción de los QDs de perovskita se puede observar que la línea punteada en color negro representa la absorbancia, la línea en color verde claro representa la fotoluminiscencia de los puntos cuánticos de perovskita (por sus siglas en inglés, PQDs) sin purificar y la línea verde oliva representa la fotoluminiscencia de PQDs purificada. La película de PQDs impurificada presenta bandas de absorción de 485 nm a 550 nm con un pico de emisión máximo en 519 nm, desplazándose ligeramente a una longitud de onda menor, con una energía del fotón de ~2.39 eV. Con respecto a la emisión de PQDs de la película purificada esta presenta un pico máximo de emisión en 525 nm y bordes de absorción entre 500 nm y 550 nm, correspondiente a una emisión monocromática característica fundamental para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, al desplazarse ligeramente a una longitud de onda mayor, se tiene una energía del fotón de ~2.36 eV correspondiente a una perovskita tipo MAPbBr₃ en fase cúbica con una brecha de energía directa, lo que facilita un efecto de absorción y de emisión de luz. El espectro muestra valores de ancho medio de pico PQDs en 23 nm significativamente está en el rango de los valores reportados en la literatura, lo cual nos indica que el tamaño de partícula de los QDS de MAPbBr₃ se distribuyen uniformemente. En comparativa, el corrimiento de PL no solo impacta en el aumento de los niveles de energía, sino que el efecto de confinamiento cuántico, efecto que se atribuye directamente con el tamaño de nanocristales, muy puntualmente los que están dentro del rango del radio de Bohr como ya se ha mencionado. Teniendo como resultado energías de ~2.36 a 2.39 eV valores que se encuentran dentro de los valores reportados para esta perovskita,⁸ a medida que el tamaño de nanocristales basados en bromo (Br) esté por debajo de los 7 nm el efecto de emisión es significativo modificando el efecto de sus propiedades ópticas y electrónicas. Como se esperaba, las características de absorción y emisión se rigen principalmente por la brecha de energía HOMO-LUMO, que determinan la energía de las transiciones electrónicas implicadas. La modificación estructural del cromóforo permite ajustes en la brecha de energía y su longitud de onda aprovechando su desplazamiento en el espectro.

Con base en los resultados y características sobresalientes de la perovskita de MAPbBr₃ es que se pueden aplicar como celdas solares, diodos emisores de luz (LED), fotodetectores y láser.⁹

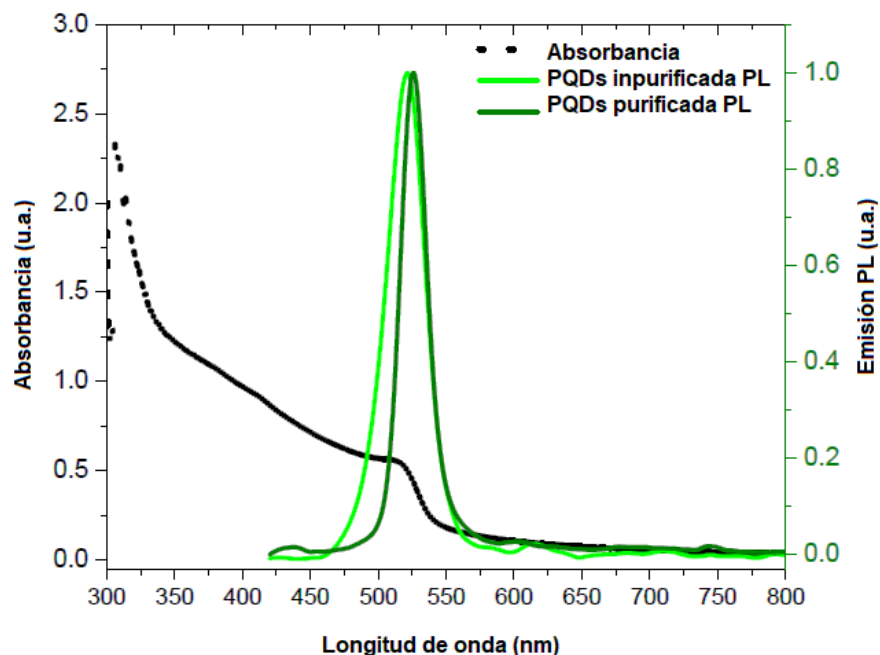


Figura 34. Espectro de absorción respecto a la emisión PL de los PQDs

La tendencia que se observa en los espectros de emisión de PL concuerda con los datos de difracción de rayos X de los cristales de la perovskita MAPbBr_3 tal como se muestra en la siguiente sección.

4.3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES – DRX

En este trabajo de investigación se realizó la caracterización estructural de las películas obtenidas con los puntos cuánticos de perovskita MAPbBr_3 sintetizada bajo condiciones ambientales las películas se depositaron por el método de spin-coating, para el estudio se utilizaron 2 temperaturas de reacción la primera a 25 °C y la segunda a 50 °C, como una estrategia para reducir los defectos superficiales que mejoraren la estructura cristalina y la eficiencia lumínica, se hace el estudio del impacto que tiene la temperatura de reacción como un parámetro fundamental en la formación de nanocristales de perovskita, confirmando con los resultados obtenidos que la nucleación durante el proceso facilita el crecimiento de los PQDs, donde una variación de la temperatura influye directamente sobre la formación, tamaño y morfología de los puntos cuánticos de perovskita tal como se puede observar en el estudio de DRX de las películas de la figura 35 (a y b), de acuerdo con la literatura el tamaño de partícula aumenta a medida que la temperatura sube gradualmente debido a la cinética de cristalización acelerada, lo que puede afectar significativamente sus propiedades ópticas.¹⁰

El crecimiento cristalino de los QDs está controlado por los ligandos de superficie de cadena larga (Ácido oleico y la Oleilamina) empleados estequiométricamente en el proceso de síntesis.

