

**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO**  
**DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS**  
**CAMPUS GUANAJUATO**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CON  
ESTRUCTURA DE PEROVSKITA DE  
CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub> y CsPbBr<sub>3</sub> Y SU APLICACIÓN EN  
DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS**

TESIS

Que para obtener el título de  
**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

Presenta:

**MIQ. Fabián David Pino Bautista**

Director:

Dr. Alejandro Alatorre-Ordaz<sup>†</sup>

Codirectores:

Dra. Tzarara López Luke

Dr. Luis Armando García

Guanajuato, Gto.

2023

**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO**  
**DEPARTAMENTO DE QUIMICA**  
**DIVISION DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS**

El que suscribe hace constar que el trabajo de investigación que se reporta en ésta tesis titulada ***Síntesis y Caracterización de Materiales con Estructura de Perovskita de  $CH_3NH_3PbI_3$ ,  $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$  y  $CsPbBr_3$  y su Aplicación en Dispositivos Optoelectrónicos***, para obtener el título de Doctor en Ciencias Químicas, ha sido realizado bajo la supervisión del Dr. Martín Alejandro Alatorre Ordaz del Departamento de Química (DCNE) de la Universidad de Guanajuato, de la Dra. Tzarara López Luke de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y del Dr. Luis Armando García de la Rosa del Instituto Tecnológico Superior de Guanajuato. Dicho trabajo es original y es la primera vez que se presenta con el objeto de obtener un grado académico.



**Dr. José Oscar Carlos Jiménez Halla**

En calidad de apoyo académico designado para su obtención de grado por fallecimiento del Dr. Alejandro Alatorre (Q.E.D.)



# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción general.....	1
1.2. Objetivo general .....	3
1.3. Objetivos específicos .....	3
1.4. Hipótesis .....	4
1.5. Justificación.....	5
<b>CAPÍTULO II FUNDAMENTOS TEORICOS.....</b>	<b>7</b>
2.1. Nanotecnología .....	7
2.2. Teoría del cristal .....	7
2.3. Cristalografía .....	8
2.4. Estados de energía.....	9
2.5. Teoría de bandas .....	13
2.6. Clasificación de los materiales.....	15
2.7. Materiales semiconductores .....	16
2.8. El par electrón - hueco .....	18
2.9. Confinamiento cuántico.....	19
2.10. Semiconductores: Puntos cuánticos .....	20
2.11. Materiales con estructura tipo perovskita .....	21
2.12. Métodos de síntesis de los materiales tipo perovskita .....	24
2.13. Método de síntesis de lavado antisolvente .....	26
2.14. Método de síntesis inyección en caliente – HI (hot injection).....	27
2.15. Métodos de síntesis basados en emulsiones.....	28
2.16. Método de síntesis por ultrasonido - US .....	35
2.17. Rol del ácido oleico.....	38
2.18. Rol de la oleilamina .....	39
2.19. Aplicaciones de los materiales de perovskita .....	40
2.20. Energía solar.....	41
2.21. Parámetros eléctricos de una celda fotovoltaica .....	43
2.22. Parámetros eléctricos de un diodo emisor de luz – LED .....	44

<b>CAPÍTULO III</b>	<b>MATERIALES</b> .....	<b>46</b>
3.1.	Metilamonio de yoduro de plomo, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ( $\text{MAPbI}_3$ ) .....	46
3.2.	Material coloidal con estructura cristalina tipo perovskita de doble catión $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ 47	
3.3.	Puntos cuánticos de $\text{CsPbBr}_3$ .....	48
<b>CAPÍTULO IV</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>50</b>
4.1.	Metilamonio de yoduro de plomo - $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ( $\text{MAPbI}_3$ ) .....	50
a.	Reactivos y materiales .....	50
b.	Metodología de síntesis del material perovskita de $\text{MAPbI}_3$ .....	50
c.	Caracterización morfológica y estructural de la película $\text{MAPbI}_3$ .....	51
d.	Aplicación a un celda fotovoltaica de estructura ITO/PEDOT:PSS/ $\text{MAPbI}_3$ /PCBM/Ag. 51	
4.2.	Perovskita de doble catión a base de $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ .....	52
a.	Reactivos y materiales. ....	52
b.	Síntesis de puntos cuánticos de yoduro de cesio plomo $\text{CsPbI}_3$ .....	53
c.	Síntesis de puntos cuánticos de yoduro de formamidinium y plomo $\text{FAPbI}_3$ .....	55
d.	Purificación de los puntos cuánticos de $\text{CsPbI}_3$ y $\text{FAPbI}_3$ .....	57
e.	Intercambio de cationes .....	58
f.	Aplicación de los puntos cuánticos de doble catión de $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ a una celda solar multicapa de puntos cuánticos.....	58
4.3.	Puntos cuánticos de $\text{CsPbBr}_3$ .....	59
a.	Reactivos y materiales .....	59
b.	Síntesis de los puntos cuánticos de bromuro de cesio plomo ( $\text{CsPbBr}_3$ ) por medio de la técnica de ultrasonido.....	60
c.	Purificación de los puntos cuánticos de $\text{CsPbBr}_3$ .....	61
d.	Aplicación de los puntos cuánticos de $\text{CsPbBr}_3$ a diodos emisores de luz (LED) .....	61
e.	Caracterización de los puntos cuánticos de $\text{CsPbBr}_3$ sintetizados por medio de la técnica de ultrasonido .....	62
f.	Caracterización de los diodos emisores de luz (LEDs).....	62
<b>CAPÍTULO V</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>63</b>
5.1.	Metilamonio de yoduro de plomo - $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ( $\text{MAPbI}_3$ ) .....	63

5.2.	Perovskita de doble catión a base de $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$ .....	66
5.3.	QDs $CsPbBr_3$ .....	79
<b>CAPÍTULO VI CONCLUSIONES.....</b>		<b>85</b>
<b>CAPÍTULO VII Trabajo adicional y perspectivas futuras .....</b>		<b>87</b>
<b>Bibliografía .....</b>		<b>91</b>
<b>ANEXO 1.</b>	<b>Artículo.....</b>	<b>103</b>
<b>ANEXO 2.</b>	<b>Distribución de tamaños de los puntos cuánticos de <math>CsPbI_3</math>.....</b>	<b>111</b>
<b>ANEXO 3.</b>	<b>Distribución de tamaño de los puntos cuánticos <math>FAPbI_3</math>.....</b>	<b>112</b>
<b>ANEXO 4.</b>	<b>Distribución de tamaños para los puntos cuánticos de <math>Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3</math>.....</b>	<b>113</b>
<b>ANEXO 5.</b>	<b>Distribución de tamaños de los puntos cuánticos de <math>CsPbBr_3</math>.....</b>	<b>114</b>
<b>ANEXO 6.</b>	<b>Estadísticas de los valores respuesta de la celda solar de estructura ITO/ <math>SnO_2</math>/ QDs de <math>Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3</math>/ Spiro-OMETAD/Au. ....</b>	<b>115</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b>	<b><i>Celdas unitarias convencionales</i></b> .....	<b>8</b>
<b>Figura 2.2.</b>	<b><i>Representación de la banda de conducción y banda de valencia en materiales conductores, semiconductores y aislantes.</i></b> .....	<b>15</b>
<b>Figura 2.3.</b>	<b><i>Materiales semiconductores tipo p y tipo n.</i></b> .....	<b>17</b>
<b>Figura 2.4.</b>	<b><i>Representación del par electrón-hueco.</i></b> .....	<b>19</b>
<b>Figura 2.5.</b>	<b><i>Nanoestructuras de acuerdo con el fenómeno de confinamiento cuántico.</i></b> <b>20</b>	
<b>Figura 2.6.</b>	<b><i>QDs de diferentes tamaño de partícula.</i></b> .....	<b>21</b>
<b>Figura 2.7.</b>	<b><i>Estructura de perovskita cúbica <math>ABX_3</math>.</i></b> .....	<b>22</b>
<b>Figura 2.8.</b>	<b><i>Estructura cristalina de perovskita <math>ABX_3</math>.</i></b> .....	<b>23</b>
<b>Figura 2.9.</b>	<b><i>Esquema del método de síntesis de lavado antisolvente.</i></b> .....	<b>26</b>
<b>Figura 2.10.</b>	<b><i>Método de síntesis de inyección caliente (hot injection).</i></b> .....	<b>27</b>
<b>Figura 2.11.</b>	<b><i>a) Configuración de menor energía de dos líquidos inmiscibles, b) emulsión homogénea.</i></b> .....	<b>29</b>
<b>Figura 2.12.</b>	<b><i>Surfactantes con una parte hidrofílica y una parte hidrofóbica.</i></b> .....	<b>31</b>
<b>Figura 2.13.</b>	<b><i>(A) Micela y (B) Micela inversa</i></b> .....	<b>33</b>
<b>Figura 2.14.</b>	<b><i>Fuerzas de corte actuando sobre un cuerpo (a), fuerzas de corte separando un cuerpo (b).</i></b> 34	
<b>Figura 2.15.</b>	<b><i>Representación del movimiento de una onda.</i></b> .....	<b>36</b>
<b>Figura 2.16.</b>	<b><i>Proceso de cavitación: Formación, crecimiento e implosión.</i></b> .....	<b>37</b>
<b>Figura 2.17.</b>	<b><i>Ácido oleico.</i></b> .....	<b>38</b>
<b>Figura 2.18.</b>	<b><i>Oleilamina.</i></b> .....	<b>39</b>
<b>Figura 2.19.</b>	<b><i>Aplicaciones de los materiales tipo perovskita.</i></b> .....	<b>40</b>
<b>Figura 2.20.</b>	<b><i>Récord de las mejores eficiencias reportadas para celdas solares.</i></b> .....	<b>42</b>
<b>Figura 2.21.</b>	<b><i>Curva J vs V.</i></b> .....	<b>43</b>
<b>Figura 4.1.</b>	<b><i>Esquema de síntesis y ensamble de la celda solar con estructura ITO/PEDOT:PSS/MAPbI<sub>3</sub>/PCBM/Ag.</i></b> .....	<b>51</b>
<b>Figura 4.2.</b>	<b><i>Esquema de preparación del oleato de cesio.</i></b> .....	<b>54</b>

<b>Figura 4.3.</b>	<b>Esquema de la formación de los puntos cuánticos de CsPbI<sub>3</sub> por el método de inyección caliente.....</b>	<b>55</b>
<b>Figura 4.4.</b>	<b>Esquema de preparación del oleato de formamidinium.....</b>	<b>56</b>
<b>Figura 4.5.</b>	<b>Esquema de la síntesis de puntos cuánticos de FAPbI<sub>3</sub> por el método de inyección caliente. ....</b>	<b>57</b>
<b>Figura 4.6.</b>	<b>Esquema del proceso de síntesis de los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub> por medio de la técnica de ultrasonido.....</b>	<b>60</b>
<b>Figura 5.1.</b>	<b>Difracción de rayos X para la perovskita MAPbI<sub>3</sub>.....</b>	<b>63</b>
<b>Figura 5.2.</b>	<b>Microscopía de barrido electrónico para la perovskita MAPbI<sub>3</sub>.....</b>	<b>64</b>
<b>Figura 5.3.</b>	<b>Caracterización (IPCE) Fotones incidentes a corriente eléctrica de la celda ITO/PEDOT: PSS/MAPbI<sub>3</sub>/PCBM/Ag.....</b>	<b>65</b>
<b>Figura 5.4.</b>	<b>Micrografía MET para los puntos cuánticos CsPbI<sub>3</sub>. ....</b>	<b>67</b>
<b>Figura 5.5.</b>	<b>Espectro de absorción UV-visible para puntos cuánticos de CsPbI<sub>3</sub>.....</b>	<b>68</b>
<b>Figura 5.6.</b>	<b>Puntos cuánticos de CsPbI<sub>3</sub> en crudo. ....</b>	<b>69</b>
<b>Figura 5.7.</b>	<b>Micrografía MET de los puntos cuánticos de FAPbI<sub>3</sub>.....</b>	<b>70</b>
<b>Figura 5.8.</b>	<b>Espectro de absorción para puntos cuánticos de FAPbI<sub>3</sub>.....</b>	<b>71</b>
<b>Figura 5.9.</b>	<b>Puntos cuánticos de FAPbI<sub>3</sub> en crudo.....</b>	<b>72</b>
<b>Figura 5.10.</b>	<b>Micrografía MET de los puntos cuánticos de Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub>.....</b>	<b>73</b>
<b>Figura 5.11.</b>	<b>Espectro de absorción UV-visible para puntos cuánticos de Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub>.....</b>	<b>74</b>
<b>Figura 5.12.</b>	<b>Batch de celdas fabricadas con estructura ITO/SnO<sub>2</sub>/QDs Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMETAD/Au.....</b>	<b>75</b>
<b>Figura 5.13.</b>	<b>Curva J vs V de la celda multicapa de puntos cuánticos de Cs<sub>0.75</sub>FA<sub>0.25</sub>PbI<sub>3</sub>. 76</b>	
<b>Figura 5.14.</b>	<b>Curva J vs V de la celda multicapa de puntos cuánticos de Cs<sub>0.25</sub>FA<sub>0.75</sub>PbI<sub>3</sub>. 77</b>	
<b>Figura 5.15.</b>	<b>Curva J vs V de la celda multicapa de puntos cuánticos de Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub>. 78</b>	
<b>Figura 5.16.</b>	<b>Micrografía de transmisión de electrónica de CsPbBr<sub>3</sub>.....</b>	<b>79</b>
<b>Figura 5.17.</b>	<b>Espectro de difracción de rayos X (DRX) de los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub>. 80</b>	
<b>Figura 5.18.</b>	<b>Espectro de absorción UV-visible de los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub>.....</b>	<b>81</b>
<b>Figura 5.19.</b>	<b>Puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub> sintetizados por ultrasonido dispersos en hexano. 82</b>	

<b>Figura 5.20.</b>	<b>Espectro de fotoluminiscencia- PL de los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub>. ...</b>	<b>83</b>
<b>Figura 5.21.</b>	<b>Caracterización del desempeño del LED. ....</b>	<b>84</b>
<b>Figura 6.1.</b>	<b>a) Estructura impresa en 3D a luz ambiente, b) irradiada por luz ultravioleta y c) sumergida en agua.....</b>	<b>88</b>
<b>Figura 6.2.</b>	<b>Estudio de estabilidad de la estructura impresa 3D. ....</b>	<b>89</b>

## **Agradecimientos**

Quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a México, por acogerme y permitirme la posibilidad de avanzar en mi vida profesional, especial gracias al CONAHCyT por el apoyo económico durante mi doctorado.

Mis más sinceros agradecimientos a la Universidad de Guanajuato, especial al posgrado en Química, que gracias al compromiso con la excelencia académica y su inversión en la formación de nuevos conocimientos son dignos de reconocimiento.

A las instituciones con las que tuve la fortuna de colaborar, el grupo de NANOFOTÓNICA del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales (IIMM) de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, al Institute of Advanced Materials (INAM) de la Universitate Jaume I, los cuales hicieron posible la realización de esta tesis doctoral. Sus valiosas contribuciones y apoyo incondicional fueron fundamentales para el logro de este importante hito en mi carrera académica.

Quiero agradecer especialmente a mi director de tesis y amigo, el Dr. Alejandro Alatorre, por su guía, orientación y dedicación a lo largo de este proyecto. Su experiencia, conocimientos y paciencia fueron invaluable en cada etapa de la investigación. Su mentoría me inspiró a alcanzar mis metas y a explorar nuevas fronteras del conocimiento, y quien desafortunadamente partió de este plano terrenal, este trabajo esta dedicado a su memoria.

Le deseo agradecer a la Dra. Tzarara López, quien, gracias a sus aportes, comentarios, sugerencias y revisiones minuciosas enriquecieron este trabajo y contribuyeron significativamente a su calidad y rigor académico.

No puedo dejar de expresar mi gratitud a mis colegas y amigos, quienes me acompañaron en este viaje académico. Sus discusiones, consejos y palabras de aliento fueron fundamentales para mantener mi motivación y enriquecer mis perspectivas.

Un agradecimiento especial a mi madre y a mi hermano, quienes siempre me han brindado un apoyo incondicional a lo largo de mi vida y en este desafiante proceso; sus palabras de aliento, paciencia y comprensión han sido mi mayor fuente de fortaleza.

Finalmente, quiero reconocer a todas aquellas personas que participaron en este estudio como participantes voluntarios. Su contribución desinteresada y disposición para compartir su tiempo y conocimientos fue esencial para la recopilación de los datos y el análisis de los resultados.

A todos y cada uno de ustedes, mi más sincero agradecimiento. Sin su colaboración y apoyo, esta tesis doctoral no habría sido posible. Espero que mis logros puedan servir de inspiración y contribuir al avance del conocimiento en nuestra disciplina.

Muchas gracias,

Fabián Pino

## Resumen

En esta tesis doctoral se muestra el proceso de síntesis para la obtención de tres materiales con estructura tipo perovskita diferentes ( $CH_3NH_3PbI_3$ ,  $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$  y  $CsPbBr_3$ ); el primero fue una película de metilamonio de yoduro de plomo,  $CH_3NH_3PbI_3$ , la cual se obtuvo mediante el uso del método de lavado antisolvente; este método consiste en la adición de un solvente, el cual tiene la característica de ser no miscible con la solución de reacción, lo que provoca la precipitación y separación de los productos deseados en forma de nanocristales.

El segundo fue un material en suspendido como coloide,  $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$ , para la obtención, se hizo por medio de una reacción de intercambio de cationes que se dio a partir de los puntos cuánticos de  $CsPbI_3$  y  $FAPbI_3$ , los cuales fueron sintetizados por el método de inyección caliente, es decir, en el proceso de síntesis de los QDs, se realizó una inyección rápida de los precursores de metal y los haluros en un solvente caliente, bajo condiciones controladas, promoviendo la nucleación y el crecimiento de los cristales.

Finalmente, se obtuvieron puntos cuánticos de  $CsPbBr_3$ , los cuales se sintetizaron con un método no convencional conocido como técnica de síntesis por ultrasonido, para esto, se aplica ondas ultrasónicas de alta frecuencia a la mezcla de precursores, lo que promueve la formación de los QDs a través del fenómeno de cavitación y de agitación intensa.

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por diversas técnicas, como lo son, absorción UV-visible, fotoluminiscencia (PL), difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía electrónica de barrido (MEB). Los materiales obtenidos fueron aplicados en dispositivos optoelectrónicos como los son las celdas solares y diodos emisores de luz, LEDs, en donde actúan como capa activa.

Las películas con estructura perovskita tetragonal en bulto de  $CH_3NH_3PbI_3$  (metilamonio de yoduro de plomo), mostraron un tamaño promedio fue de 200 nm; la perovskita se usó como capa activa en una celda invertida, la cual siguió la estructura ITO/PEDOT:PSS/ $CH_3NH_3PbI_3$ /PCBM/Ag, para esto se realizó un estudio estadístico para optimizar las condiciones de fabricación, este estudio fue es mostrado en el artículo titulado

“Experimental Parameters Effect on the ITO/PEDOT:PSS/MAPbI<sub>3</sub>/PCBM/Ag Inverted Organic Perovskite Photovoltaic Solar Cell Efficiency”, el cual fue publicado en el Journal of Electronic Materials de la revista Springer. El dispositivo con mejor rendimiento obtuvo un  $J_{SC}$  de 19,04 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{OC}$  de 0,971 mV, con un factor de relleno, FF del 46,54%, resultando una eficiencia fotovoltaica ( $\eta$ ) del 8,6%.

El material coloidal de Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub> que se obtuvo como resultado de la reacción de intercambio de cationes entre los puntos cuánticos de CsPbI<sub>3</sub> y FAPbI<sub>3</sub>. En el material obtenido se pudo observar cristales con un tamaño promedio 19.5 nm y con una morfología definida en forma de trébol, de acuerdo con las técnicas de caracterización de absorción UV-visible y fotoluminiscencia, presentó picos de absorción a los 766 nm y de emisión a los 755 nm, lo que situó el material en la zona del infrarrojo cercano; debido a las propiedades del material coloidal de Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub>, se propuso usarlo en un celda fotovoltaica “multicapas”, la cual se fabricó siguiendo la estructura ITO/SnO<sub>2</sub>/5 capas Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMETAD/Au. La celda reportó una eficiencia de 2.5 %.

Como se mencionó, se lograron obtener puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub> haciendo uso del método no convencional de síntesis por ultrasonido, para esto se usó una sonda ultrasónica que opera a una frecuencia 20kHz y una potencia de 500W. Los puntos cuánticos sintetizados mostraron un material cristalino con morfología cúbica bien definida, con tamaños promedio de 8.9 nm, los cuales presentaron absorción y emisión en la zona del verde del espectro de luz visible, la eficiencia cuántica de los puntos cuánticos fue de PQYL=85%, lo que los posiciona como excelente candidato para actuar como capa activa en un diodo emisor de luz (LED), el dispositivo LED que se fabricó siguió la estructura ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/QDs CsPbBr<sub>3</sub>/Poly-T2T/Al, al evaluar el desempeño de los dispositivos, el LED reportó eficiencia de  $\eta = 20.3\%$ , luminancia de 25000 cd/m<sup>2</sup> y densidad de corriente de 225 mA/cm<sup>2</sup>.

Con lo mencionado anteriormente se comprueba que con los métodos de síntesis empleados fue posible obtener materiales de perovskita en sus dimensiones de película en bulto, material coloidal y en puntos cuánticos de alta calidad; estos materiales mostraron propiedades ópticas y electrónicas únicas, por esta razón, fue posible incorporarlos en aplicaciones optoelectrónicas, como lo son las celdas solares con estructuras

ITO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM/Ag y ITO/SnO<sub>2</sub>/Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-OMETAD/Au; así como, diodos emisores de luz de arquitectura: ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/QDs CsPbBr<sub>3</sub>/Poly-T2T/Al, estos dispositivos mostraron resultados muy interesantes y podrían llegar a competir en términos de estabilidad y eficiencia con los dispositivos convencionales.

# CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

## 1.1. Introducción general

El constante aumento en la demanda energética y la necesidad de implementar aplicaciones que sean cada vez más sostenibles ha obligado al ámbito de la investigación, a enfocarse en la ciencia de los materiales, específicamente, en la búsqueda de materiales novedosos, que por sus propiedades puedan ser usados en aplicaciones que aprovechen la energía solar, como lo son las celdas fotovoltaicas y en la campo de la iluminación, los diodos emisores de luz, conocidos como LEDs<sup>1</sup>.

Los materiales con estructura cristalina tipo perovskita pueden ser considerados como una solución viable a esta problemática, ya que han generado gran interés en los últimos años debido a su capacidad para exhibir propiedades ópticas y electrónicas únicas y excepcionales, son de fácil procesamiento, y generan altas eficiencias de conversión en los dispositivos optoelectrónicos<sup>2,3</sup>, adicional a esto, han demostrado que pueden rivalizar con las tecnologías tradicionales<sup>4</sup>. Las perovskitas poseen una estructura cristalina que siguen la fórmula  $ABX_3$ , donde A un catión, el cual puede ser orgánico, B es un catión metálico, A y B son diferentes tamaños y X es el anión, estos materiales se han convertido en un tema de estudio crucial en el campo de la energía fotovoltaica y de iluminación.

Los métodos de síntesis para la obtención de materiales tipo perovskita varía dependiendo el tamaño del cristal que se desea, así como, las propiedades que se quieren aprovechar, siguiendo esta idea, existen diferentes métodos de síntesis, como lo son, lavado antisolvente<sup>5</sup>, sol-gel<sup>6,7</sup>, solvotermal<sup>8,9</sup>, microondas<sup>6,10</sup>, inyección en caliente<sup>11,12</sup> y ultrasonido<sup>13-16</sup>, entre otras.

El presente trabajo se enfoca en la investigación, síntesis, y caracterización de materiales semiconductores tipo perovskita, en sus versiones en bulto y puntos cuánticos; para esto, se abordan tres métodos de síntesis de los ya mencionados. El primer método en emplearse es el lavado de antisolvente, el cual es una técnica utilizada para la síntesis de películas de perovskitas halogenadas como lo es el metilamonio de yoduro de plomo ( $MAPbI_3$ ,  $CH_3NH_3PbI_3$ ). Esta técnica es usada para eliminar exceso de iones de haluros y mejorar la calidad y la estabilidad de los cristales de perovskita<sup>17,18</sup>. El segundo método de síntesis en

aplicarse es el conocido como inyección en caliente (hot injection por sus siglas en inglés), el cual es usado para la obtención de nanomateriales, una descripción de forma general del método, es la inyección de una solución precursora que se encuentra a alta temperatura en otra solución, y que al entrar en contacto se forma el material deseado<sup>11,19</sup>. El método de síntesis por ultrasonido fue el último que se usó, en él, los nanomateriales se forman debido al fenómeno de cavitación, ya que a nivel nanométrico se obtienen condiciones de extrema presión y temperatura, actuando como un nano-reactor, aprovechando estas condiciones se disocian los iones de las soluciones precursoras, luego se unen los iones para formar el nanomaterial; más adelante, en capítulos posteriores se explicará detalladamente los métodos de síntesis<sup>13-15,20</sup>.

Debido a las excelentes propiedades que se han mencionado, los materiales con estructura cristalina tipo perovskita, tanto en versión, en bulto, como en puntos cuánticos, tienen gran potencial para ser usadas como capa activa en dispositivos optoelectrónicos, ya sean, celdas solares y diodos emisores de luz (LEDs), además, de diversas aplicaciones, por mencionar algunas, detectores de radiación, catalizadores para reacciones químicas selectivas, entre otras.

En resumen, esta tesis doctoral busca contribuir al conocimiento y el desarrollo de estos materiales tipo perovskita, haciendo uso de diversos métodos de síntesis, y comprobando su aplicabilidad a dispositivos optoelectrónicos.

## 1.2. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar materiales tipo perovskita a base de plomo para aplicación en dispositivos fotovoltaicos y diodos emisores de luz (LEDs).

## 1.3. Objetivos específicos

**OE1:** Sintetizar y caracterizar de morfológica y estructural materiales tipo perovskita de metilamonio de yoduro de plomo ( $\text{MAPbI}_3$ ).

**OE2:** Usar la perovskita de metilamonio de yoduro de plomo ( $\text{MAPbI}_3$ ) como capa activa en una celda fotovoltaica invertida y caracterizar el dispositivo.

**OE3:** Sintetizar puntos cuánticos de perovskita de doble catión de  $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$  usando la técnica de inyección caliente y caracterizarlos de forma morfológica, estructural, óptica y fluorescente.

**OE4:** Incorporar los puntos cuánticos de  $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$  sintetizados a una celda fotovoltaica y medir su rendimiento.

**OE5:** Sintetizar puntos cuánticos de perovskita de  $\text{CsPbBr}_3$  por medio de la técnica de ultrasonido y caracterizarlos de forma morfológica, estructural, óptica y fluorescente.

**OE6:** Utilizar los puntos cuánticos de  $\text{CsPbBr}_3$  como capa activa en diodos emisores de luz (LEDs) y medir su rendimiento.

#### **1.4. Hipótesis**

La obtención de materiales de perovskita híbrida orgánica-inorgánica, como la película de metilamonio de yoduro de plomo (MAPbI<sub>3</sub>), material disperso en forma coloidal de Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub> y puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub> por diferentes métodos de síntesis, como lo es el lavado antisolvente, inyección caliente y ultrasonido permitirán obtener materiales que sean estables, y de su caracterización morfológica, estructural y óptica se tendría información valiosa sobre su estructura cristalina, propiedades de transporte de carga, absorción y emisión de luz, entre otras características relevantes, lo que brindará las herramientas que contribuirán al desarrollo de dispositivos como celdas solares y diodos emisores de luz más estables y sostenibles desde el punto de vista energético.

## 1.5. Justificación

Los materiales con estructura cristalina tipo perovskita han llamado la atención en los últimos años, específicamente en el ámbito de los materiales debido a sus propiedades ópticas y electrónicas únicas. Estos materiales se caracterizan por poseer una estructura cristalina específica, la cual permite una amplia gama de aplicaciones, incluidos los dispositivos optoelectrónicos, como los son las celdas solares y diodos emisores de luz (LEDs). La síntesis y caracterización de estos materiales es primordial para la comprensión de sus propiedades, lo que permitirá explorar su potencial en diversas aplicaciones.

Las perovskitas con halógenos, ha reportado un alto rendimiento en dispositivos optoelectrónicos, lo que ha generado un gran interés en su estudio. Los haluros de plomo como el  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  y  $\text{CsPbBr}_3$  han exhibido propiedades fotovoltaicas prometedoras en celdas solares y diodos emisores de luz de alta eficiencia. Sin embargo, aún hay desafíos que superar y mejorar en términos de estabilidad y durabilidad de estos materiales, lo que motiva la necesidad de investigar y desarrollar nuevas variantes de perovskitas con propiedades mejoradas.

La modificación en la composición de los materiales de con estructura cristalina tipo perovskita y el dopaje de diferentes elementos tienen un impacto significativo en las propiedades y la eficiencia de los dispositivos optoelectrónicos. Por lo tanto, el estudio de perovskitas como lo es  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$  permite investigar cómo la incorporación de diferentes elementos en la estructura afecta directamente las propiedades ópticas y electrónicas, así como la estabilidad y la eficiencia de los dispositivos basados en perovskita.

La caracterización de los materiales con estructura tipo perovskita es esencial para comprender sus propiedades ópticas, eléctricas y fotoelectroquímicas. Se requerirán técnicas analíticas, como espectroscopía de absorción UV-visible, espectroscopía de fotoluminiscencia (PL), microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X, entre otras, para investigar las propiedades físicas y químicas de los materiales sintetizados.

La eficiencia y la estabilidad de los dispositivos optoelectrónicos basados en perovskita son cruciales para su viabilidad comercial. Esta tesis doctoral busca no solo sintetizar y caracterizar los materiales de perovskita mencionados, sino también evaluar comportamiento en dispositivos optoelectrónicos, como celdas solares y LEDs.

En resumen, esta tesis doctoral se justifica por la importancia de los materiales con estructura de perovskita en el campo de la obtención de materiales y su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos. El estudio de variantes de perovskitas y la caracterización detallada de sus propiedades permitirán avanzar en el conocimiento científico y contribuir al desarrollo de dispositivos más eficientes y estables en el futuro.

## **CAPÍTULO II      FUNDAMENTOS TEORICOS**

En este capítulo se plantea una descripción de lo general a lo particular del estado del arte, partiendo de la definición de la nanotecnología, la clasificación de los materiales, los materiales semiconductores, los materiales con estructuras cristalinas tipo perovskitas, algunos de los métodos de síntesis existentes para la obtención de estos materiales, la definición del concepto de lo que son los puntos cuánticos, así como, algunas de las posibles aplicaciones que tienen los materiales con estructura tipo de estos materiales.

### **2.1.    Nanotecnología**

La nanotecnología se puede definir como el diseño, fabricación, caracterización, manipulación y la aplicación de materiales que poseen al menos una dimensión con tamaños menores a 100 nm<sup>21-23</sup>. Es una ciencia que se considera como interdisciplinaria, debido a la diversidad de campos en la que puede tener acción, entre estos se encuentran, la medicina, ingeniería, electrónica, aplicaciones en sensores, solo por nombrar algunas.

El estudio y aplicación de la nanotecnología ha venido en crecimiento en los últimos años, esto se debe al descubrimiento de las propiedades físicas y químicas que poseen los materiales a un nivel nanométrico comparándolos con su contraparte a tamaño macro; y el cambio de las propiedades opto-eléctricas el cual ocurre exclusivamente a un nivel nanométrico. Dichas propiedades han abierto la posibilidad al desarrollo de diversas aplicaciones, como pueden ser, dispositivos nanoelectrónicos, marcadores fluorescentes y nuevos materiales.

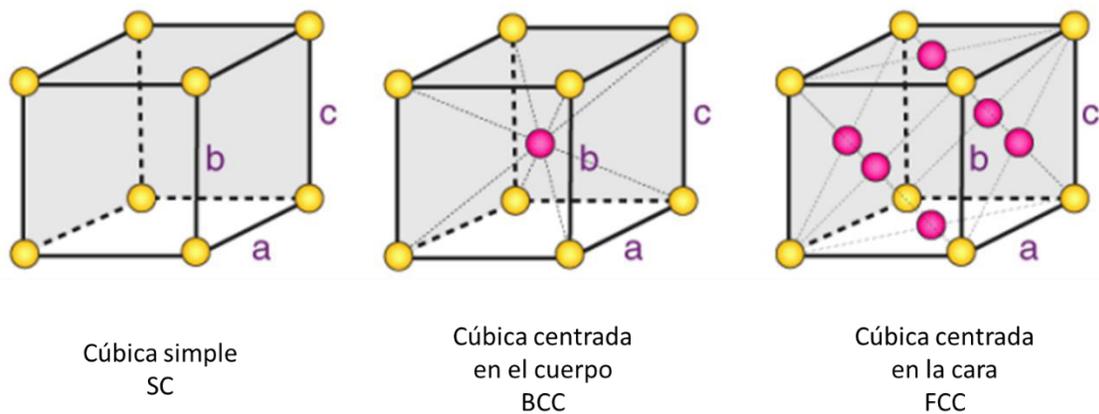
### **2.2.    Teoría del cristal**

Como sugiere su nombre, la teoría del cristal o como también es conocida, teoría del estado sólido, está fundamentalmente relacionada con los cristales y con los electrones en los

cristales. Cuando un cristal crece en un medio ambiente constante, la forma que desarrolla se puede considerar como si se estuviese adicionando de forma continua bloques constructivos, los cuales son átomos o grupos de átomos (del orden de  $10^{21}$  o más), y que se encuentran unidos rígidamente e interactúan fuertemente entre sí <sup>24</sup>.

### 2.3. Cristalografía

La cristalografía es el estudio de identificar y medir la características de un cristal. Los cristales, hacen referencia a cualquier material sólido que está conformado por átomos o moléculas que se encuentran en una repetición con un patrón regular; sin embargo, cuando no se repite regularmente el patrón, el cristal llega a su fin, debido a que se encuentra con una imperfección u otro material; para un mejor entendimiento de los cristales, surge el término de celda unitaria, que como su nombre lo indica, es un volumen fundamental, el cual se repite a través del espacio. La figura 2.1. muestra tres celdas unitarias convencionales comunes, celda cúbica simple, SC, en esta celdas los átomos se encuentran ubicados en los vértices del cubo; cúbica centrada en el cuerpo, BCC, tiene los átomos ubicados en los vértices y un átomo en el centro del cubo; y cúbica centrada en las caras, FCC, esta celda además de poseer átomos en los vértices, tiene un átomo centrado en cada cara del cubo.



**Figura 2.1. Celdas unitarias convencionales**

## 2.4. Estados de energía

Al hablar de estados de energía se hace referencia a los niveles de energía cuantizados que un sistema físico, como lo es un átomo o una molécula, pueden llegar a ocupar. Estos estados son un pilar importante en la mecánica cuántica y son fundamentales para la comprensión del comportamiento de la materia a nivel subatómico. A continuación, presento la explicación de los estados de energía en el contexto de los átomos:

**Estado Fundamental:** Es el estado de energía más bajo en un átomo. En este estado, el electrón se encuentra en el nivel de energía más bajo posible alrededor del núcleo. La energía del electrón en el estado fundamental es la más estable y la más cercana al núcleo poseen las siguientes características.

- a) *Nivel de Energía Más Bajo:* En el estado fundamental, los electrones de un átomo ocupan los niveles de energía más bajos posibles alrededor del núcleo. Cada nivel de energía, también llamado capa electrónica, puede contener un número máximo de electrones, y los electrones llenan estos niveles de energía de manera secuencial según el principio de exclusión de Pauli y el principio de Aufbau<sup>25</sup>.
- b) *Mayor Estabilidad:* El estado fundamental es el estado de energía más estable de un átomo. Los electrones en este estado están en sus órbitas más cercanas al núcleo, donde la energía es mínima y donde se encuentran más fuertemente atraídos por la carga positiva del núcleo.
- c) *Menor Energía Total:* La energía total del átomo en su estado fundamental es la más baja posible en comparación con otros estados de mayor energía. Esto indica que los electrones en el estado fundamental tienen menos energía que los electrones en estados excitados.

- d) *Representación en notación electrónica:* En la notación electrónica, el estado fundamental de un átomo se representa indicando la configuración electrónica completa de todos los electrones en sus niveles de energía. Por ejemplo, la configuración electrónica del hidrógeno en su estado fundamental es simplemente  $1s^1$ , esto significa que tiene en su nivel de energía más bajo (capa 1s) se encuentra un solo electrón.
- e) *Emisión y absorción de energía:* Cuando un átomo en su estado fundamental absorbe energía, como la luz o el calor, sus electrones pueden ser excitados a niveles de energía más altos, creando estados excitados. Sin embargo, el estado fundamental es el punto de partida común para la mayoría de las interacciones de los electrones en los átomos.

**Estados Excitados:** Cuando un átomo absorbe energía, un electrón puede moverse a un nivel de energía más alto, creando lo que se llama un estado excitado. Estos estados son temporales y menos estables que el estado fundamental. Los electrones en estados excitados tienen más energía y, por lo tanto, se encuentran más lejos del núcleo; adicionalmente los estados excitado presentan las siguientes características:

- a) *Absorción de energía:* Para que un átomo o una molécula pase de su estado fundamental a un estado excitado, sus electrones deben absorber una cantidad específica de energía. Esta energía adicional permite a los electrones moverse a niveles de energía más altos alrededor del núcleo.
- b) *Temporalidad:* Los estados excitados son temporales y menos estables que el estado fundamental. Los electrones en estos estados tienden a regresar a sus niveles de energía originales (estado fundamental) con el tiempo. Cuando lo hacen, liberan la energía absorbida anteriormente en forma de luz u otras formas de radiación electromagnética, en un proceso llamado emisión.