Las perovskitas basadas en Bromo presentan diversas fases cristalinas, que va de la fase cúbica a temperatura ambiente, a dos fases cristalográficas diferentes que se observan a temperaturas inferiores, es decir, a medida que disminuye la temperatura la estructura puede sufrir transiciones pasando de una fase tetragonal a la fase ortorrómbica el impacto repercute directamente en sus propiedades ópticas.¹⁰ En los estudios de la figura 35(a) se muestra el análisis de Difracción de Rayos-X (DRX) de la película depositada con los puntos cuánticos de perovskita a una temperatura de 25 °C, el cual presenta un solo pico principal de menor intensidad en $2\theta = 14.9^\circ$ correspondiente a la familia del plano (100) propio de la perovskita MAPbBr₃ en fase cúbica de acuerdo con la tarjeta de identificación (PDF#01-087-6551). Seguido de la figura 35(b) donde se muestra el patrón de DRX de los PQDs MAPbBr₃ sintetizada a una temperatura de 50 °C, la variación en la intensidad de los picos de la perovskita MAPbBr₃ es muy notoria ya que presenta más de un pico principal en $2\theta = 14.86, 21.06, 29.98, 33.64$ correspondientes a los planos cristalográficos (100), (110), (200) y (210) respectivamente, todos los picos de difracción corresponden a la estructura cúbica de la perovskita MAPbBr₃ en ambos casos el grupo espacial del cristal corresponde al *Pm3m*. La intensidad y el pico de difracción agudo indican puntos cuánticos bien distribuidos y cristalinos correspondientes a una fase de la perovskita cúbica de acuerdo con la tarjeta de identificación (PDF#01-087-6551). Como se puede observar en ambos patrones de difracción no se presentan picos característicos que se asocien a otra fase del material.

Con el análisis de Difracción de rayos-x y la Ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin(\theta)$)¹¹ se calculó la distancia interplanar existente entre los planos atómicos de la perovskita que corresponden a los picos principales que se obtuvieron en la figura 35(a) donde tenemos el plano (100) y su constante de red de 5.93 Å y para la figura 35(b) tenemos los planos (100) con una constante de red de 5.95 Å, el plano (110) con una constante de red de 4.21 Å, el plano (200) constante de red de 2.97 Å y por último el plano (210) con una constante de red de 2.66 Å, obteniendo un arreglo periódico de la estructura cúbica de la perovskita, estos valores son congruentes con los resultados obtenidos con el análisis de TEM el cual se discute en la sección 4.2.1 y se corrobora con lo reportado en la literatura. Con estos resultados confirmamos que los puntos cuánticos de perovskita necesitan de la temperatura para poder cristalizar y formar películas homogéneas con buenas propiedades de emisión.

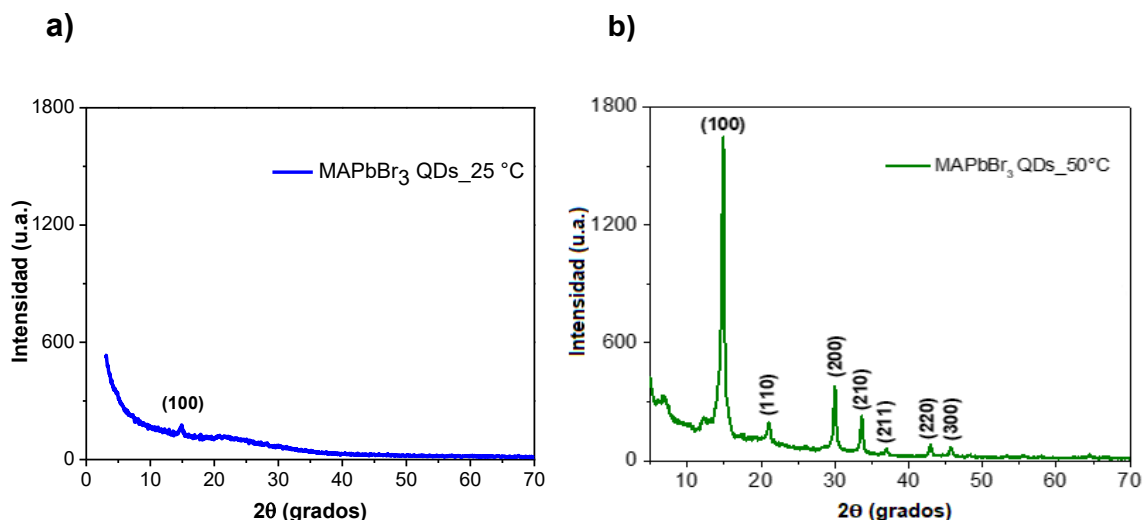


Figura 35. Patrón de difracción de rayos-x de las películas de puntos cuánticos de perovskita MAPbBr₃ a sintetizadas a una temperatura de a) 25 °C y b) 50 °C.

Para investigar a fondo la evolución estructural de los QDs de perovskita se realizaron los estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la muestra obtenida con PQDs una temperatura de 50 °C (fig. 35b). Los resultados se muestran a continuación.

4.4. PROPIEDADES MORFOLÓGICAS -SEM

En esta sección, se muestra una imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido (SEM) de baja resolución de la película de PQDs MAPbBr₃; en la cual se destaca el gran impacto que tiene el proceso de purificación en la obtención del material, para las mediciones de SEM la solución de perovskita no se filtró con el fin de observar la forma de los cristales a gran tamaño, una vez confirmando que había formación de los cubos característicos de la perovskita de MAPbBr₃, procedemos con el análisis de TEM.

Para su estudio preliminar las soluciones precursoras de perovskita se depositaron sobre rejillas de cobre cubiertas con carbón amorfo con el fin de evitar su degradación y poder manipular la muestra, la solución de PQDs fue previamente diluida en una concentración de 0.1 ul : 1 ml, la medición se realizó a una magnificación de 100 nm con un voltaje de aceleración de 5500 Volt, tal como se muestra en la figura 36 donde se pueden observar cubos bien definidos de mayor dimensión que van desde los 50 nm hasta los 100 nm y en algunas partes se pueden ver cubos sobrepuestos esto debido al aglomerado de las partículas, la zona se

distingue por ser más brillantes. Cabe destacar que el estudio de SEM se realizó como un método adicional de primer contacto, debido a que no contábamos con un análisis de TEM de acceso libre que nos permitiera analizar a gran escala los materiales sintetizados al día.

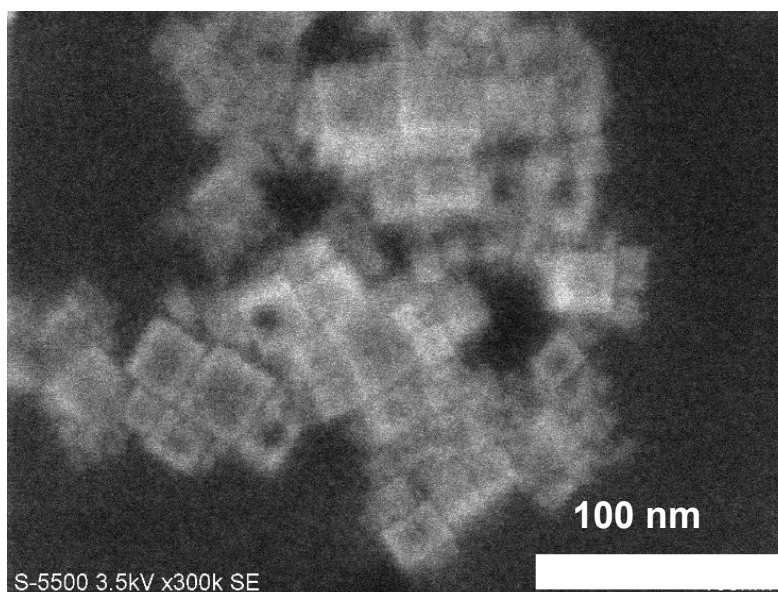


Figura 36. Imagen de SEM de los PQDs de MAPbBr₃ sin filtrar

Para investigar más a fondo el tamaño y morfología de los PQDs, se realizó el análisis de TEM, como se muestra a continuación.

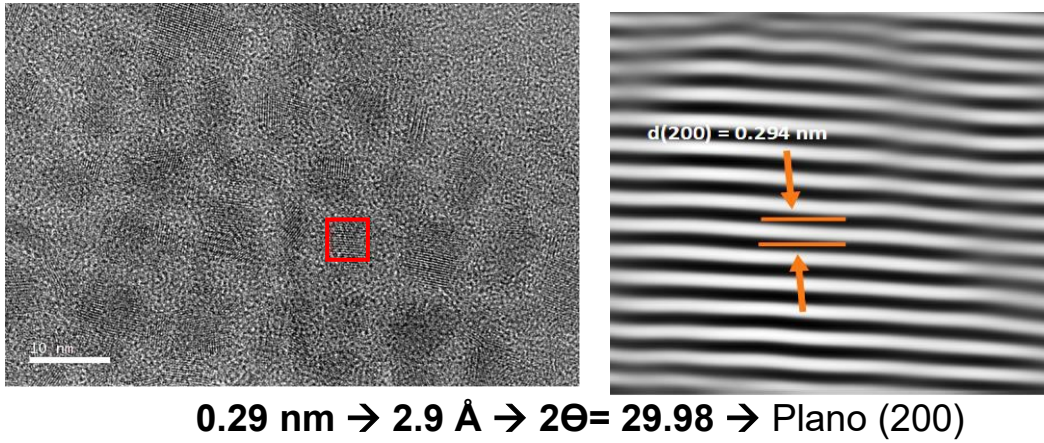
4.4.1. Propiedades morfológicas -TEM

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una de las técnicas de caracterización que se utilizó para analizar el tamaño, la morfología, el estado cristalino y microestructura de los QDs de la perovskita MAPbBr₃. La medición se hizo con el equipo de TEM (JEOL, JEM-2010F), usando un voltaje de aceleración del haz de electrones de 200 kV y una magnificación de 400 K en cada una de las mediciones. La imagen de TEM de los QDs se muestra a una escala de 10 nm. Para llevar a cabo la medición fue necesario preparar las muestras con la solución precursora de PQDs la cual se diluye en una concentración de 0.1 ul : 1 ml con un solvente no polar, se coloca una gota de puntos cuánticos en una rejilla de cobre recubierta de una película de carbón amorfo, con la finalidad de poder tener una imagen clara y con buena definición.^{12,13} Los PQDs se exponen a la radiación el menor tiempo posible ya que conforme aumenta el tiempo de radiación los PQDs

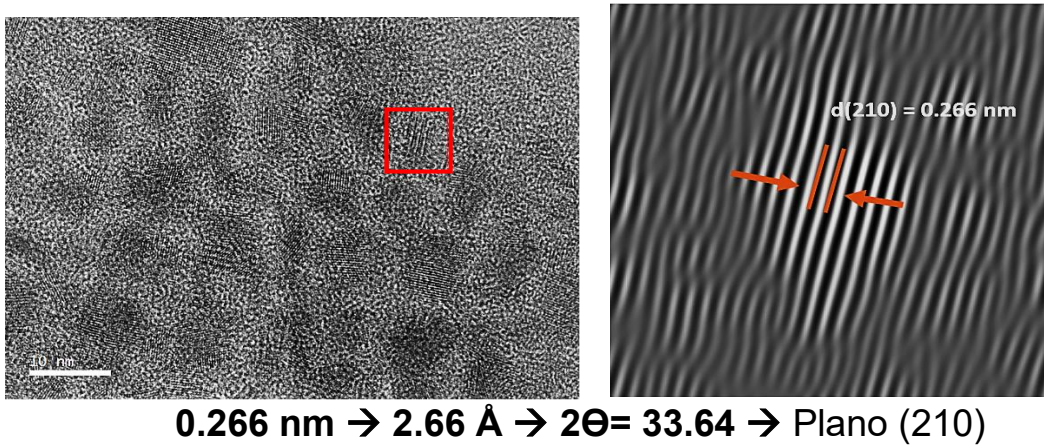
disminuyen lentamente hasta desaparecer por completo induciendo a la destrucción de la muestra generando defectos de radiación.