- c) *Emisión de fotones:* Una de las consecuencias más notables de los estados excitados es que los electrones, al regresar a estados de menor energía, emiten fotones (partículas de luz) con una energía específica. Esta emisión de fotones es lo que da lugar a la observación de líneas espectrales en espectroscopía.
- d) *Cambios en las propiedades químicas y físicas:* Cuando un átomo o una molécula se encuentra en un estado excitado, sus propiedades químicas y físicas pueden cambiar temporalmente. Por ejemplo, la reactividad química y las propiedades ópticas de una molécula pueden ser diferentes en un estado excitado en comparación con su estado fundamental.
- e) *Representación en notación electrónica:* Los estados excitados se representan en notación electrónica indicando cómo los electrones han sido excitados a niveles de energía más altos. Por ejemplo, si un electrón en el hidrógeno (cuya configuración electrónica en el estado fundamental es  $1s^1$ ) se mueve a un nivel de energía más alto, la configuración electrónica en el estado excitado podría ser  $2s^1$  o  $2p^1$ , dependiendo de hacia dónde se mueva el electrón.

**Transiciones Energéticas:** Las transiciones energéticas hacen referencia a los cambios de nivel de energía de un sistema, como lo es un átomo, una molécula o el núcleo, cuando se mueve de un estado a otro; es decir, los electrones pueden cambiar de un estado excitado a un estado de menor energía (por ejemplo, regresar al estado fundamental) emitiendo la energía absorbida anteriormente en forma de fotones. Estas transiciones energéticas están asociadas con la emisión de luz o radiación electromagnética. Existen varios tipos de transiciones energéticas, como lo son las transiciones electrónicas y las transiciones nucleares.

- a) *Transiciones Electrónicas:* Estas transiciones ocurren en átomos y moléculas cuando los electrones cambian de un nivel de energía a otro. Las transiciones electrónicas son responsables de la absorción y emisión de radiación

electromagnética, como la luz visible. Hay dos tipos principales de transiciones electrónicas:

- i) **Absorción:** Cuando un electrón absorbe energía adicional, generalmente en forma de luz o fotones, se eleva a un nivel de energía más alto, creando un estado excitado. Esta energía absorbida debe ser igual a la diferencia de energía entre los dos niveles.
  - ii) **Emisión:** Cuando un electrón en un estado excitado regresa a un nivel de energía más bajo, libera la energía absorbida anteriormente en forma de fotones, generando líneas espectrales características. Esto es lo que vemos como colores o líneas en un espectro de emisión.
- b) *Transiciones Nucleares:* Las transiciones nucleares implican cambios energéticos en el núcleo atómico; estos cambios de energía ocurren en el núcleo de un átomo y pueden implicar la emisión o absorción de partículas subatómicas, como fotones gamma, electrones (conversiones internas), neutrones, protones, entre otros.

**Niveles de energía discretos:** Los niveles de energía discretos hacen referencia a los valores cuantizados y específicos de energía que un sistema físico, como un átomo o una molécula, puede tener. Estos niveles de energía están cuantizados debido a las restricciones impuestas por la mecánica cuántica y juegan un papel fundamental en la estructura y el comportamiento de la materia a nivel subatómico.

EL término “cuantizado” se refiere a que los niveles de energía solo pueden tomar valores específicos y no pueden tener cualquier valor intermedio. Es decir, los niveles de energía se pueden entender como los escalones de una escalera, y un sistema físico puede ocupar uno de estos escalones, pero no puede estar en un lugar entre dos escalones.

- i) **Niveles de energía electrónica:** Los electrones que rodean el núcleo se distribuyen en niveles de energía discretos, también llamados capas electrónicas o niveles cuánticos. Cada nivel de energía tiene un número máximo de

electrones que puede contener, y los electrones llenan estos niveles en orden creciente de energía según los principios de la mecánica cuántica.

- ii) **Números cuánticos:** La mecánica cuántica utiliza números cuánticos, como el número cuántico principal ( $n$ ), para etiquetar y describir estos niveles de energía. El número cuántico principal “ $n$ ” indica el nivel de energía principal o la capa electrónica en la que se encuentra un electrón. Los valores de  $n$  son enteros positivos (1, 2, 3, ...) y corresponden a diferentes niveles de energía, siendo  $n = 1$  el nivel de energía más bajo.
- iii) **Degeneración energética:** En algunos casos, varios estados con diferentes valores de momento angular (números cuánticos secundarios) pueden tener la misma energía, lo que se conoce como degeneración energética. Lo que implica que varios electrones pueden ocupar el mismo nivel de energía, pero con diferentes configuraciones de momento angular, lo que contribuye a la estructura electrónica de los átomos y moléculas.

**Degeneración energética:** La degeneración energética ocurre cuando varios estados con diferentes valores de momento angular ( $l$ ) pueden tener la misma energía. Lo que significa que varios electrones pueden ocupar el mismo nivel de energía, pero con diferentes configuraciones de momento angular.

## 2.5. Teoría de bandas

La teoría de bandas es una teoría fundamental para la comprensión del estado sólido, ya que describe las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales, es comúnmente citada para explicar el comportamiento electrónico de los materiales semiconductores<sup>26-28</sup>. La teoría de bandas propone que existen dos bandas energéticas, las cuales se denominan: *banda de valencia* y *banda de conducción*.

La banda de valencia es la banda energética más alta que está ocupada por los electrones en un material en su estado de equilibrio o en condiciones normales. Los electrones en esta banda se encuentran fuertemente ligados a los átomos y no pueden moverse con facilidad. La banda de valencia determina las propiedades eléctricas, térmicas y ópticas del material, es decir, los materiales con bandas de valencia anchas suelen ser buenos aislantes eléctricos, ya que los electrones no tienen suficiente energía para moverse a través del material<sup>26</sup>.

En cuanto, a la banda de conducción, es la banda energética inmediatamente superior a la banda de valencia. Aquí los electrones poseen mayor energía y están menos ligados a los átomos. Los electrones en la banda de conducción pueden moverse libremente a través del material y contribuir a la conducción eléctrica. Los materiales con bandas de conducción anchas tienden a ser buenos conductores eléctricos, ya que los electrones tienen suficiente energía para moverse y transportar corriente eléctrica<sup>26-30</sup>.

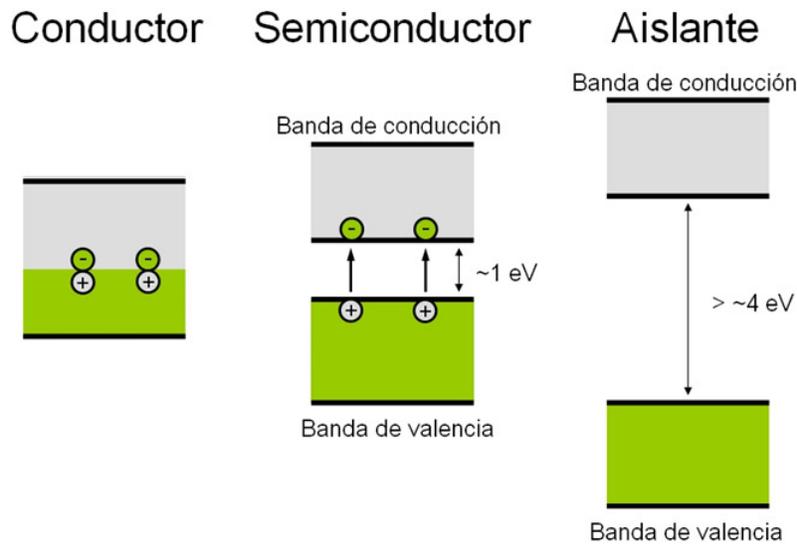
El espacio de separación que existe entre las bandas de valencia y la banda de conducción se conoce como "**ancho de banda prohibida**" o "**band gap**", por sus siglas en inglés; esta brecha de energía se refiere a la diferencia de energía entre los niveles de energía más alta ocupada (HOMO, del inglés "Highest Occupied Molecular Orbital") y los niveles de energía más baja desocupada (LUMO, del inglés "Lowest Unoccupied Molecular Orbital") en un material.

En los materiales aislantes, la brecha de energía es muy grande y no posee electrones libres en la banda de conducción a temperatura ambiente, por lo que el material no puede conducir la electricidad fácilmente; mientras que en los materiales semiconductores, la brecha de energía es más pequeña y algunos electrones pueden saltar a la banda de conducción bajo ciertas condiciones, lo que permite la conducción eléctrica de manera controlada<sup>30,31</sup>.

## 2.6. Clasificación de los materiales

De acuerdo con los conceptos explicados anteriormente, los materiales se pueden clasificar según las propiedades de conducción que poseen, es decir, la capacidad para conducir electricidad, calor u otras formas de energía.

De acuerdo con la Figura 2.2, la clasificación basada en las propiedades de conducción de los materiales conductores, aislantes o semiconductores es descrita a continuación<sup>26</sup>.



**Figura 2.2. Representación de la banda de conducción y banda de valencia en materiales conductores, semiconductores y aislantes.**

- **Materiales conductores:** Un material conductor es aquel que tiene la capacidad de conducir electricidad a través de él. En este tipo de materiales, los electrones se mueven fácilmente y están disponibles para transportar carga eléctrica. Tienen una banda de conducción parcialmente llena o bandas de valencia superpuestas. Los metales son los materiales conductores más comunes, como lo son el cobre, la plata, el oro y el aluminio. Sin embargo, otros materiales también pueden ser conductores, como los materiales semiconductores y algunos líquidos y gases<sup>32</sup>.

- **Materiales aislantes:** Un material aislante es aquel que tiene una baja capacidad para conducir electricidad o calor, esto se debe a que el ancho de banda prohibido es relativamente grande, y los electrones libres en el material no pueden moverse fácilmente a través de él<sup>33</sup>.  
Entre los materiales aislantes se tiene a el vidrio, la cerámica, el plástico, la madera y el caucho, solo por nombrar algunos.
- **Materiales semiconductores:** Un material semiconductor es aquel que tiene una conductividad eléctrica intermedia entre un material conductor y un material aislante. Los materiales semiconductores tienen una estructura de banda de energía que permite que algunos electrones puedan moverse libremente a través del material, mientras que otros electrones permanecen atados a los átomos individuales. Esta propiedad se conoce como la banda prohibida o de energía, y determina la capacidad del material para conducir electricidad<sup>32,34</sup>.

## 2.7. Materiales semiconductores

Los materiales semiconductores, son un tipo de material con estructuras de bandas específicas; es decir, poseen un ancho de banda prohibido adecuado, que se encuentra en el rango de 0.1 a 3 eV, lo que le permite comportarse como un material conductor; sin embargo, puede convertirse en un material aislante o conductor, esto se debe a los electrones libres que tiene y a la red cristalina. Para el material semiconductor prístino sin dopaje, se llama semiconductor intrínseco.

Según el tipo de dopaje se puede clasificar los materiales semiconductores, es decir, la adición de impurezas al material con el fin de mejorar sus propiedades eléctricas. Los semiconductores dopados con átomos con impurezas que poseen electrones adicionales se denominan semiconductores *tipo n*, mientras que los dopados con átomos con impurezas con menos electrones se denominan semiconductores *tipo p*.

Los semiconductores tipo n son aquellos que poseen exceso de electrones, lo que convierte a los materiales en conductores eléctricos. Los electrones adicionales son proporcionados por los átomos de impurezas dopantes. En cuanto, a lo que respecta a materiales semiconductores tipo p, tienen la característica de que carecen de electrones, y por esta razón, los convierte en conductores eléctricos en un sentido diferente. Estos semiconductores se dopan con átomos de impureza, que tiene tres electrones en su capa externa; cuando los átomos de impureza se introducen en el semiconductor, crean huecos en la estructura cristalina que actúan como portadores de carga positiva<sup>31</sup>.

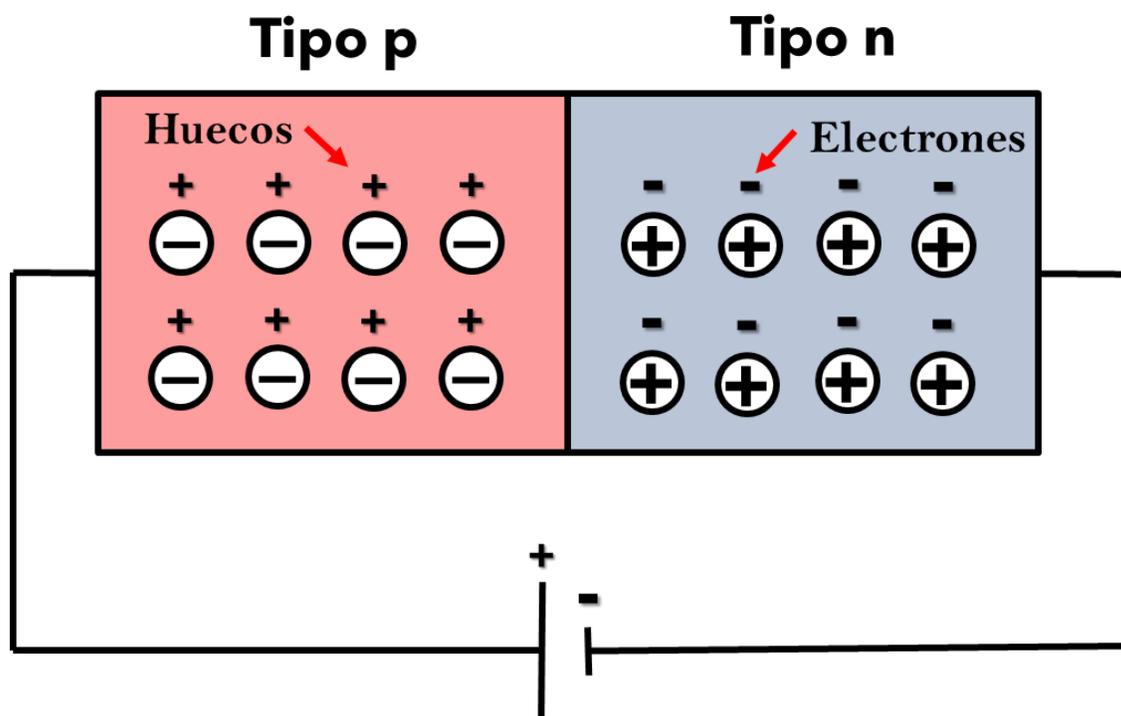


Figura 2.3. Materiales semiconductores tipo p y tipo n.

El entendimiento de los semiconductores tipo n y p es la base fundamental para la fabricación de dispositivos electrónicos, debido a que se hace aprovechamiento de las propiedades eléctricas específicas de estos materiales para controlar el flujo de corriente<sup>32</sup>.

## 2.8. El par electrón - hueco

El concepto de par electrón-hueco es el pilar fundamental para entender el transporte de carga en los materiales semiconductores y hace referencia a la separación de las cargas, tanto negativa ( $e^-$  - electrón) como la carga positiva ( $h^+$  - huecos), esto se debe a la excitación de un electrón desde la banda de valencia que salta a la banda de conducción<sup>34,35</sup>.

Cuando un electrón absorbe energía suficiente, lo cual se puede dar mediante la absorción de un fotón de luz, puede saltar de la banda de valencia (donde los electrones están ligados a los átomos) a la banda de conducción (donde los electrones pueden moverse libremente). Esta excitación genera un hueco en la banda de valencia, que es la falta de un electrón, ver Figura 2.4. El par electrón-hueco se forma porque el electrón y el hueco están cargados opuestamente y, por lo tanto, crean un estado de carga neta neutral en el material. Estos pares electrón-hueco pueden moverse y participar en fenómenos de transporte de carga, como la corriente eléctrica y la generación de fotocorriente en materiales semiconductores<sup>35-37</sup>.

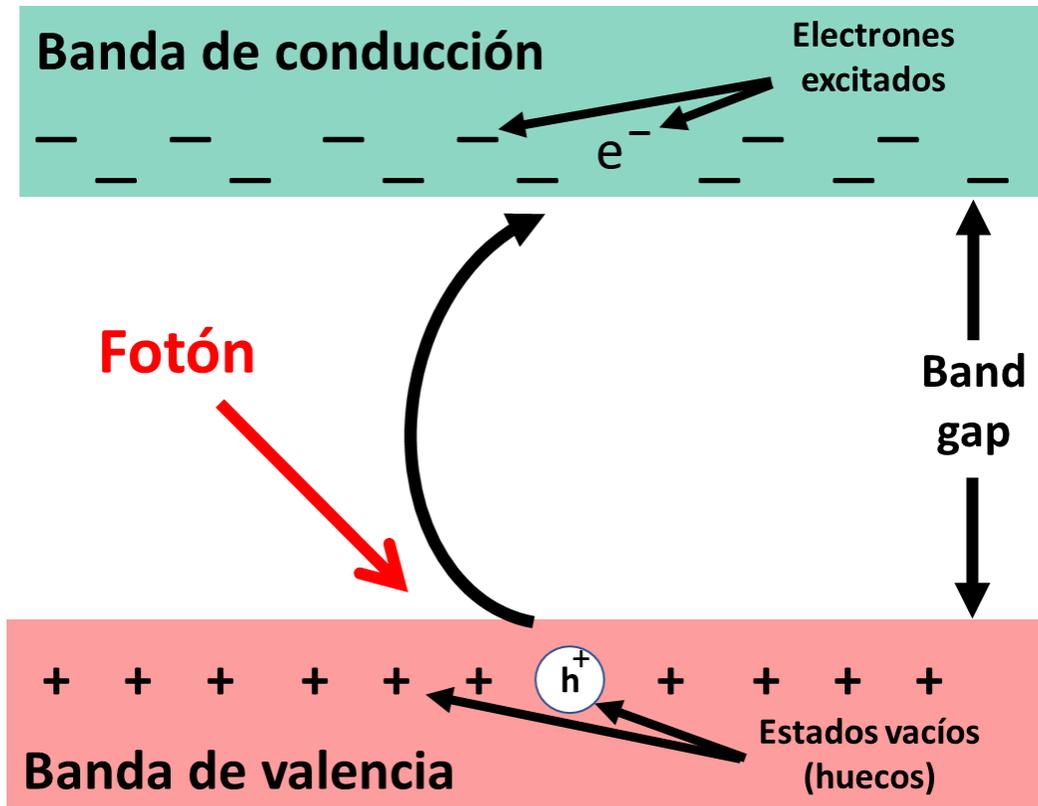


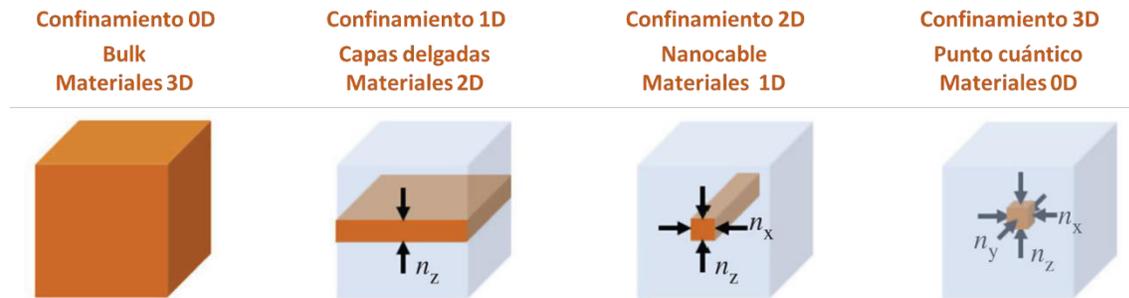
Figura 2.4. Representación del par electrón-hueco.

## 2.9. Confinamiento cuántico

El concepto de confinamiento cuántico hace referencia al límite espacial de las partículas en una región de tamaño muy pequeño, del orden nanométrico, donde las propiedades cuánticas de las partículas se vuelven significativas. Es un fenómeno que ocurre cuando las dimensiones espaciales de un sistema son comparables o más pequeñas que la longitud de onda de De Broglie de las partículas involucradas<sup>38</sup>.

El confinamiento cuántico se produce cuando los portadores de carga, como los electrones y los huecos, se encuentran confinados en una región de tamaño nanométrico en al menos una de las tres dimensiones espaciales. Esto puede lograrse utilizando nanoestructuras,

como capas delgadas (*nano-walls*), nano cables (*nanowires*) y puntos cuánticos (*QDs*)<sup>39</sup>, tal y como se muestran en la Figura 2.5.



**Figura 2.5.** Nanoestructuras de acuerdo con el fenómeno de confinamiento cuántico.

## 2.10. Semiconductores: Puntos cuánticos

Los nanocristales semiconductores, también conocidos como coloides de puntos cuánticos-QDs (quantum dots, por sus siglas en inglés), son estructuras nanométricas tridimensionales de materiales semiconductores, los cuales muestran propiedades ópticas y electrónicas únicas, esto debido a su tamaño y al fenómeno del confinamiento cuántico. Estos puntos cuánticos son considerados materiales "artificialmente diseñados", debido a que el tamaño y la forma son controlados durante el proceso de síntesis.

El concepto de punto cuántico está relacionado con la mecánica cuántica y se puede entender en términos del radio de Bohr como una aproximación inicial. El radio de Bohr es una constante física que describe el radio promedio de la órbita de un electrón en un átomo de hidrógeno o en un ion hidrogenoide (un átomo con un solo electrón en su capa más externa). Esta constante, denotada como " $a_0$ ", tiene un valor aproximado de 0.529 Ångströms, que es igual a  $0.529 \times 10^{-10}$  metros.

Los QDs tienen como característica que son estructuras cristalinas, en la que al menos una sus dimensiones se encuentran en el rango de 1-10 nanómetros, es decir, que resulta en un confinamiento cuántico de las cargas portadoras ( $e^-$  y  $h^+$ ). Debido a este fenómeno, los

QDs presentan propiedades ópticas y electrónicas diferentes a su contraparte a nivel micro/macro.

Las propiedades ópticas de los QDs de semiconductores están determinadas por su tamaño y composición química, y al ajustar el tamaño del cristal, se puede sintonizar el color en el que emite luz, y puede abarcar longitudes de ondas desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, como se muestra en la Figura 2.6.



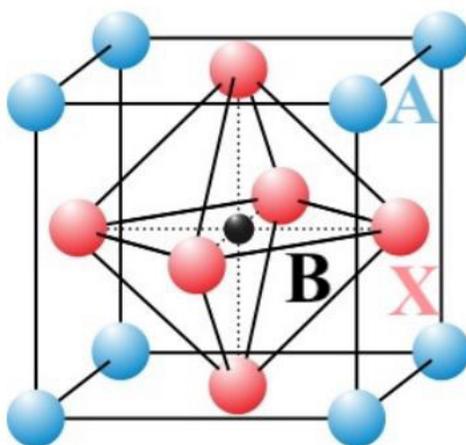
**Figura 2.6. QDs de diferentes tamaño de partícula.**

### **2.11. Materiales con estructura tipo perovskita**

Las perovskitas son un grupo de compuestos químicos con una estructura cristalina específica conocida como estructura de perovskita. La estructura de perovskita es considerada como la más simple, y al mismo tiempo la más complicada (ver Figura 2.7). Se caracteriza por tener una disposición cubica de iones, aunque en algunos casos los materiales de perovskita pueden tener su celda unitaria distorsionada de modo que sus lados ya no sean cúbicos, como se mostraba en la Figura 2.1., es decir,  $a = b \neq c$  (tetragonal),  $a \neq b \neq c$  (ortorrómbica).

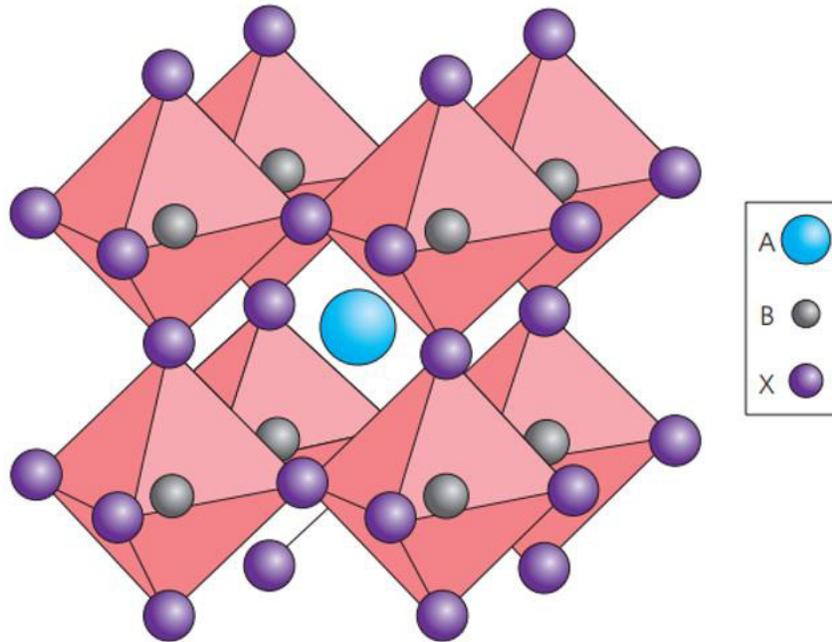
Esta tesis se centra en la investigación de materiales que poseen la estructura tipo perovskita, y que sus propiedades tienen la capacidad de ser usados en aplicaciones fotovoltaicas y optoelectrónicas. En los últimos años, la investigación se ha enfocado en el estudio e incorporación de haluros orgánicos-inorgánicos a perovskitas para la obtención de materiales que sean cada vez más estables y eficientes.

Las perovskitas tienen sus iones organizados de una forma específica, el catión más grande se encuentra en el centro de la celda unitaria y está rodeado por aniones más pequeños, es decir, que siguen la fórmula química  $ABX_3$ , donde A y B son los cationes y X es un anión, tal y como se muestra en la Figura 2.7.



**Figura 2.7. Estructura de perovskita cúbica  $ABX_3$ .**

En las perovskitas orgánicas o híbridas, un catión orgánico (de gran tamaño) se posiciona en el sitio A, entre los casos más comunes, se tienen los cationes, metilamonio (MA) y/o formamidinium (FA), un catión metálico en el sitio B, frecuentemente, plomo (Pb), o estaño (Sn), y un halógeno en el sitio X, como se ilustra en la Figura 2.8.



**Figura 2.8. Estructura cristalina de perovskita ABX<sub>3</sub>.**

Los materiales con estructura cristalina tipo perovskita pueden ser sintetizados utilizando una variedad de combinaciones de cationes y aniones, lo que les permite tener una amplia gama de propiedades físicas y químicas.

Debido a las propiedades eléctricas y ópticas únicas que muestran las perovskitas han llamado la atención en las últimas décadas. Las perovskitas de haluro metálico-orgánico, como lo son, las perovskitas de metilamonio de yoduro de plomo (MAPbI<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>), se ha convertido en un área de investigación en el campo de la energía fotovoltaica, debido a su capacidad de conversión de energía solar, la cual es aprovechada en la fabricación de celdas solares de alta eficiencia.

Entre las propiedades y ventajas que exhiben los materiales tipo perovskitas, se tiene la alta capacidad de absorción de luz<sup>40-42</sup>, alta movilidad de portadores de carga<sup>43-45</sup> y una baja energía de excitón<sup>36,46</sup>, lo que las convierte en materiales interesantes para aplicaciones en dispositivos electrónicos y fotovoltaicos. Sin embargo, poseen ciertas desventajas, como lo es la estabilidad a largo plazo y la sensibilidad a la humedad.

En adición a su alto potencial y eficiencia en convertir la energía solar a energía eléctrica, los materiales con estructura cristalina tipo perovskita tienen otras propiedades atractivas, como lo es la capacidad para emitir luz en una amplia gama de colores, además, de alta sensibilidad a la radiación ionizante. Estas propiedades los hacen atractivos para su uso en aplicaciones como pantallas de televisores y monitores, dispositivos de iluminación, y detectores de radiación.

## **2.12. Métodos de síntesis de los materiales tipo perovskita**

Para el proceso de síntesis de los materiales semiconductores tipo perovskita existen una variedad de métodos, por nombrar algunos, se conocen: el método de síntesis sol-gel, método de deposición química de vapor (CVD), método de adsorción y reacción secuencial de capas iónicas (SILAR - Sequential ion layer adsorption and reaction), método de síntesis por vía microondas, método de lavado antisolvente, método de inyección en caliente (HI), método por ultrasonido, entre otros.

A continuación, se hace una breve explicación de los métodos más comunes para la síntesis de perovskitas, y posteriormente se hará una explicación más detallada de los métodos empleados para la síntesis de los materiales obtenidos en este trabajo.

- ❖ **Método de síntesis sol-gel:** Se prepara una solución precursora utilizando compuestos orgánicos o inorgánicos que contienen los elementos constituyentes de la perovskita. La solución se mezcla y se somete a un proceso de gelificación para formar un gel. Luego, el gel se seca y se calcina a altas temperaturas para obtener la perovskita final.
  
- ❖ **Método de deposición química de vapor (CVD):** Se depositan capas delgadas de perovskita sobre sustratos, lo que implica el uso de precursores gaseosos que se descomponen en la superficie del sustrato a altas temperaturas para formar la perovskita. El CVD puede ser realizado en fase vapor (CVD de baja presión) o

mediante la descomposición de precursores líquidos sobre el sustrato caliente (CVD en solución).

- ❖ **Método de adsorción y reacción secuencial de capas iónicas - Sequential ion layer adsorption and reaction, (SILAR):** También conocido como método de recubrimiento por capa a capa, implica sumergir el sustrato en soluciones precursoras de los elementos constituyentes de la perovskita de manera secuencial. Después de cada inmersión, se produce una reacción química controlada y se forma una capa delgada de perovskita. Este proceso se repite varias veces para construir múltiples capas de perovskita.
- ❖ **Método de síntesis vía microondas:** se aprovecha la radiación de microondas para calentar rápidamente los reactivos y facilitar las reacciones químicas. En este método, los reactivos se colocan en un recipiente resistente a las microondas y se someten a la radiación de microondas de alta frecuencia. Las microondas generan calor selectivo al interactuar con las moléculas polares de los reactivos, lo que acelera significativamente las reacciones químicas. La síntesis vía microondas ofrece ventajas como tiempos de reacción más cortos, mayor selectividad química, mejor control de temperatura y mayor rendimiento en comparación con los métodos convencionales.
- ❖ **Método de inyección en caliente (HI):** se calienta una solución precursora que contiene los precursores de los elementos constituyentes de la nanocrystal a una temperatura elevada. Posteriormente, se inyecta una solución de reactivos adicionales, como un agente reductor y un ligando, en la solución precursora caliente, lo que provoca una rápida nucleación y crecimiento de los nanocristales. La alta temperatura favorece la formación de nanocristales de alta calidad y tamaño uniforme.
- ❖ **Método de síntesis por ultrasonido (US):** Utiliza ondas sonoras de alta frecuencia para acelerar y mejorar las reacciones químicas. En este método, los reactivos y los precursores se colocan en una solución o suspensión y se someten a ondas de

ultrasonido de alta intensidad. Las ondas sonoras generan vibraciones y cavitación en el medio, lo que provoca cambios locales en la presión y la temperatura. Estas condiciones extremas facilitan la dispersión de los reactivos, la ruptura de enlaces químicos y la aceleración de las reacciones químicas.

Estos métodos mencionados, tan solo son algunos de los métodos de síntesis utilizados para fabricar perovskitas; cada método tiene sus ventajas y desventajas, y la correcta selección del método depende de las propiedades que se desean aprovechar, así como de las necesidades específicas de la aplicación en la que se va a usar.

### 2.13. Método de síntesis de lavado antisolvente

El método de síntesis de lavado de antisolvente, es una técnica en la que se obtienen materiales en forma de cristal mediante la precipitación controlada de una solución. Este método consiste en la disolución del material precursor en un solvente, posteriormente se adiciona un antisolvente, el cual es solvente en el que el precursor no es, es insoluble. El contacto con el antisolvente provoca una disminución rápida de la solubilidad del precursor, lo que conlleva a la formación de cristales sólidos<sup>17,18</sup>.

En la Figura 2.9, se muestra el proceso del método de síntesis de lavado antisolvente, el cual conlleva la adición gradual del antisolvente a la solución precursora, siempre en agitación constante, lo que origina la nucleación y posteriormente, el crecimiento controlado de los cristales<sup>47</sup>.

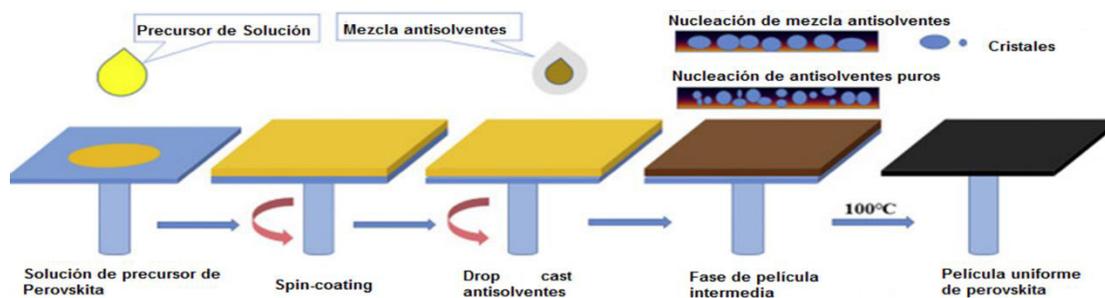


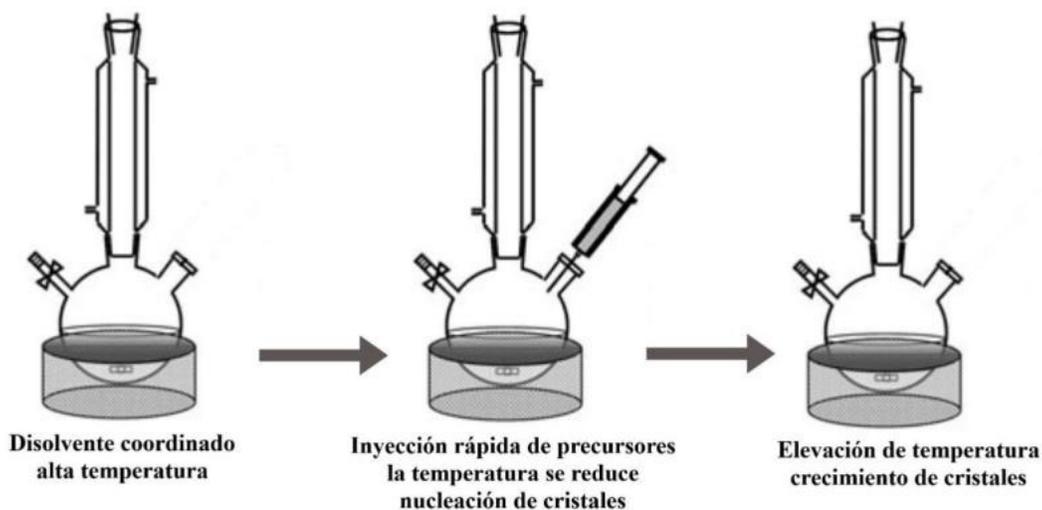
Figura 2.9. Esquema del método de síntesis de lavado antisolvente

El método de lavado antisolvente es comúnmente utilizado para la síntesis de nanomateriales y materiales en polvo, debido a una relativa facilidad de manipulación del tamaño de la partícula, así mismo, el control en la morfología del material; otra de sus ventajas, es que se puede adaptar a una gran variedad de sistemas químicos y puede ser aplicado a diferentes solventes y antisolventes según las propiedades del material deseado.

Se debe enfatizar que la selección del solvente, el antisolvente y las condiciones de lavado son decisivos para la obtención de materiales de alta calidad con propiedades óptimas. Así mismo, se debe definir los parámetros de velocidad de deposición del antisolvente y las condiciones de giro para evitar la formación de agregados o partículas no deseadas.

#### 2.14. Método de síntesis inyección en caliente – HI (hot injection)

El método de síntesis de inyección en caliente ("hot injection" por sus siglas en inglés), es la técnica más utilizada para la obtención de nanomateriales; como su nombre lo indica, este método involucra la inyección de una solución precursora caliente (temperaturas superiores a los 120°C) en un solvente de reacción que se encuentra a alta temperatura.



**Figura 2.10. Método de síntesis de inyección caliente (hot injection).**

Para el proceso de síntesis de nanomateriales por el método de HI, se prepara una solución precursora, la cual contiene los precursores (metálicos o semiconductores) que son necesarios para la formación de los nanomateriales. Posteriormente, la solución precursora se calienta a una temperatura elevada, generalmente por encima del punto de ebullición del solvente, para garantizar que esté en estado líquido y que los precursores estén disueltos en su totalidad. Cuando la solución precursora alcanza la temperatura deseada, se inyecta rápidamente en un solvente de reacción también caliente; el esquema de la metodología es mostrado en la Figura 2.10.

El solvente de reacción actúa como un medio de enfriamiento y provoca una rápida nucleación y crecimiento de los nanomateriales, y finalmente, se corta la reacción con un choque térmico<sup>48,49</sup>.

La diferencia de temperatura entre la solución precursora caliente y el solvente de reacción caliente es un factor crítico que controla la formación de partículas de tamaño uniforme y la cinética de la reacción.

Este método de síntesis es ampliamente utilizado debido a su capacidad para producir nanomateriales con propiedades óptimas y controladas. La temperatura, la composición de la solución precursora, la velocidad de inyección y el tiempo de reacción son factores críticos que se optimizan para la obtención de resultados óptimos. Por último, es importante destacar que el método de síntesis de inyección en caliente necesita de un control muy preciso de la temperatura.