En la figura 37 (a, b y c) se muestran las imágenes de TEM de los QDs de la perovskita MAPbBr₃ seguido del análisis de la distancia interplanar; para tener un mejor panorama se analizó gran parte de la imagen y se delimitó con un recuadro rojo el área analizada; respecto a su posición en 2θ en el inciso **(a)** se observa la forma de los puntos cuánticos de la perovskita con una distancia interplanar de **2.9 Å**; **(b) 2.66 Å**, y **(c) 2.42 Å**, que corresponden a las familias de los planos cristalinos en **(200)**, **(210)** y **(211)** respectivamente, siendo consistentes con la estructura de la fase cúbica de los PQDs identificada por DRX discutida en la sección 4.3. El tamaño promedio de la nanopartícula está en el orden de ~6 nm a 11 nm, de acuerdo con la caracterización de TEM, las franjas de interferencia claras del plano reticular ilustra el buen orden cristalino y uniforme de los QDs de perovskita MAPbBr₃ correspondiente a los reportes publicados para considerarse como punto cuántico al estar dentro de la restricción del radio del excitón de Bohr que de acuerdo con la literatura el tamaño de los QDs va de 2 nm hasta 10 nm y en algunos casos se puede considerar hasta 12 nm,¹⁴ por otra parte, los nanocristales pueden ir desde los de 12 nm hasta los 50 nm dichas propiedades siguen siendo aptas para su aplicación en dispositivos LEDs. La distribución del tamaño de partícula se llevó a cabo analizando toda el área de la imagen TEM. De acuerdo con la literatura el tamaño de los PQDs en escala nanométrica se relaciona con la coordinación que tienen los átomos de PbBr en la superficie para fabricar películas cristalinas sin defectos superficiales que destaquen por tener una alta emisión de luz. Relacionando las imágenes de TEM de las figuras (a, b y c) en la que se muestran pequeñas “huellas sombreadas en negro” poco alineadas y definidas podría deberse a defectos superficiales de los QDs lo que impacta directamente en el rendimiento del dispositivo PeLED. Tal como se mostrará en la siguiente sección que discute las propiedades eléctricas del dispositivo PeLED.

a)



b)



c)

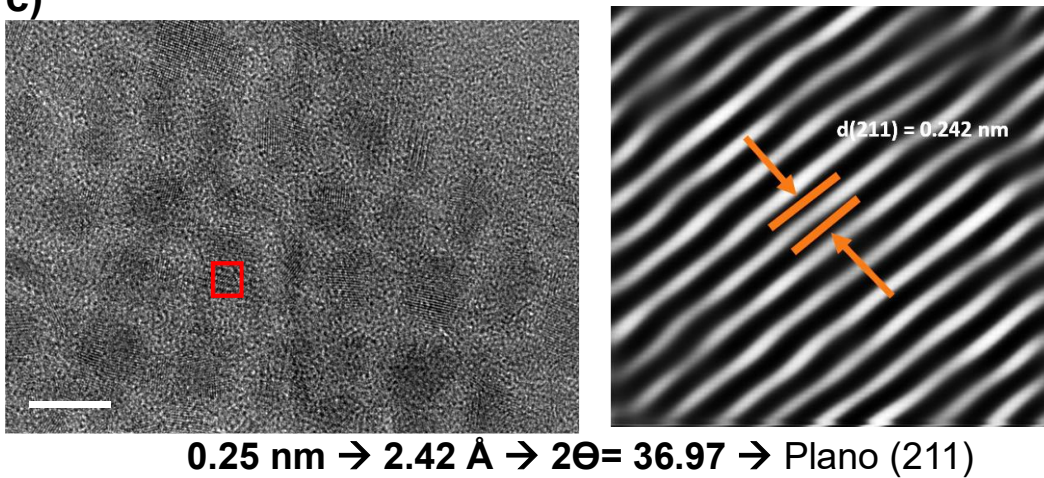


Figura 37. Imágenes de TEM de los QDs de MAPbBr_3 con una magnificación de 10 nm

4.5. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL DIODO EMISOR DE LUZ DE PEROVSKITA

4.5.1. Medición de Corriente-Voltaje-Luminancia (J-V-L)

En esta sección se muestra el resultado de la medición de Corriente-Voltaje-Luminancia (J-V-L) del diodo emisor de luz de perovskita (PeLED) fabricado con los QDs de MAPbBr₃ obtenidos en este trabajo de investigación, las mediciones se realizaron con la ayuda de una fuente de poder (Keithley 2400) el análisis consiste en relacionar el voltaje aplicado (V), la densidad de corriente (J) y la luminancia emitida (L) obteniendo información clave sobre el rendimiento eléctrico y óptico del PeLED, incluyendo su eficiencia, estabilidad y mecanismos físicos subyacentes.

En la figura 38 se muestra el análisis de la curva (J-V) representada con el gráfico en color negro, al aplicar una corriente eléctrica al dispositivo (PeLED) se obtiene como respuesta la emisión de luz. El encendido del LED se dio a 2 V y el voltaje máximo de emisión del dispositivo PeLED fue desde 6 V hasta 9 V, siendo este el voltaje requerido para superar la barrera de potencial entre las interfaces de las capas de transporte de carga y la capa de la perovskita, la densidad de corriente fue de 225 mA/cm^2 como se puede ver en la forma de la curva, la pendiente gradual nos indica una alta resistencia en serie a causa de un mal contacto generando pérdidas resistivas dentro de las capas transportadoras de carga lo cual justifica el bajo rendimiento de nuestro dispositivo, si se desea fabricar PeLEDs con voltajes de encendido más bajos se requiere un tipo de capa transportadora de electrones (ETL) con una alineación de banda apropiada entre el cátodo y la capa de emisión (EML) lo cual seguirá siendo un desafío para obtener dispositivos eficientes¹⁵.

De acuerdo con la literatura los LED fabricados con materiales semiconductores que emiten en una longitud de onda de 450 nm a 550 nm corresponden a una emisión fotoluminiscente verde con un valor de encendido que va desde 5 V hasta 10 V¹⁶, con base en estos reportes se considera que el dispositivo obtenido con los QDs de perovskita MAPbBr₃ se encuentra dentro del rango reportado para este tipo de perovskita. Estudios recientes reportan un gran interés en los semiconductores híbridos especialmente en los relacionados con yoduro de plomo captando la atención para su aplicación en LEDs ya que funcionan de manera eficiente entre 5 V y 10 V y son funcionales a temperatura ambiente^{17,18,19}.