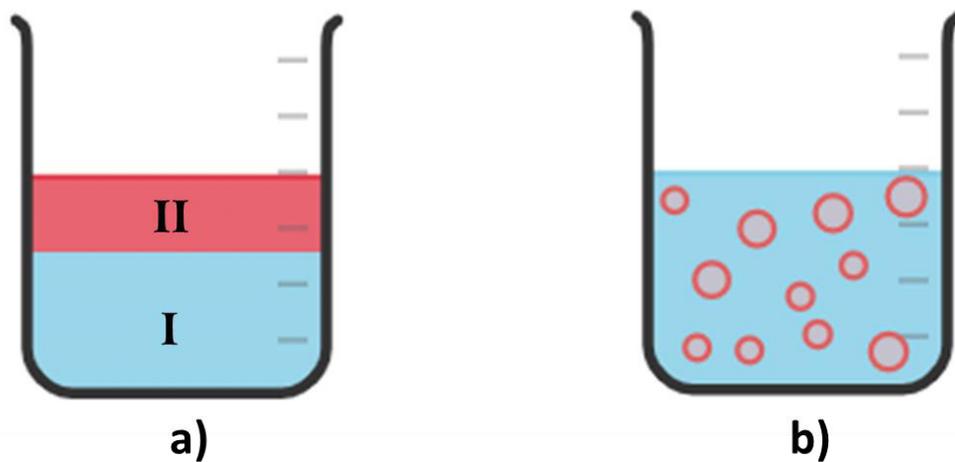
## **2.15. Métodos de síntesis basados en emulsiones**

Las emulsiones son suspensiones coloidales que consisten en la dispersión de una fase líquida (conocida como fase dispersa) en otra fase líquida (llamada fase continua) en forma de burbujas o gotas muy finas e insolubles. Las emulsiones pueden presentar diferentes fases dependiendo de la estructura y estabilidad de las gotas dispersas. A continuación, se describen las principales fases de las emulsiones<sup>50</sup>:

**Fase dispersa:** Es la fase líquida que se encuentra dispersa en forma de pequeñas gotas en la fase continua. Esta fase usualmente es un líquido inmisible en la fase continua y puede tener diferentes propiedades físicas y químicas.

**Fase continua:** Es la fase líquida en la cual se encuentran dispersas las gotas de la fase dispersa. Esta fase rodea y envuelve las gotas de manera continua. La fase continua puede ser acuosa o aceitosa dependiendo de la naturaleza de las fases y de la emulsión en particular.

**Fase interfacial:** Es la región que separa la fase dispersa de la fase continua y se encuentra en contacto directo con ambas fases. Esta fase está compuesta por moléculas emulsionantes o tensioactivas que se distribuyen en la interfaz entre las dos fases líquidas, lo que permite la formación y estabilización de las gotas dispersas en la fase continua.



**Figura 2.11. a) Configuración de menor energía de dos líquidos inmiscibles, b) emulsión homogénea.**

En cuanto dos líquidos inmiscibles entran en contacto, y hablando en términos termodinámicos, adoptan la configuración del que posee la menor energía; es decir, la que posee menor área de contacto entre los dos líquidos inmiscibles; por lo que la configuración que adoptan de forma espontánea es aquella de una sola superficie (Figura 2.11-a).

Cuando se cambia la configuración, es decir, se hace la transición de una configuración de mínima energía como se muestra en la Figura 2.11-a) a una configuración en la que una fase líquida se encuentre dispersa y de modo homogéneo, es decir una emulsión (Figura 2.11-b) se requiere aumentar el área de contacto entre las fases. Los cambios de configuración de estados se pueden expresar mediante la energía libre de Gibbs<sup>51</sup>.

$$\Delta G = \Delta A_{\gamma_{I-II}} - T\Delta S \quad (1)$$

Donde  $\Delta A = (A_b - A_a)$ , es la diferencia de área total de contacto entre los dos líquidos inmiscibles del estado (a) y el estado (b);  $\gamma_{I-II}$ , corresponde a la tensión interfacial entre los líquidos I y II, la tensión interfacial se define como la cantidad de energía que se necesita para generar una nueva área unitaria entre ambos líquidos; y el término  $T\Delta S$ , corresponde al cambio de entropía que ocurre al pasar que hay entre el estado (a) y (b).

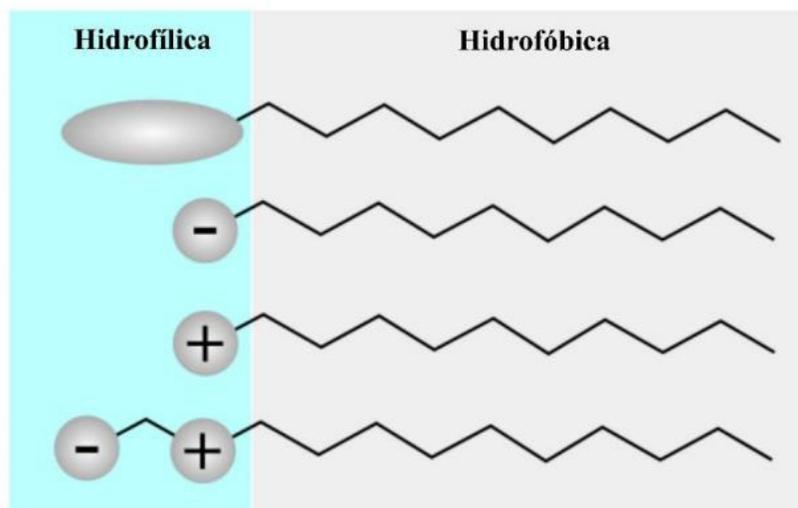
El área total de contacto del estado (b) es sumatoria de las áreas de cada gota del líquido II, y el área aumenta inversamente proporcional al tamaño de las gotas, es decir, entre más pequeñas sean las gotas, mayor será el área. El área del estado b, siempre será mayor en comparación al sistema a, lo que implica que,  $A_b \gg A_a$ .

El término de la tensión superficial siempre tendrá signo positivo, esto se debe a que es necesario energía para la formación de una nueva superficie. El término  $\Delta A_{\gamma_{I-II}}$ , en la ecuación (1) para el cambio del estado *a* al estado *b* será positivo; por último, el término  $T\Delta S$ , será positivo, sin embargo, el cambio de entropía por dispersión es muy pequeño<sup>52</sup>. Por lo que el cambio de energía libre de Gibbs de un estado de una sola superficie al de una emulsión será positivo y por lo tanto un proceso no espontáneo.

Para la formación de una emulsión es necesario la presencia de al menos tres componentes, es decir, dos líquidos inmiscibles y una energía externa aplicada al sistema. Para aumentar la estabilidad la emulsión, es decir, extender el tiempo en el que la emulsión se encontrará formada es necesario aumentar la estabilidad cinética del sistema. En este caso se hace uso de sustancias llamadas surfactantes o emulsionantes.

## Surfactantes

Los surfactantes, son conocidos como agentes tensioactivos, es decir, son compuestos químicos que tienen la capacidad de reducir la tensión superficial entre dos fases inmiscibles, el ejemplo más común es el agua y el aceite. Estos compuestos son anfifílicos, lo que significa que tienen una parte hidrofílica (soluble en el agua) y una parte lipofílica (afinidad por los lípidos o aceites).



**Figura 2.12. Surfactantes con una parte hidrofílica y una parte hidrofóbica.**

La estructura química de los surfactantes generalmente consiste en una cabeza polar hidrofílica y una cadena o grupo hidrocarbonado lipofílico, como se muestra en la Figura 2.12. La cabeza polar puede ser iónica (aniónica o catiónica) o no iónica, dependiendo de su carga eléctrica. Los grupos hidrocarbonados pueden variar en longitud y ramificación, lo que afecta las propiedades del surfactante.

Dependiendo la carga que posee la sección hidrofílica, los surfactantes se pueden clasificar como se muestra en la siguiente tabla.

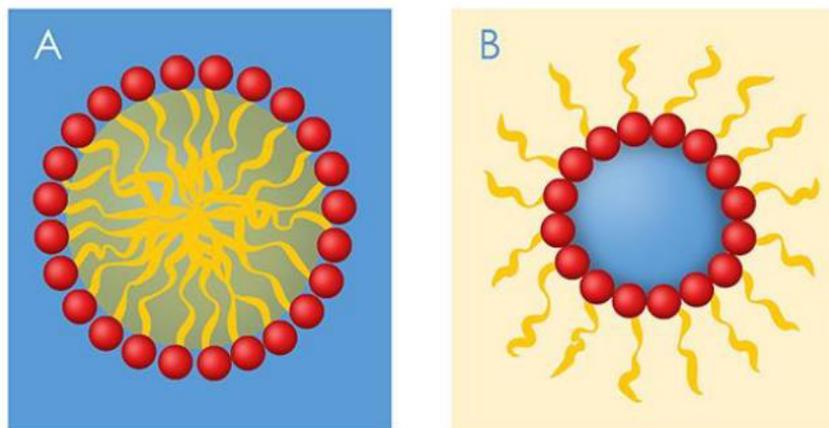
**Tabla 1. Clasificación de los surfactantes**

<b>Carga sección hidrofílica</b>	<b>Surfactante</b>
<b>Neutra</b>	No iónico
<b>Negativa</b>	Aniónico
<b>Positiva</b>	Catiónico
<b>Positiva y Negativa</b>	Anfotérico

Cuando se agregan surfactantes a un sistema, se orientan en la interfaz entre las dos fases, con sus cabezas polares en contacto con la fase acuosa y sus colas hidrocarbonadas en la fase lipídica. Esta orientación reduce la tensión superficial, permitiendo que las fases inmiscibles se mezclen y formen emulsiones estables.

Los surfactantes también tienen la capacidad de formar micelas en soluciones acuosas a concentraciones suficientemente altas. Cuando la cantidad de líquido polar es mayor en comparación con la cantidad de surfactante y líquido apolar, en este caso se forman micelas dentro del sistema<sup>53</sup>.

Una micela es una estructura conformada por moléculas de surfactante que rodean un núcleo de líquido apolar y rodeadas de un líquido polar (Figura 2.13-A); en el caso contrario, es decir, la cantidad de líquido apolar es mucho mayor que la cantidad de surfactante y líquido polar conlleva a la formación de micelas inversas dentro del sistema. La micela inversa es una estructura conformada por moléculas de surfactante que rodean un núcleo de líquido polar y rodeadas de un líquido apolar (Figura 2.13-B)<sup>54</sup>, las colas hidrocarbonadas de los surfactantes se agrupan hacia el interior, protegiendo las cabezas polares del contacto directo con el agua .

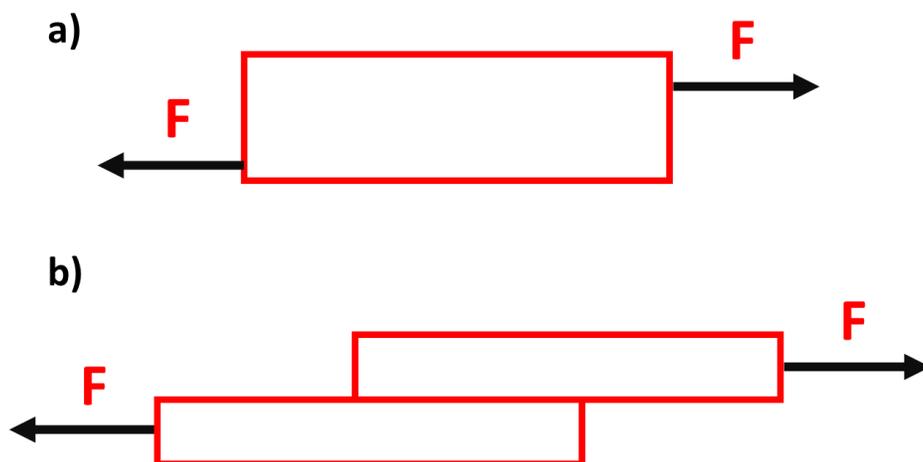


**Figura 2.13. (A) Micela y (B) Micela inversa**

En adición a la capacidad de reducir la tensión superficial y formar micelas, los tensioactivos tienen la propiedad de estabilizar la emulsión, aumentan la solubilidad de compuestos insolubles en agua, actúan como reductores de viscosidad, favorecen la dispersión de partículas y tienen acción detergente, por nombrar algunas<sup>55,56</sup>.

### **Nanoemulsiones**

Las nanoemulsiones son sistemas coloidales estables que consisten en pequeñas gotas de aceites o lípidos dispersos en una fase acuosa, con un diámetro promedio de gota en el rango de nanómetros (20 - 100 nm); para su formación requiere altas fuerzas de corte. Estas emulsiones de tamaño nanométrico ofrecen ventajas significativas en comparación con las emulsiones convencionales, como una mayor estabilidad, una mayor área superficial y propiedades mejoradas de solubilización y liberación de compuestos<sup>52,57,58</sup>.



**Figura 2.14. Fuerzas de corte actuando sobre un cuerpo (a), fuerzas de corte separando un cuerpo (b).**

La energía necesaria para que se dé la formación de las nanoemulsiones es suministrada por fuerzas externas de corte, las cuales hacen referencia a la aplicación de energía mecánica para romper las gotas de aceite o lípidos en partículas más pequeñas y dispersarlas en una fase acuosa. Esta fuerza se aplica mediante técnicas como homogeneización de alta presión, ultrasonido, micro fluidización o mezclado de alta velocidad. Este tipo de fuerzas actúan sobre un cuerpo en sentidos contrarios y sobre distintas líneas de acción (Figura 2.14-a). Si las fuerzas de corte llegan a ser lo suficientemente grandes, sobrepasarán a las fuerzas intermoleculares que unen al cuerpo y generará una división (Figura 2.14-b).

Tras la aplicación de las fuerzas de corte a la emulsión, y que se cumpla la condición de que exista cantidad suficiente de surfactante para que sea adsorbido en la superficie de la gota. Se puede asegurar la estabilidad de la emulsión, de tal forma que no haya cambio en la distribución de tamaño de las gotas, esto, principalmente para evitar cualquier tipo de fenómeno que degrade la emulsión con el tiempo<sup>59</sup>.

La coalescencia y la maduración de Ostwald son dos fenómenos que afectan la estabilidad de la emulsión.

La coalescencia es el fenómeno en que dos o más gotas líquidas se fusionan para formar una única gota de mayor tamaño. Ocurre cuando las gotas están en contacto cercano y la

tensión superficial entre ellas se vence, permitiendo la unión y la formación de una gota más grande<sup>60</sup>. Este proceso en algunas ocasiones es indeseable dependiendo de las aplicaciones en la que se vaya a usar, esto debido a que propicia la separación de fases y a la pérdida de estabilidad de la dispersión. La estabilidad de una emulsión depende de varios factores, como la naturaleza de los líquidos, la presencia de surfactantes o agentes estabilizantes, y las condiciones ambientales, como la temperatura y la agitación<sup>61</sup>.

El otro fenómeno que afecta la estabilidad de las emulsiones es la maduración de Ostwald, y ocurre cuando hay transferencia de líquido de una gota de menor tamaño a una de mayor tamaño debido a un potencial químico originado por la diferencia de curvatura entre las gotas<sup>62,63</sup>.

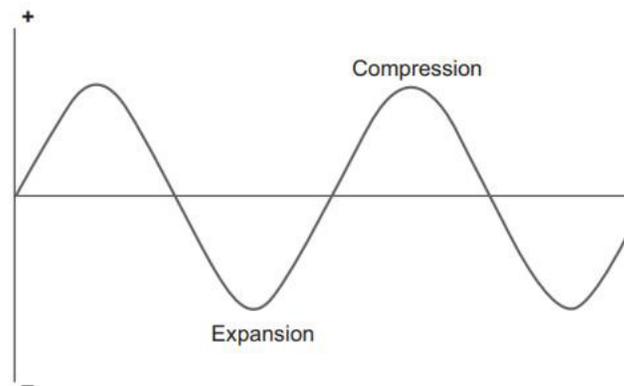
## **2.16. Método de síntesis por ultrasonido - US**

La implementación de ondas de ultrasonido ha sido ampliamente utilizada en química ya que está asociada a una serie de características primordiales como son: la seguridad, el ahorro energético, la prevención de residuos, el aprovechamiento de las condiciones ambientales y la mejora en la transferencia de masa<sup>64</sup>.

Antes de explicar el método de síntesis por ultrasonido, se debe entender lo que son las ondas de ultrasonido y los fenómenos que acarrearán.

### **a) Ultrasonido**

Las ondas del sonido se transmiten como una serie completa de ondas de compresión separadas por ondas de estiramiento a través de un medio al inducir el movimiento vibracional de las moléculas a través de las cuales viaja, tal y como se muestra en la Figura 2.15. Las ondas sonoras se pueden representar como una onda en la que la intensidad está relacionada con la amplitud.



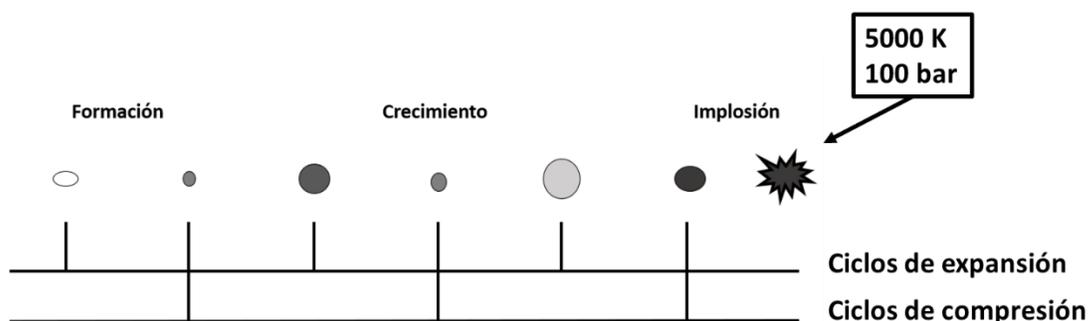
**Figura 2.15. Representación del movimiento de una onda.**

El umbral de audición humana se encuentra alrededor de entre 18 a 20 kHz para los adultos; el ultrasonido se encuentra en la región de frecuencias entre 20kHz y 100MHz, (sigue sin estar definido el límite superior)<sup>65</sup>. La sonoquímica normalmente utiliza frecuencias entre 20 y 40 kHz porque este es el rango empleado en equipos de laboratorio comunes (baños ultrasónicos, las soldadoras termoplásticas, equipos emulsificadores, entre otros).

### **b) Cavitación acústica**

El método de síntesis por ultrasonido es usado para la preparación de materiales, en el que se aplica ondas ultrasónicas a una mezcla de reacción. Estas ondas ultrasónicas generan el fenómeno de cavitación en el líquido de reacción, lo que produce la formación, crecimiento e implosión de burbujas microscópicas de manera repetida, como puede verse en la Figura 2.16. Este fenómeno de cavitación crea condiciones extremas, lo que asemeja al funcionamiento de un nano-reactor, en donde se llega a altas temperaturas y presiones (>5000K, 100 bar), turbulencia y microcorrientes, que favorecen las reacciones químicas y físicas más rápidas y eficientes<sup>66</sup>.

Durante el proceso de síntesis por ultrasonido, las ondas de ultrasonido generan una gigantesca cantidad de energía mecánica, la cual se transfiere al medio de reacción. Esto puede resultar en varios efectos beneficiosos, como lo son, la activación de reactivos, la mejora de la transferencia de masa y la dispersión de partículas. La cavitación acústica también puede inducir la descomposición de compuestos inestables o la formación de especies transitorias altamente reactivas.



**Figura 2.16. Proceso de cavitación: Formación, crecimiento e implosión.**

### c) Método de síntesis por ultrasonido

El proceso de síntesis de nanomateriales con estructura cristalina tipo perovskita por ultrasonido implica la preparación de una solución precursora, a la que se le harán incidir ondas ultrasónicas para generar cavitación, y de esta forma favorecer la activación de reacciones químicas y físicas.

En paralelo, se preparan dos vasos precipitados, con la mezcla de ligandos correspondientes, estas mezclas se someten a un proceso de sonicación para activarlos, posteriormente, se adicionan los precursores (en polvo) y se sónica una vez más para disociar los iones, finalmente, reaccionan las dos soluciones al entrar en contacto al mezclarse con los iones disociados, la solución resultante es sometida al proceso de

sonicación para que por el fenómeno de cavitación y con las condiciones extremas, se lleven a cabo las reacción de formación de los nanomateriales de perovskita<sup>66,67</sup>.

Este método de síntesis por ultrasonido ofrece varias ventajas, como una mayor velocidad de reacción, menor consumo de energía, eliminación o reducción de la necesidad de agentes de activación externos y la posibilidad de controlar el proceso de síntesis. Además, es una técnica relativamente simple y versátil, que puede ser escalable para la producción a gran escala.

### 2.17. Rol del ácido oleico

El ácido oleico es un ácido graso monoinsaturado de la familia de los ácidos grasos omega-9. Es un tipo de grasa que se encuentra presente de forma natural en varios alimentos y también es producida en el organismo humano. Químicamente, el ácido oleico se clasifica como un ácido graso de cadena larga con una insaturación en la posición 9 de la cadena de átomos de carbono.

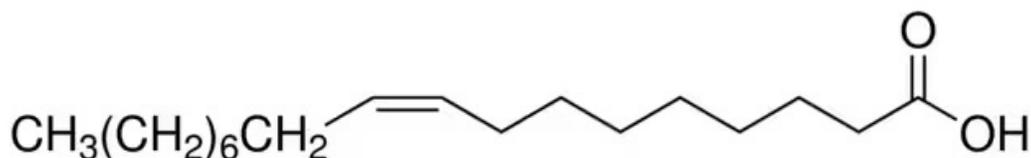


Figura 2.17. Ácido oleico

El ácido oleico es un componente que se utiliza comúnmente en la síntesis de nanopartículas y de puntos cuánticos de perovskitas. El ácido oleico desempeña un papel esencial en la formación y estabilización de las nanopartículas de perovskita durante el proceso de síntesis.

En la síntesis de nanopartículas de perovskita, se utilizan diferentes métodos, como el método de precursor orgánico, el método de solución caliente o el método de reacción en fase inversa. En muchos de estos métodos, el ácido oleico se emplea como un ligando y un

agente de recubrimiento para controlar la nucleación, el crecimiento y la estabilidad de las nanopartículas<sup>68,69</sup>.

El ácido oleico tiene una estructura química única que le permite interactuar con los precursores y reactivos utilizados en la síntesis de perovskita. Se une a los cationes metálicos y a los aniones, formando complejos estables que promueven la formación de las nanopartículas de perovskita con tamaños controlados y propiedades óptimas.

Además de su función como ligando, el ácido oleico también puede actuar como un solvente y un estabilizador coloidal. Ayuda a disolver los precursores de perovskita y a mantener una dispersión homogénea de las nanopartículas durante la síntesis. También previene la aglomeración y la agregación de las partículas, evitando su crecimiento excesivo y asegurando su estabilidad a largo plazo<sup>70</sup>.

## 2.18. Rol de la oleilamina

La oleilamina es un compuesto orgánico que es empleado en la síntesis de nanopartículas de perovskita. La oleilamina desempeña un papel importante en la formación, en el control de tamaño y la estabilización de las nanopartículas de perovskita durante el proceso de síntesis.

La oleilamina tiene una estructura química que consiste en una amina con una cadena alifática larga. Esta cadena hidrocarbonada es similar a la del ácido oleico y confiere a la oleilamina características únicas que la hacen adecuada para la síntesis de nanopartículas de perovskita.

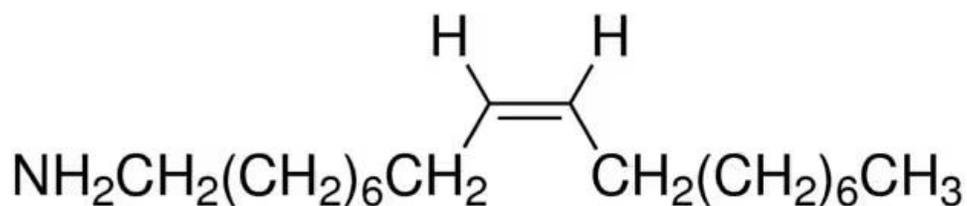


Figura 2.18. Oleilamina.

Durante la síntesis de nanopartículas de perovskita, la oleilamina se utiliza como un ligando que interactúa con los precursores y reactivos empleados en el proceso. La oleilamina se adsorbe en la superficie de las nanopartículas de perovskita, actuando como un estabilizador coloidal y previniendo su aglomeración y crecimiento excesivo.

Además de su papel como ligando y estabilizador, la oleilamina también puede funcionar como un reactante en síntesis específicas. En algunos métodos de síntesis de nanopartículas de perovskita, la oleilamina se usa como un reactivo para controlar la nucleación y el crecimiento de las partículas, así como para modificar su composición y propiedades.

## 2.19. Aplicaciones de los materiales de perovskita

Debido a las excelentes propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas que exhiben los materiales de perovskita, se han podido incorporar y aplicarse en diversas áreas. Algunas de las aplicaciones más destacadas de los materiales de perovskita son mostrados en la Figura 2.19.

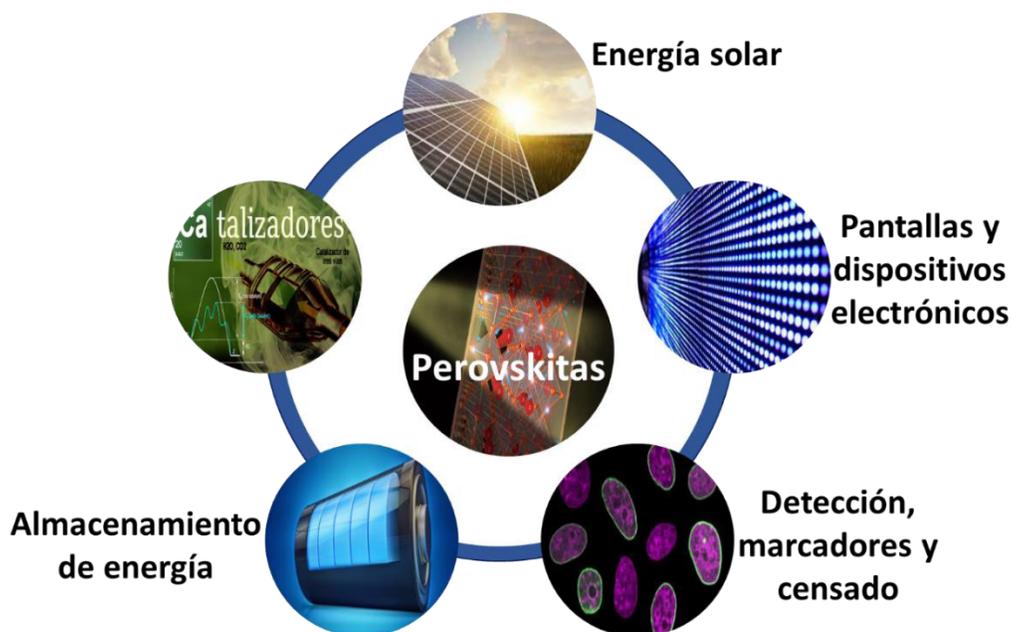
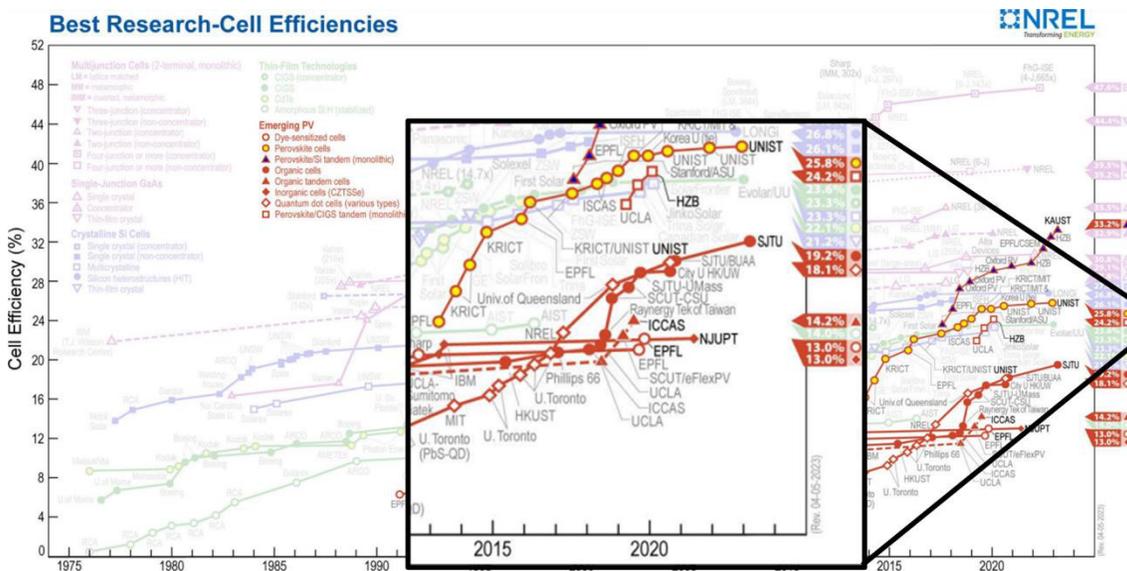


Figura 2.19. Aplicaciones de los materiales tipo perovskita.

- a) **Detección, marcado y censado:** Los materiales con estructura cristalinas tipo perovskitas se utilizan en dispositivos como fotodetectores y fotodiodos<sup>71,72</sup>, debido a su respuesta rápida y sensibilidad a diferentes longitudes de onda. También se investiga su aplicación en sensores de gas y sensores de humedad debido a su alta sensibilidad y selectividad.
  
- b) **Almacenamiento de energía:** Los materiales con estructura cristalinas tipo perovskitas se están investigando para su uso en baterías de estado sólido y supercondensadores debido a su alta capacidad de almacenamiento de energía<sup>4,73</sup>, mayor vida útil y mayor seguridad en comparación con las tecnologías actuales.
  
- c) **Catálisis:** Las perovskitas también se han estudiado como catalizadores en reacciones químicas, como la producción de hidrógeno a partir de la división del agua, la reducción de dióxido de carbono y la conversión de energía en pilas de combustible<sup>74,75</sup>.

## 2.20. Energía solar

Las perovskitas de haluro metálico orgánico/inorgánico han revolucionado la industria de la energía solar debido a su alta eficiencia de conversión de luz solar en electricidad. Se utilizan en celdas solares en la que el material activo es un material con estructura tipo perovskita<sup>76</sup>, los cuales han alcanzado eficiencias superiores al 25% en laboratorio y tienen el potencial para ser más económicas y flexibles que las celdas solares tradicionales<sup>77</sup>. En la Figura 2.20, se muestra el histórico de las eficiencias en tecnología solar, remarcando celdas solares a base de materiales con estructura cristalinas tipo perovskita.



**Figura 2.20. Récord de las mejores eficiencias reportadas para celdas solares.**

Para evaluar el desempeño de estos dispositivos fotovoltaicos, es necesario tener en cuenta las curvas  $J$  vs  $V$ , (densidad de corriente vs voltaje en circuito abierto), las cuales muestran las características actuales y de voltaje de una celda, permitiendo ver una descripción detallada de su capacidad y eficiencia de conversión de energía solar<sup>47</sup>.

**d) Pantallas y dispositivos electrónicos:** Las perovskitas se investigan como materiales activos en pantallas de diodos emisores de luz (LED)<sup>78-80</sup> y en transistores de película delgada. Su alta luminosidad, eficiencia cuántica y capacidad de emisión de luz en diferentes colores las hacen atractivas para aplicaciones en pantallas de próxima generación.

Un diodo emisor de luz (LED por sus siglas en inglés), es un semiconductor que se forma al unir materiales *tipo p* y *tipo n*, tienen concentraciones muy grandes de portadores de carga, ( $h^+$  y  $e^-$ ), respectivamente.

Cuando se aplica un voltaje a través del LED, la corriente fluye desde la capa de tipo *p* hacia la capa de tipo *n*. En la interfaz entre estas dos capas, los electrones de la *tipo n* se recombinan con los huecos de la *tipo p*. Durante este proceso de recombinación, los

electrones pierden energía en forma de fotones (partículas de luz). La energía de los fotones emitidos está determinada por la brecha de energía entre las bandas de valencia y conducción del material semiconductor.

## 2.21. Parámetros eléctricos de una celda fotovoltaica

Los parámetros eléctricos son esenciales para evaluar el rendimiento y la eficiencia de un sistema fotovoltaico. Estos valores proporcionan información crítica sobre cómo un dispositivo convierte la energía solar en electricidad utilizable. Entre los parámetros más fundamentales se encuentran la corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ), el voltaje en circuito abierto ( $V_{oc}$ ), factor de llenado (FF) y la eficiencia ( $\eta$ )<sup>81</sup>.

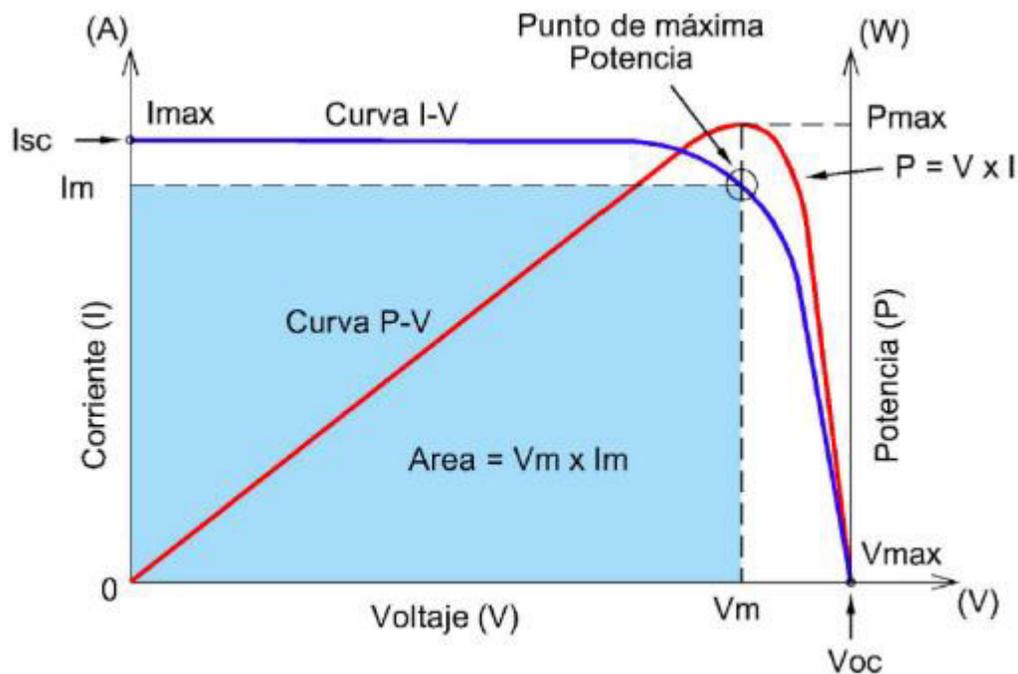


Figura 2.21. Curva J vs V

- a)  **$V_{OC}$  - voltaje en circuito abierto:** Es conocido como el voltaje máximo que proporciona la celda cuando las terminales no están conectadas a ninguna carga (una condición de circuito abierto).
- b)  **$J_{SC}$  - corriente de cortocircuito:** La corriente máxima proporcionada cuando los conectores de salida están en cortocircuito.
- c)  **$FF$  - Factor de llenado:** Es la relación entre la potencia máxima que la matriz puede proporcionar en condiciones normales de funcionamiento y el producto de la tensión de circuito abierto multiplicada por la corriente de cortocircuito ( $V_{OC} * J_{SC}$ ). Este factor de llenado valor da una idea de la calidad de la matriz y cuanto más cerca está el factor de relleno a 1 (unidad), más poder puede proporcionar la matriz. Los valores típicos están entre 0.7 y 0.8.
- d)  **$\eta$  (%) - Eficiencia:** Es la relación entre la potencia eléctrica de salida de la celda solar y la potencia de entrada de la radiación solar incidente. Se calcula dividiendo la potencia máxima de salida ( $P_{max}$ ) entre la potencia de entrada y se expresa como un porcentaje<sup>82-84</sup>.

$$\eta(\%) = \frac{J_{SC} * V_{OC} * FF}{P_{in} * A} * 100 \quad (1)$$

En la ecuación 1, se muestra el cálculo para la eficiencia teórica de la celda solar, y se puede calcular con la siguiente fórmula, donde se involucran los parámetros de la celda: densidad de corriente ( $J_{SC}$ ), voltaje en circuito abierto ( $V_{OC}$ ), factor de llenado ( $FF$ ), la potencia solar incidente ( $P_{in} = 100mW/cm^2$ ) y el área de la celda.

## 2.22. Parámetros eléctricos de un diodo emisor de luz – LED

Como se ha mencionado los dispositivos LED son componentes electrónicos que emiten luz cuando una corriente eléctrica fluye a través de ellos. Para medir y caracterizar adecuadamente el rendimiento de un LED, se utilizan varios parámetros de medición clave. Aquí se describen los parámetros de medición más importantes para dispositivos LED:

- a) **Intensidad Luminosa ( $I_v$ ):** La intensidad luminosa es una medida de la cantidad de luz emitida por un LED en una dirección específica. Se mide en candelas (cd) y se utiliza para cuantificar la "brillantez" del LED en una dirección particular. La intensidad luminosa se mide en una dirección perpendicular al plano de la unión n-p del LED.
  
- b) **Flujo Luminoso ( $\Phi_v$ ):** El flujo luminoso es una medida de la cantidad total de luz emitida por un LED en todas las direcciones. Se mide en lúmenes (lm) y proporciona una indicación de la cantidad total de luz visible producida por el LED.
  