Considerando que el área de contacto es muy pequeño en comparativa con los dispositivos que se encuentran en el mercado.

Seguido del análisis de la curva (J-V) mostrado en la misma figura 38, donde se analiza la curva de luminiscencia – Voltaje (L-V) representada en color rojo, la cual

nos proporciona información de la luminancia en respuesta del voltaje aplicado. Se observa una relación no lineal entre el voltaje aplicado y la luz producida, obteniendo un voltaje de umbral de 3.5 V el cual está por debajo del Voltaje donde no hay emisión, seguido de un aumento rápido de la luminancia a medida que el voltaje se incrementa hasta 9 V el dispositivo comienza a conducir y a emitir luz alcanzando los 1250 cd/m^2 , lo cual tiene relación por el tamaño de nuestro LED el cual como ya se ha mencionado fue de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$. Considerando los valores obtenidos de nuestro dispositivo podemos destacar que su función y aplicación está determinado por sus excelentes propiedades ópticas y eléctricas, sin embargo, aún falta trabajar en mejorar las interfaces de las capas y su estabilidad.

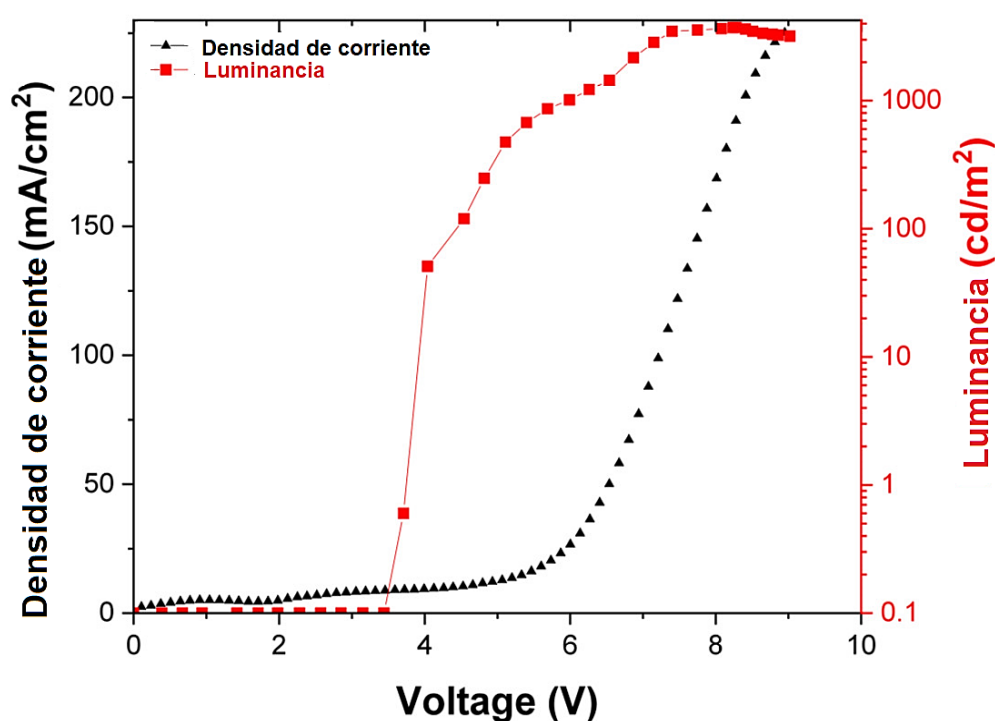


Figura 38. Medición Corriente-Voltaje-Luminancia (J-V-L)

Esta técnica de medición nos proporciona información de los parámetros de luminancia, eficiencia y coordenadas de color mismas que son estudiadas en las siguientes secciones. Es de gran importancia evaluar el rendimiento y la eficiencia de los dispositivos basados en semiconductores del tipo perovskita, estos han alcanzado altas eficiencias y una longitud de onda sintonizable con buenas propiedades de emisión, el control en la composición del material nos permite ajustar la brecha de energía, estas características sobresalientes hacen que las perovskitas en su estado de punto cuántico sea de gran interés para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

4.5.2. Espectro de Electroluminiscencia (EL)

La medición de electroluminiscencia (EL) es un fenómeno óptico y eléctrico por el cual un material emite luz al aplicar una corriente eléctrica, proporcionándonos información de parámetros de coordenadas de color, luminancia y eficiencia. El análisis de EL del dispositivo PeLED es fundamental ya que nos da información sobre el rendimiento y propiedades optoelectrónicas, como, la emisión (EL) respecto a la longitud de onda en función del voltaje aplicado, tal como se puede ver en la figura 39 donde los voltajes de operación obtenidos para el dispositivo PeLED MAPbBr₃ fueron a 5 V, 6 V y 7 V. El dispositivo tiene un pico de emisión estrecho centrado en ~519 nm correspondiente a una electroluminiscencia verde, siendo congruente con la fotoluminiscencia y su brecha de energía para PQDs de MAPbBr₃ reportados en la literatura. Existe una relación entre el tamaño de partícula y su brecha de energía, a medida que el tamaño de partícula disminuye la banda prohibida aumenta, por lo tanto, a mayores energías tenemos longitudes de onda más cortas, lo cual es congruente con los resultados de sus propiedades ópticas y morfológicas.

El fenómeno que se ve con la diferencia entre la EL y el pico de absorción de PL se considera como una propiedad intrínseca propia de la capa emisora de la perovskita, es decir, que puede deberse a varios mecanismos de excitación tal como ocurren en EL y PL, la emisión de EL se origina por una inyección eléctrica, y PL, o por absorción óptica, ya que una diferencia muy alta entre el material emisor y algunos procesos intermoleculares que se dan en la interfaz de estas dos regiones, forma una unión p-n que es la región de emisión de luz LED.

Físicamente, el proceso ocurre al aplicar un voltaje a través del semiconductor, los huecos de la región p y los electrones de la región n se desplazan hacia la unión p-n, donde se recombinan. Por lo tanto, la recombinación de un electrón y un hueco libera un fotón con una energía aproximadamente igual a la de su brecha de energía. Como se puede observar en la figura 39, la respuesta fue mejor a un voltaje aplicado de 7 V respecto a 5 y 6 V, con un ancho medio de pico de 23 nm, que de acuerdo con la literatura está dentro de los valores reportados.