- c) **Eficiencia Luminosa ( $\eta_v$ ):** La eficiencia luminosa es la relación entre el flujo luminoso emitido por el LED y la potencia eléctrica consumida por el dispositivo. Se mide en lúmenes por vatio (lm/W) y proporciona información sobre la eficiencia energética del LED<sup>85</sup>.

## CAPÍTULO III MATERIALES

### 3.1. Metilamonio de yoduro de plomo, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI<sub>3</sub>)

El metilamonio de yoduro de plomo ( $\text{MAPbI}_3$ ) es un compuesto químico, el cual ha despertado gran interés en el campo de la optoelectrónica, específicamente en la investigación de celdas solares. Este compuesto pertenece a las perovskitas de haluro de plomo, las cuales se caracterizan por tener una estructura cristalina específica, lo que les permite tener propiedades fotovoltaicas únicas y prometedoras. El  $\text{MAPbI}_3$  en particular se ha convertido en uno de los representantes más destacados de las perovskitas halogenadas debido a sus propiedades ópticas y electrónicas excepcionales<sup>86-89</sup>.

Las perovskitas de haluro de plomo fueron descritas como materiales fotosensibles por primera vez en el año 2009 por Kojima, en su trabajo expone las propiedades electrónicas de estas perovskitas, así como la capacidad de transformar la luz incidente en energía eléctrica<sup>90</sup>.

En el 2012, se hacen públicos varios artículos científicos en los que se mostraban estudios en las celdas solares de perovskita de metilamonio de yoduro de plomo, siendo el  $\text{MAPbI}_3$ , el material activo en estos dispositivos fotovoltaicos; Lee, en su publicación se centra en la creación de celdas solares híbridas eficientes utilizando perovskitas halogenadas de organometálicos con una estructura meso-superestructurada<sup>91</sup>; estas perovskitas han demostrado ser prometedoras para la conversión de energía solar debido a su capacidad para absorber una amplia gama de longitudes de onda, incluida la luz visible.

Al año siguiente, Abrusci presenta un trabajo en el que presenta dispositivos fotovoltaicos en los que mejoró el rendimiento a través del acoplamiento electrónico con capas de fullerenos, es decir, celdas solares con material activo de  $\text{MAPbI}_3$  y con una estructura de transporte selectivo<sup>92</sup>.

En el 2015, Sun logró récord en términos de eficiencia, alcanzando 20.1% en celdas solares de perovskita basadas en  $\text{MAPbI}_3$ , esta eficiencia es debido la formación de los enlaces

cruzados entre moléculas, lo que resalta el potencial de la cristalización y permite un mejor transporte de la cargas<sup>93</sup>.

Años después, en el 2017, Pockett hace un anuncio muy importante en el que se justifica directamente la influencia de la interacción ion-plomo en la eficiencia de las celdas solares de perovskita de haluro de plomo<sup>94</sup>, lo que permitió comprender de manera más profunda los mecanismos que hay detrás de la eficiencia y la degradación de las celdas solares de perovskita.

Actualmente, la investigación en el campo de los materiales de perovskitas ha ido avanzado y se ha enfocado en la búsqueda de nuevas estrategias para mejorar la estabilidad y durabilidad de las celdas solares de perovskita, incluido MAPbI<sub>3</sub>; el último récord registrado en dispositivos fotovoltaicos con material activo de perovskita es de 25% y lo publicó Kim en el año 2020<sup>95</sup>.

### **3.2. Material coloidal con estructura cristalina tipo perovskita de doble catión Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub>**

El material coloidal de Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub> es un tipo de perovskita de haluro de plomo el cual ha sido utilizado ampliamente en el campo de la energía fotovoltaica, en la investigación de celdas solares y dispositivos optoelectrónicos. Este material contiene una mezcla de tres componentes principales, cesio (Cs), formamidinio (FA) y yoduro de plomo (PbI<sub>2</sub>)

La proporción en la fórmula Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub> indica que el compuesto contiene una mayor concentración de formamidinio (FA) en comparación con cesio (Cs). Esta combinación de cationes (Cs<sup>+</sup> y FA<sup>+</sup>) junto con el anión de yoduro (I<sup>-</sup>) crean una estructura perovskita, la cual tiene propiedades ópticas y electrónicas que le permiten convertir la energía solar en electricidad<sup>96</sup>.

Entre los hitos más destacados en la investigación del compuesto Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub>, haciendo referencia al ámbito de los dispositivos fotovoltaicos de perovskita, se puede decir que entre los años 2009 al 2013, surge lo que se podría denominar la fase de descubrimiento del material, así como la publicación de los primeros estudios, esto debido a la incorporación

del catión de cesio en las perovskitas orgánicas e híbridas, como lo son los materiales: MAPbI<sub>3</sub> y FAPbI<sub>3</sub><sup>97</sup>.

Posteriormente, durante el periodo comprendido entre el 2014 y el 2016, se presentan estudios los cuales se enfocaban en mejorar la conversión de energía, es decir obtener celdas solares cada vez más eficientes, en estos trabajos se hace énfasis en la investigación de los procesos de fabricación, la optimización de las estructuras cristalinas, así como en la estabilidad de las perovskitas, incluyendo la perovskita de Cs<sub>0,1</sub>FA<sub>0,9</sub>PbI<sub>3</sub><sup>98-100</sup>.

La escalabilidad de los dispositivos fotovoltaicos fue estudiada, así mismo, la incorporación de estos materiales de perovskita a dispositivos prácticos como lo son las ventanas fotovoltaicas y los recubrimientos solares, esto se logró durante los años 2017 al 2019<sup>101-103</sup>.

En los años siguientes y hasta la fecha, la investigación se ha encaminado al mejoramiento de la estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos que usan esta perovskita de doble catión como capa activa, Cs<sub>0,1</sub>FA<sub>0,9</sub>PbI<sub>3</sub>; y a la comercialización de las primeras celdas solares debido al interés que despertó en el sector industrial. Adicionalmente, se han logrado hacer avances en técnicas de encapsulación del material activo, lo que es conocido como tecnología “core-shell”, al mismo tiempo se presenta evolución en el diseño de dispositivos fotovoltaicos<sup>104-106</sup>.

### **3.3. Puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub>**

Los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub> son materiales semiconductores con estructura tipo con tamaños de cristal del orden de los 10 nm, su composición está dada por cesio (Cs), plomo (Pb), bromo (Br), este tipo de material es utilizado en aplicaciones de optoelectrónica y en el campo de la fotónica, esto debido a las propiedades de absorción y emisión de luz, las cuales son muy eficientes<sup>107</sup>.

La primera vez que se mencionó el termino de punto cuántico fue hecho por Ekimov<sup>108</sup>, en su trabajo expone como el efecto cuántico de tamaño del cristal permite controlar y ajustar las propiedades tanto de emisión, como de absorción de luz. Años después, en el 2015, se

despierta el interés de explorar de incorporar los puntos cuánticos de perovskita, incluyendo los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub> en aplicaciones de diodos emisores de luz LEDs y en pantallas<sup>99,109,110</sup>.

Más adelante, en el año 2017, se hacen avances en lo que se refiere a la metodología de síntesis y a las técnicas de caracterización de los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub>, pero con la diferencia que se logró controlar las formas y tamaños del material final, lo que permitió obtener una mayor precisión en las propiedades ópticas del material<sup>111-114</sup>. En los años siguientes, los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub> incursionan en nuevas aplicaciones de detección fotodiodo, aprovechando su alta eficiencia de emisión y capacidad para convertir eficientemente la luz en señales eléctricas<sup>115,116</sup>.

Actualmente, se ha logrado una integración, que se puede considerar como exitosa, el uso de los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub> en dispositivos de visualización como los son paneles de luces LEDs, pantallas de muy alta calidad de color y eficiente.

## CAPÍTULO IV DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se hace la descripción de los reactivos, así como las técnicas de caracterización utilizadas en el proyecto de investigación. Se describe la metodología de síntesis para la obtención de los materiales de perovskita,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ,  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$  y QDs  $\text{CsPbBr}_3$ .

### 4.1. Metilamonio de yoduro de plomo - $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI<sub>3</sub>)

#### a. Reactivos y materiales

Todos los productos químicos utilizados fueron de grado analítico. Yoduro de plomo ( $\text{PbI}_2$  99,9 %), N-N-dimetilformamida anhidra (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), bromuro de metilamonio (MABr) ( $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{-HBr}$ ), yoduro de metilamonio (MAI) ( $\text{CH}_3\text{IN}$ ), dietiléter ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>O de Sigma Aldrich Co., poli(3,4-etilendioxitiofeno) poliestireno sulfonato (PEDOT: PSS) obtenido del Grupo Heraeus; y [6,6]fenil-C61-ácido butírico metil éster (PCBM) y óxido de indio y estaño (ITO), 15  $\Omega$ ; son de Luminescence Technology Corp (LUMTEC).

#### b. Metodología de síntesis del material perovskita de MAPbI<sub>3</sub>

La solución de la perovskita de yoduro de metilamonio de plomo se sintetizó dentro de la caja de guantes con atmósfera controlada de nitrógeno, para esto se usaron 0.623 g (0.013 mol) de  $\text{PbI}_2$  mezclado con dos solventes, 1 mL DMSO y 0.96  $\mu\text{L}$  DMF, luego la solución se calentó a 150 °C durante 20 minutos y se llevó a temperatura ambiente, finalmente se adicionaron 2 mg (0.013 mol) de MAI<sup>82</sup>.

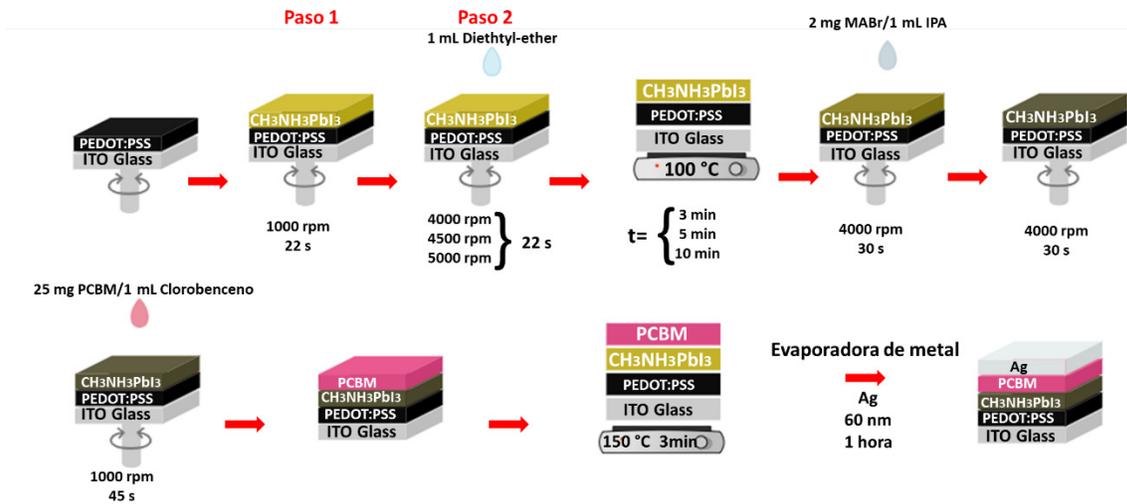
### c. Caracterización morfológica y estructural de la película MAPbI<sub>3</sub>

Para la caracterización morfológica y estructural de la película de perovskita MAPbI<sub>3</sub>, se depositó una capa uniforme sobre un vidrio conductor de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), se caracterizó haciendo uso de la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X.

### d. Aplicación a un celda fotovoltaica de estructura

#### ITO/PEDOT:PSS/MAPbI<sub>3</sub>/PCBM/Ag.

Debido a las características ya mencionadas de la perovskita MAPbI<sub>3</sub>, se incorporó este material dentro de una celda solar como capa activa del dispositivo, la celda solar que se fabricó siguió la estructura ITO/PEDOT:PSS/MAPbI<sub>3</sub>/PCBM/Ag; a continuación, se describe el proceso de fabricación del dispositivo y el esquema mostrado en la Figura 4.1.



**Figura 4.1. Esquema de síntesis y ensamblaje de la celda solar con estructura ITO/PEDOT:PSS/MAPbI<sub>3</sub>/PCBM/Ag.**

Sobre un substrato dopado con ITO, el cual tiene un área de 2.5 cm<sup>2</sup>, fue depositada la capa del polímero transportador de huecos, para esto, se usaron 200 μL de PEDOT:PSS (el cual

actúa como un material transportador de huecos) a una velocidad de 3000 rpm por 30 segundo.

Seguidamente, la película de perovskita MAPbI<sub>3</sub> se obtuvo en un proceso de dos pasos, como se explicó con el método de lavado antisolvente; el primer paso consistió en el depósito en estático de la solución de perovskita MAPbI<sub>3</sub> sobre la película PEDOT:PSS, con el fin de lograr uniformidad en la capa, se llevó a cabo a una velocidad de 1000 rpm durante 22 segundos; en el segundo paso, la velocidad de rotación del depósito de perovskita, se aumentó a 4500 rpm y se realizó el depósito por goteo del antisolvente (1 mL de dietiléter).

Una vez terminados los ciclos de recubrimiento por giro, se sometió a un proceso de calentamiento en una placa calefactora a 100°C por 10 minutos, esto con el fin de garantizar la eliminación de exceso de solventes. Posteriormente, 25 mg (0.027 mol) de PCBM (actúa como material transportador de electrones) y fueron disueltos en 1 mL de clorobenceno, por revestimiento por rotación, se depositó sobre la capa de perovskita MAPbI<sub>3</sub> a 1000 rpm durante 45 s; todos los depósitos por centrifugado se llevaron a cabo a condiciones ambientales.

Finalmente, el contraelectrodo o ánodo de plata fue depositado usando un evaporador térmico, el cual opera a una presión de alto vacío de 10<sup>-6</sup> Torr y una velocidad de evaporación de 1 Å/s, sobre el dispositivo se colocó una máscara, para delimitar el área activa de la celda a 0.082 cm<sup>2</sup>, el espesor del electrodo fue de 60 nm de espesor.

## **4.2. Perovskita de doble catión a base de Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub>.**

### **a. Reactivos y materiales.**

Todos los productos químicos utilizados fueron de grado analítico. Yoduro de plomo (PbI<sub>2</sub>, 99.9 %), carbonato de cesio (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 99.9%), ácido oleico (C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> OA, 90%), oleilamina (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> OLA, 70% ), 1-octadeceno (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>CH=CH<sub>2</sub> ODE, 90%), acetato de formamidinium (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub> \* C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. FA-Ac, 98%), etil acetato (CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, EtOAc 99%), metil acetato (CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub> ME-Ac, 99%), n- octano anhidro (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub> 99.9%), óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>, 15%),

clorobenceno anhidro ( $C_6H_5Cl$ , 99.8%), spiro-OMETAD 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene, >99%), tributilo fosfato ( $(C_4H_9O)_3PO$ , TBP >99%), acetonitrilo anhidro ( $CH_3CN$ , ACN >99.8%) y sal de litio bis(trifluorometano)sulfonimida ( $CF_3SO_2NLiSO_2CF_3$ , LiTfSi >99%) de Sigma Aldrich Co. Óxido de indio y estaño (ITO), 15  $\Omega$ ; son de Luminescence Technology Corp (LUMTEC).

### **b. Síntesis de puntos cuánticos de yoduro de cesio plomo CsPbI<sub>3</sub>**

Los puntos cuánticos de CsPbI<sub>3</sub> fueron sintetizados siguiendo el método de inyección en caliente o *hot injection*, por sus siglas en inglés. El proceso de síntesis se realizó modificando la metodología reportada por Protesescu<sup>117</sup>, se llevó a cabo en dos fases, la primera es la preparación del oleato de cesio, el cual es mostrado la Figura 4.2; y la segunda, es la preparación de la solución con los precursores de plomo y yodo.

Para la preparación del oleato de cesio, se usa un matraz de tres bocas de 50 mL, para esto, se tomaron 0.407 g (0.0012 mol) de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1.5 mL OA y 20 mL de ODE, se dejó en calentamiento a 80°C por media hora en vacío y en agitación constante (Figura 4.2-I), posteriormente, se aumentó la temperatura hasta llegar a los 120°C por una hora más, una vez pasada la hora (Figura 4.2-II), se cambió la atmósfera a flujo constante de nitrógeno y se incrementó rápidamente la temperatura hasta los 150°C (Figura 4.2-III), una vez alcanza los 150°C, se disminuye la temperatura y se mantiene a 120°C en vacío (Figura 4.2-IV).

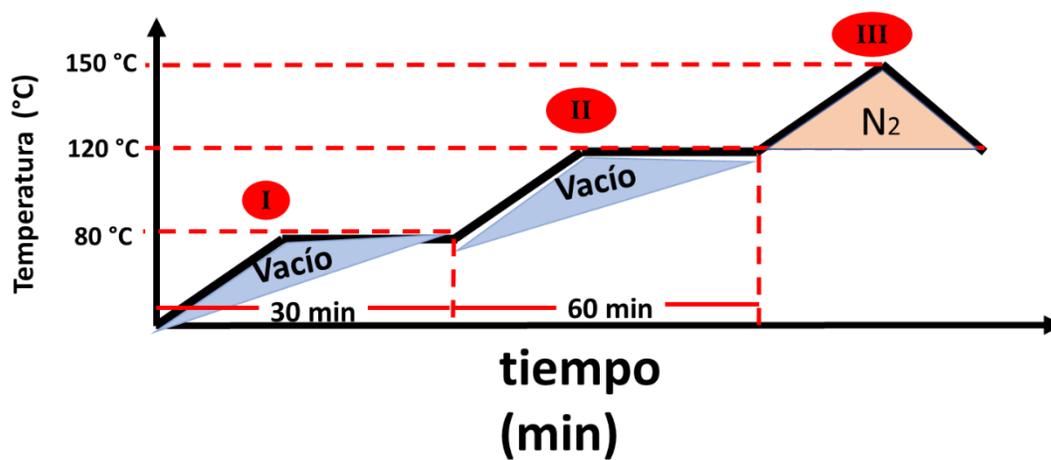
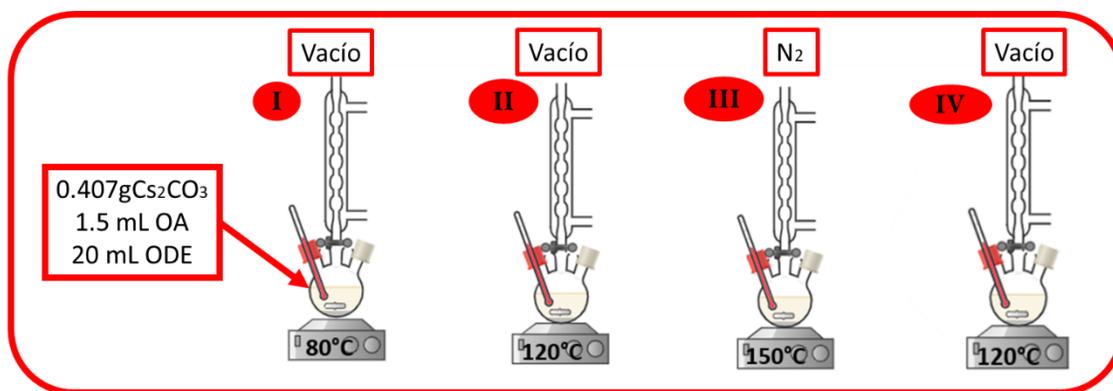


Figura 4.2. Esquema de preparación del oleato de cesio.