Así mismo, la eficiencia y la estabilidad de EL del dispositivo PeLED disminuyen al aumentar el espesor de la película de perovskita, ya que la degradación de la EL es más rápida en dispositivos con una capa de perovskita más gruesa, lo que respalda el mecanismo de generación/acumulación de calor. La intensidad de emisión por si sola no nos garantiza un buen LED, ya que para tener un rendimiento máximo se debe tener una baja corriente de inyección de portadores como una alta eficiencia radiativa.

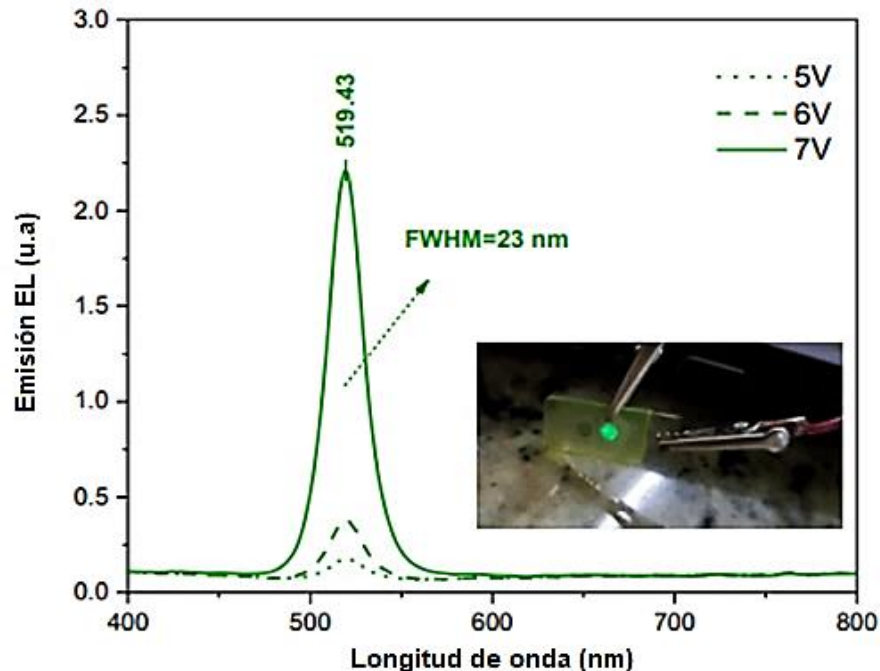


Figura 39. Electroluminiscencia (EL) del dispositivo LEDs de perovskita

4.5.3. Coordenadas de color (CIE)

Las coordenadas de color nos permiten caracterizar con precisión el color en el que emite el LED de perovskita, el estudio parte del análisis del espectro de emisión de PL de la figura 34 mencionada anteriormente. El espectro de emisión se representa como un diagrama de cromaticidad que nos ayuda a describir la calidad de color de una emisión independiente de su luminancia.

Los QDs de perovskita MAPbBr_3 emiten en una longitud de onda de 519 a 525 nm, sin embargo, los materiales luminiscentes verdes brillantes reportados por la literatura emiten alrededor de 525 a 535 nm en ese rango se lograr obtener una amplia gama de colores requerida por el estándar REC.2020.

El sistema Keithley 2400 se complementa con un láser y un software que nos permite hacer la medición de PL y generar un diagrama de cromaticidad CIE 1931 a partir del espectro de emisión del material, en la figura 40 se muestra las coordenadas de emisión obtenidas de nuestro dispositivo PeLED de MAPbBr_3 (CIE_x 0.19, CIE_y 0.60) a una longitud de onda de 519 nm. Si consideramos que dentro de los estándares de color CIE reportados en un estudio reportado en el año 2020 para los colores primarios y puntualmente las coordenadas para el color verde a una longitud de onda de 532 nm se reportan las coordenadas de emisión (CIE_x 0.170, CIE_y 0.797). Basándonos en estos resultados podemos decir que estamos dentro

del rango o estándar que busca potencializar las diversas combinaciones de color detectables para el ojo humano aprovechando todo el espectro electromagnético UV-visible.²⁰

El diagrama de CIE 1931 se muestra a continuación:

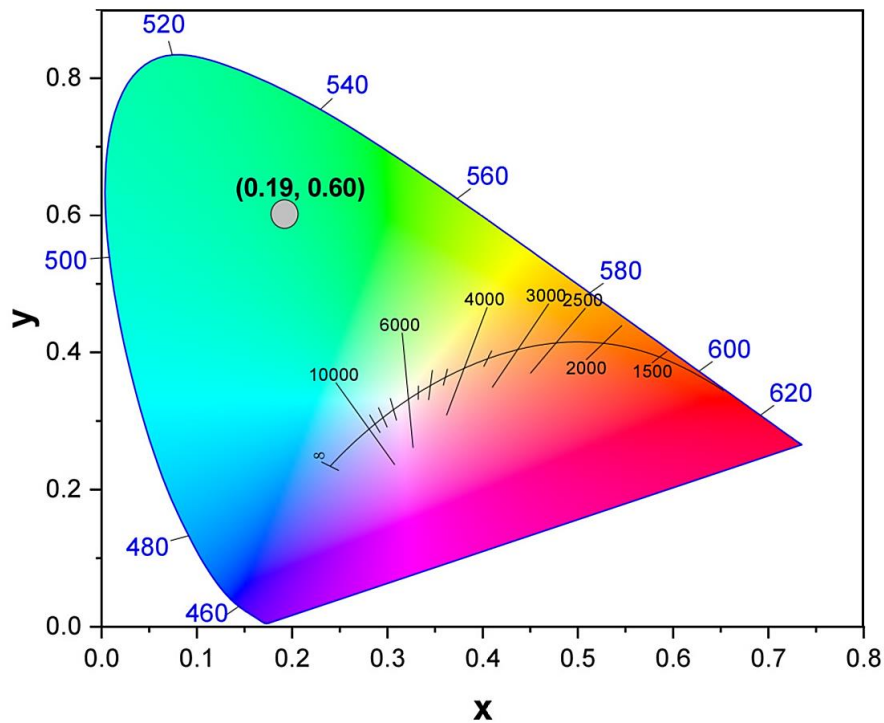


Figura 40. Mapa de las coordenadas CIE 1931 para un PeLED de emisión verde

El estudio de los PeLED se basa en una luz nomocromática y se requiere de una alta pureza de color el cual está directamente relacionada con su aplicación final.

5. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, podemos concluir que la incorporación de 0% 5% y 10% de yoduro de potasio (KI) como aditivo en la solución precursora de perovskita $\text{MAPbI}_{3-1}\text{Cl}_x$, interacciona de manera diferente respecto al aditivo/antisolvente (AE, LSNA, LESNA, TBP), sus propiedades se estudiaron mediante las caracterizaciones estructurales, morfológicas y eléctricas.

Uno de los aspectos a considerar es que a partir del análisis de rayos x de las películas de perovskita tipo $\text{MAPbI}_{3-1}\text{Cl}_x$, determinamos la formación de la fase cúbica fotoactiva en las 8 muestras analizadas, característica principal que la hace candidata para emplearse como material absorbedor en celdas solares.

En nuestro caso, las películas delgadas de perovskita $\text{MAPbI}_{3-1}\text{Cl}_x$ se obtuvieron fuera de una caja de guantes, bajo condiciones ambientales por el método de spin-coating. Sin embargo, trabajar sobre su estabilidad ha sido un reto constante. En este contexto, se evaluó el efecto de los anti-disolventes/aditivos en combinación con una pequeña incorporación de yoduro de potasio (KI) usada como aditivo en la solución precursora de perovskita, constatando que tienen un impacto diferente en las propiedades ópticas y eléctricas del material, la evolución se observó con la incorporación de KI en conjunto con los anti-disolventes/aditivos como una estrategia efectiva para reducir defectos superficiales con tamaños de grano más grandes y homogéneos como se reportó en las mediciones de SEM, así mismo se ve una disminución de la histéresis presente en todas las celdas solares de perovskita al mejorar la calidad de la película y al promover una mejor cristalinidad de acuerdo con los resultados de la caracterización cristalográfica, se obtuvieron valores del tamaño de grano de 77 nm hasta 178 nm para películas sin KI y de 144 nm hasta 570 nm para las películas con KI destacando el potencial de la muestra con (LESNA)KI5 la cual registro el valor más alto. Respecto a las características ópticas se pudo observar una mejora en las películas con la adición de KI respecto a las películas sin KI lo cual es congruente ya que se relaciona respecto a la calidad de la película y el espesor, además de un rendimiento cuántico mayor en el dispositivo (LESNA)KI5, la mejora se atribuye a la disminución de los centros de recombinación no radiativa dentro del material. Se fabricaron celdas solares de perovskita sin y con la adición de KI, tipo N-I-P mesoporosa empleando como material absorbente la perovskita $\text{MAPbI}_{3-1}\text{Cl}_x$. Mediante mediciones J-V se determinaron los parámetros eléctricos de las celdas solares, la incorporación de un 5% de KI en la perovskita para LSNA y LESNA mejoraron la cristalinidad de las películas y a su vez le da una mayor estabilidad y eficiencia al dispositivo. La mejor celda fue (LESNA)KI5 con una eficiencia de 18.75 % y una histéresis de 10.31 % mostrando eficiencias notables gracias a su estructura cristalina. Los parámetros fotovoltaicos V_{oc} y J_{sc} mostraron valores promedio más altos en los dispositivos con

(LESNA)KI5, estos parámetros se relacionan con la recombinación dentro de la celda solar, por lo tanto, hubo menor recombinación no radiativa.

Así mismo, los diodos emisores de luz basados en perovskita (PeLED) han demostrado un potencial en su caracterización óptica, su fácil procesamiento se explica en la guía de síntesis obtenida en este trabajo de investigación, donde se muestra una ruta simple para sintetizar puntos cuánticos de perovskita (PQDs) empleando ligandos de superficie de cadena larga por el método de re-precipitación asistida por ligandos (LARP), obteniendo películas de puntos cuánticos de perovskita con buenas propiedades ópticas y eléctricas reproducibles.

En la síntesis de puntos cuánticos de perovskita MAPbBr₃, las películas depositadas con PQDs se analizaron mediante las caracterizaciones ópticas, estructurales, morfológicas y eléctricas. Uno de los aspectos a considerar en la formación de PQDs es la absorción que en materiales que emiten en una longitud de onda del verde como es el caso de la perovskita MAPbBr₃ la cual tienen bordes de absorción entre 500 nm a 550 nm y un pico de luminiscencia a 525 nm. Para determinar la influencia de la temperatura sobre la formación de los QDs encontramos que la nucleación durante el proceso de síntesis facilita el crecimiento de los QDs y que una variación en la temperatura influye directamente sobre la formación, tamaño y morfología tal como se puede observar en DRX y SEM, así mismo se determinó la estructura en fase cubica obtenida a 50°C de acuerdo con la tarjeta de identificación (PDF#01-087-6551). La distancia interplanar corresponde a los 3 picos principales obtenidos por difracción de rayos-x obteniendo un arreglo periódico de la estructura cubica de perovskita dichos resultados son congruentes con el análisis de TEM. Donde los ligandos de superficie juegan un papel importante en el crecimiento cristalino. El tamaño promedio de la nanopartícula obtenida por el método LARP está en el orden de 6 nm a 11 nm, cumpliendo con la restricción del radio de Borh para ser considerados QDs.

Es importante conocer que una variación en el proceso de síntesis, en la estequiometría o parámetros de obtención pueden modificar las propiedades optoelectrónicas de las películas formadas con los puntos cuánticos de la perovskita, de acuerdo con los resultados ópticos y morfológicos del material. Tal como se pudo ver con los resultados J-V-L.

Las películas que se obtuvieron con los puntos cuánticos de perovskita MAPbBr₃ fueron sintetizadas bajo condiciones ambientales, manteniendo sus condiciones de emisión de acuerdo con las mediciones de PL, lo cual las hace prometedoras para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos como capa emisora de luz. Con las películas obtenidas en este trabajo se fabricó y se caracterizó en un dispositivo PeLED de 2.5 cm² x 2.5 cm² el cual opero con una densidad de corriente de 225 mA/cm² y una luminancia de 1250 cd/m² este valor es relativamente bajo comparado con los LED comerciales que operan por encima de los 10000 cd/m².

Esta investigación es la pauta para la obtención y fabricación de dispositivos PeLED donde las mejoras a futuro tendrán un impacto significativo en el estudio de las interfaces de las capas consecuentes, considerando optimizar el depósito de contactos y su estabilidad en ambientes con mayor porcentaje de humedad, lo que impactará directamente en la mejora del rendimiento del dispositivo. Aún sigue siendo un reto obtener materiales fotoluminiscentes con excelentes propiedades de emisión que funcionen de manera eficiente entre 5 V y 10 V a temperatura ambiente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. Hao, Y. Bai, S. Zeiske, L. Ren, J. Liu, Y. Yuan, N. Zarrabi, N. Cheng, M. Ghasemi, P. Chen Ligand-assisted cation-exchange engineering for high-efficiency colloidal $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ quantum dot solar cells with reduced phase segregation. *Nat. Energy*, **2020**;5 (1), pp. 79-88
2. L. Hu, Q. Zhao, S. Huang, J. Zheng, X. Guan, R. Patterson, J. Kim, L. Shi, C.-H. Lin, Q. Lei, D. Chu, W. Tao, S. Cheong, R.D. Tilley, A.W.Y. Ho-Baillie, J.M. Luther, J. Yuan, T. Wu. Flexible and efficient perovskite quantum dot solar cells via hybrid interfacial architecture. *Nat. Commun.*, **2021**;12 (1), p. 466
3. C.H.A. Li, Z. Zhou, P. Vashishtha, J.E. Halpert. The future is blue (LEDs): why chemistry is the key to perovskite displays. *Chem. Mater.*, **2019**;31 (16), pp. 6003-6032
4. Vybornyi O, Takunin S, Kovalenko MV. Polar-solvent-free colloidal synthesis of highly luminescent alkylammonium lead halide perovskite nanocrystals. *Nanoscale*. **2016**;8:6278-6283
5. Tyagi P, Arverson SM, Tisdale WA. Colloidal organohalide perovskite nanoplatelets exhibiting quantum confinement. *Journal of Physical Chemistry Letters*. **2015**;6:1911-1916
6. J. S. Du, D. Shin, T. K. Stanev, C. Musumeci, Z. Xie, Z. Huang, M. Lai, L. Sun, W. Zhou, N. P. Stern, V. P. Dravid, C. A. Mirkin, *Sci. Adv.* **2020**, 6, abc4959.
7. T. Cai, D. Shin, J. Li, D. D. Xu, J. Pietryga, Y. Zhang, C. A. Mirkin, *Sci. Adv.* **2025**, 11, ads4453.
8. C. Zhang, D.B. Kuang, W.Q. Wu. A review of diverse halide perovskite morphologies for efficient optoelectronic applications. *Small Methods*, **2020**, 4 (2). Article 1900662
9. M.J. Islam, et al. Threshold bandgap of lead halide hybrid perovskites for making stable single crystal by NIR laser trapping. *J. Mol. Struct.*, **2024**. 1301, Article 137322
10. L. Protesescu, S. Yakunin, M.I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C.H. Hendon, R.X. Yang, A. Walsh, M.V. Kovalenko Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano Lett.*, **2015**; 15 (6), pp. 3692-3696
11. A. González, 1.5 X-Ray Crystallography: Data Collection Strategies and Resources, Editor(s): Edward H. Egelman, Comprehensive Biophysics, Elsevier, **2012**, Pages 64-91, ISBN 9780080957180, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374920-8.00106-5>.
12. Kuimalee, S.; Chairuangsi, T.; Pearce, J.T.; Edmonds, D.V.; Brown, A.P.; Brydson, R.M. Quantitative analysis of a complex metal carbide formed during furnace cooling of cast duplex stainless steel using EELS and EDS in the TEM. *Micron* **2010**, 41, 423–429.
13. Zhang, S.; Liu, C.; Wang, H.; Wang, H.; Sun, J.; Zhang, Y.; Han, X.; Cao, Y.; Liu, S.; Sun, J. A Covalent P–C Bond Stabilizes Red Phosphorus in an Engineered Carbon Host for High-Performance Lithium-Ion Battery Anodes. *ACS Nano* **2021**, 15, 3365–3375.
14. Ekimov, A.I. Quantum Size Effect in Three-Dimensional Microscopic Semiconductor Crystals. *JETP Lett.*, **1981**, 34, 345-349.
15. Kunping Guo, Chunchen Wan, Zhe Tang, Xingxing Chou, Rongjuan Huang, Zhenyu Tang, Chunyang Chen, Tao Xue, Ruirui Qiu, Jing Yang, Fanghui Zhang, Enhanced performance of all solution-processed perovskite light-emitting diodes using phenylpropylammonium bromide-additive assistant strategy, *Journal of Luminescence*, **2023**. Volume 258, 119827, ISSN 0022-2313
16. Vassilakopoulou A, Papadatos D, Koutselas I. Room temperature light emitting diode based on 2D hybrid organic-inorganic low dimensional perovskite semiconductor. *Appl Mater Today*. **2016**;5:128–33.
17. Zhou Y, et al. Recent advances in black phosphorus-based photonics, electronics, sensors and energy devices. *Mater Horiz.* **2017**;4(6):997–1019.
18. Zhou YH, Zhang ZB, Xu P, Zhang H, Wang B. UV-visible photodetector based on I-type heterostructure of ZnO-QDs/monolayer MoS₂. *Nanoscale Res Lett.* **2019**;14(1):1–10.
19. Xing C, et al. Engineering lateral heterojunction of selenium-coated tellurium nanomaterials toward highly efficient solar desalination. *Adv Sci.* **2019**;6(19):1900531.
20. ITU. Recommendation ITU-R BT.2020-2: Parameter values for ultra-high definition television systems for production and international programme exchange. Recommendation ITU-R BT.2020, **2015**.