El esquema de la preparación de la solución con los precursores es mostrado en la Figura 4.3. En un matraz de tres bocas de 100 mL, se pesó 1 g de PbI<sub>2</sub> y 50 mL de ODE, se calentó a una temperatura de 80°C en vacío y con vigorosa agitación (Figura 4.3-I), pasados 30 minutos, se aumentó la temperatura hasta alcanzar los 120°C y se mantiene así por 1 hora más, se debe mantener agitación continua (Figura 4.3-II); seguidamente, se hace la inyección de la mezcla de los ligandos (5 mL de OA y 5 mL de OLA, los cuales se tienen previamente a una temperatura de 130°C) (Figura 4.3-III), se hace cambio a una atmósfera controlada de nitrógeno y rápidamente se incrementa la temperatura hasta llegar a los 170°C, una vez la mezcla logra llegar a ese punto, se inyectan 4 mL de la solución de oleato de cesio (Figura 4.3-IV) y se quenchea rápidamente la reacción con un choque térmico en un baño de hielo (Figura 4.3-V).

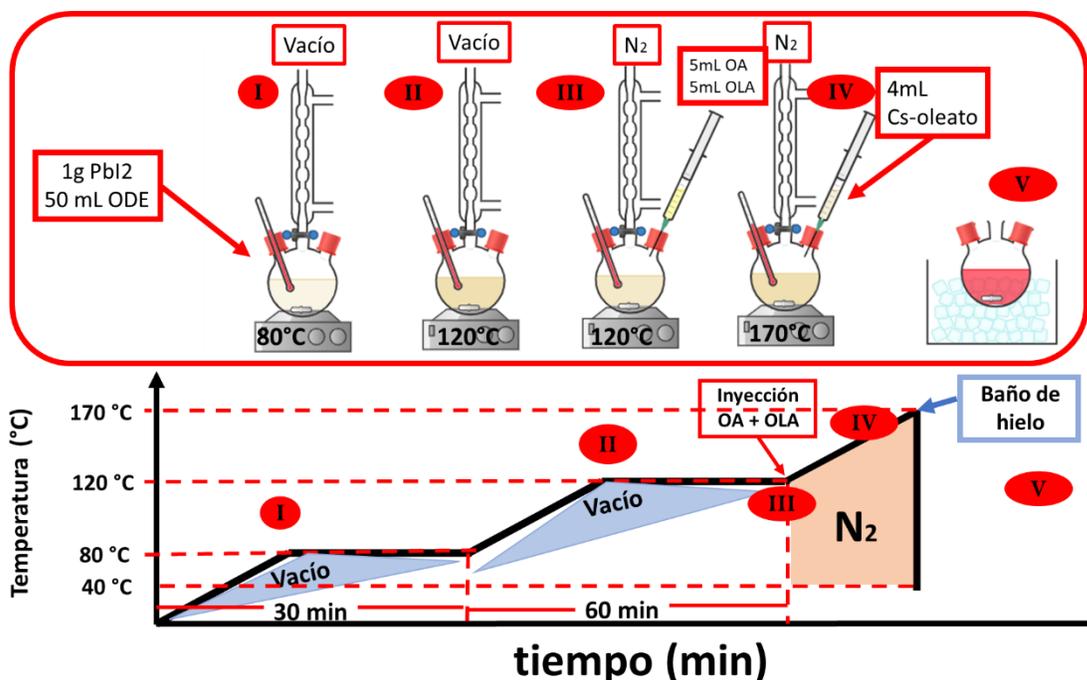


Figura 4.3. Esquema de la formación de los puntos cuánticos de  $\text{CsPbI}_3$  por el método de inyección caliente.

### c. Síntesis de puntos cuánticos de yoduro de formamidinio y plomo $\text{FAPbI}_3$

Los puntos cuánticos de yoduro de formamidinio y plomo,  $\text{FAPbI}_3$ , fueron sintetizados modificando la metodología de Protesescu<sup>118</sup>, al igual que los puntos cuánticos de  $\text{CsPbI}_3$ , se realizó en dos partes; en la primera etapa se hace la preparación de la solución de oleato de formamidinio, en un matraz de 50 mL, se mezclaron 10.42 g de acetato de formamidinio junto con 20 mL OA, en vacío continuo, se calienta a  $60^\circ\text{C}$  por 10 minutos (Figura 4.4-I), seguidamente, se aumenta la temperatura hasta alcanzar  $80^\circ\text{C}$ , se deja la solución 10 minutos a esta temperatura (Figura 4.4-II), y posteriormente se aumenta la temperatura hasta llegar a los  $120^\circ\text{C}$ , la solución se deja a esta temperatura y agitación constante hasta que se disuelva completamente el acetato de formamidinio (Figura 4.4-

III), lo que aproximadamente suele durar 90 minutos, en este punto, se cambia a flujo continuo de nitrógeno y se baja la temperatura hasta los 90°C (Figura 4.4-IV).

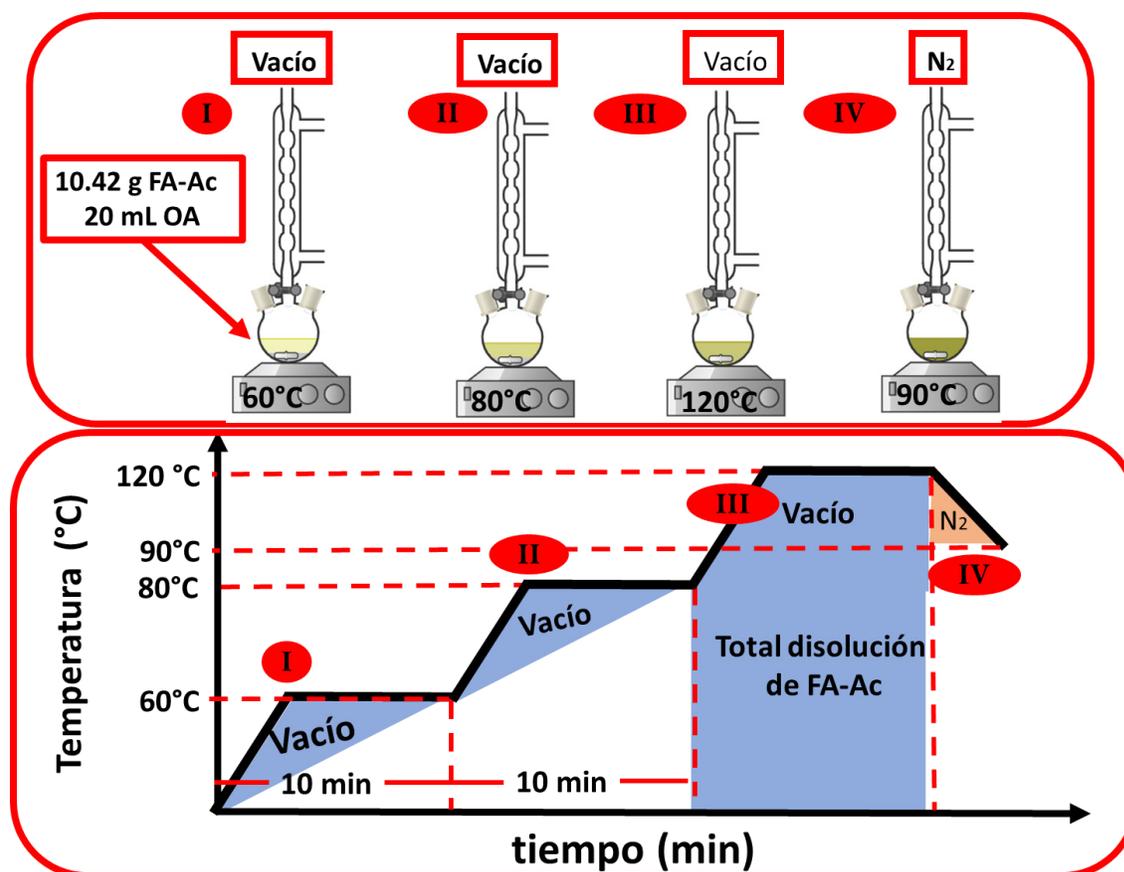


Figura 4.4. Esquema de preparación del oleato de formamidinium.

Para la solución precursora de plomo y yodo, se usa un matraz de tres bocas de 100 mL, en él, se mezclan 0.35g de  $PbI_2$  con 20 mL de ODE, en vacío y con agitación continua se calienta la solución a 120°C durante 20 minutos (Figura 4.5-I); se cambia a flujo de nitrógeno y se realizó la inyección de la mezcla de ligandos de OA y OLA (Figura 4.5-II), e inmediatamente se baja la temperatura de la reacción hasta los 80°C (Figura 4.5-III), cuando la temperatura de solución es estable, se inyectan 5 mL de la solución del acetato de formamidinium; se corta la reacción pasando por un baño de hielo hasta llegar a una temperatura alrededor de los 40°C (Figura 4.5-IV).

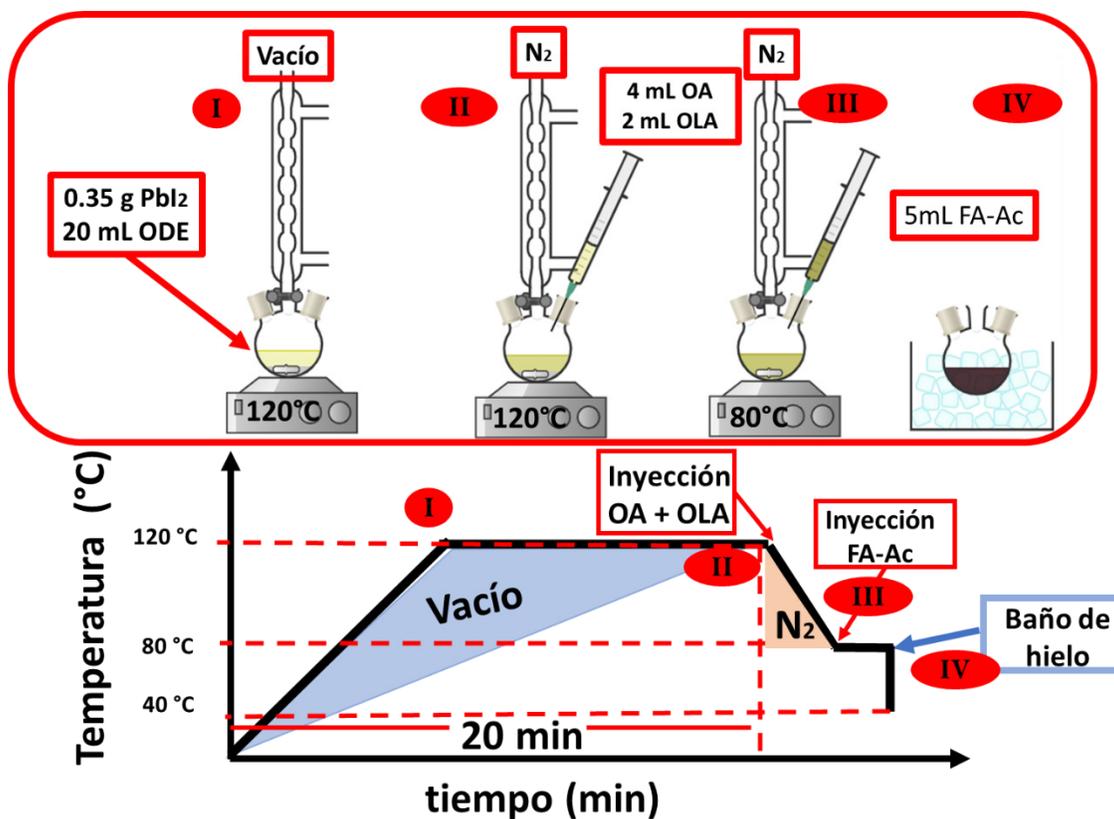


Figura 4.5. Esquema de la síntesis de puntos cuánticos de FAPbI<sub>3</sub> por el método de inyección caliente.

#### d. Purificación de los puntos cuánticos de CsPbI<sub>3</sub> y FAPbI<sub>3</sub>

En el proceso de purificación de los puntos cuánticos de CsPbI<sub>3</sub> y FAPbI<sub>3</sub> se realizan dos lavados, en el primero, por cada 25 mL de solución de punto cuántico en crudo, se adicionaron 10 mL de MeOAc y se centrifuga a 5000 rpm por 5 min, se descarta el sobrenadante, y al precipitado, se le realiza el segundo lavado, el cual consiste en dispersar los puntos cuánticos en 5 mL de hexano y mezclarlo con 10 mL de MeOAc, para posteriormente separar el precipitado del sobrenadante, el cual es descartado tras la centrifugación; el precipitado resultante es dispersado en hexano.

### **e. Intercambio de cationes**

Para obtener los puntos cuánticos de  $Cs_{1-x}FA_xPbI_3$ , se debe realizar una reacción de intercambio de cationes, para esto, se siguió la siguiente metodología:

- ✓ Preparación de las soluciones precursoras de los cationes, es decir, los puntos cuánticos de  $CsPbI_3$  y de  $FAPbI_3$ .
- ✓ Lavado y purificación de las soluciones precursores.
- ✓ Se dispersan las soluciones de puntos cuánticos ya purificados a una concentración de 60mg/mL en octano anhidro.
- ✓ Como se deseaba obtener el punto cuántico de  $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$ , se mezclan las soluciones de los puntos cuánticos, a una relación molar de 9:1, es decir, 100  $\mu$ L de la solución de los puntos cuánticos de  $CsPbI_3$  y 900  $\mu$ L de los puntos cuánticos de  $FAPbI_3$ .
- ✓ Crecimiento de cristales: Tras el intercambio de cationes, la solución se deja enfriar somete a un proceso de enfriamiento controlado para permitir el crecimiento de cristales de  $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$ . Durante este paso, los iones se organizan en una estructura perovskita tridimensional.

### **f. Aplicación de los puntos cuánticos de doble catión de $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$ a una celda solar multicapa de puntos cuánticos**

La estructura con la que se ensambló la celda solar multicapa de puntos cuánticos de doble catión de  $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$  fue ITO/SnO<sub>2</sub>/  $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$ /Spiro-OMETAD/Au<sup>119</sup>:

Sobre un substrato dopado con ITO, se depositó la capa del SnO<sub>2</sub>, la cual actúa como material transportador de electrones (MTE) para esto, se usaron 200  $\mu$ L de una solución de SnO<sub>2</sub> al 7.5%, y fue depositado de forma estática a una velocidad de 3000 rpm por 30 segundos, seguidamente, se sometió a un proceso de calentamiento a 150°C por 30 minutos para la eliminar el exceso de agua.

Dentro de una caja de guantes, con atmosfera controlada de nitrógeno, la película del material coloidal de perovskita  $Cs_{1-x}FA_xPbI_3$  fue depositada en un proceso de dos pasos de 30 segundos; el primer paso consistió en el depósito en estático; 30  $\mu$ L de la solución de

perovskita  $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$  recubrieron la película  $\text{SnO}_2$ , con el fin de lograr uniformidad en la capa, se llevó a cabo a una velocidad de 3000 rpm durante 20 segundos; al segundo 21, se aumentó la velocidad de depósito a 4000 rpm, y para remover el exceso de la mezcla oleatos presente en la solución de puntos cuánticos, se inyectaron 200  $\mu\text{L}$  de EtOAc, posteriormente, se somete a un tratamiento de irradiación de luz ultravioleta durante 4 minutos, el proceso del depósito de la película de los puntos cuánticos de  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$  se repitió 5 veces, es decir, se logró un bloque de 5 capas de puntos cuánticos.

La solución de spiro-OMETAD (actúa como material de transportador de huecos MTH) se preparó dentro de la caja de guantes, para esto se usaron 0.072 g de spiro-OMETAD y se dispersó en 1 mL de clorobenceno, 28.8  $\mu\text{L}$  de TBP y 17.5  $\mu\text{L}$  de una solución conocida como “solución stock” (520 mg de Li-TFSi/1 mL de acetonitrilo), de esta solución, se tomaron 60  $\mu\text{L}$ , y se depositaron de forma dinámica a una velocidad de 4000 rpm por 30 segundos.

La capa del contraelectrodo de oro se realizó por evaporación térmica, la cual opera a una presión de alto vacío de  $10^{-6}$  Torr y una velocidad de evaporación de 0.5  $\text{\AA}/\text{s}$ , sobre el dispositivo se colocó una máscara, para delimitar el área activa de la celda a  $0.121 \text{ cm}^2$ , el espesor del electrodo fue de 80 nm de espesor.

### **4.3. Puntos cuánticos de $\text{CsPbBr}_3$**

#### **a. Reactivos y materiales**

Todos los compuestos, materiales y disolventes utilizados para la síntesis del  $\text{CsPbBr}_3$ , así como para la fabricación de los LED se emplearon tal como se recibieron de sus correspondientes empresas proveedoras sin mayor purificación.

$\text{PbBr}_2$  (ABCR, 99,999 %),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (Sigma-Aldrich, 99,995 %), 1-Octadeceno (ODE, Sigma-Aldrich, 90 %), ácido oleico (OA, Sigma-Aldrich, 90 %), oleilamina (OLEA, Sigma-Aldrich, 70 %), hexano (Sigma-Aldrich, 99 %), acetato de metilo (MeOAc, Sigma-Aldrich, 99,5 %). Los LED se fabricaron con los siguientes materiales: sustratos ITO (20x20 mm, 20  $\text{Ohm}\cdot\text{Sq}^{-1}$ ), poli(4-butiltrifentilamina) PEDOT:PSS (Heraeus Clevios AI 4083)), Poli(N,N'-bis-4-butilfenil-N,N'- bisfenil)bencidina (poli-TPD, Lumtec, 97 %),

(1,3,5-triazina-2,4,6-triil)tris(benceno3,1-diil)tris(óxido de difenilfosfina), 2,4,6 -Tris[3-(difenilfosfinil)fenil]- 1,3,5-triazina (PO-T2T, Lumtec, 99 %), Aluminio (Lesker, 99,99%, gránulos), cola fotocurable encapsulante (Lumtec LTU001) y cubreobjetos de vidrio (thermo Scientific MENZBC080080A120).

### b. Síntesis de los puntos cuánticos de bromuro de cesio plomo ( $\text{CsPbBr}_3$ ) por medio de la técnica de ultrasonido

Los puntos cuánticos de bromuro de cesio plomo ( $\text{CsPbBr}_3$ ) fueron sintetizados por medio de la técnica de ultrasonido, se empleó una sonda ultrasónica VCX-500, la cual tiene una potencia de 500 W y una frecuencia operacional de 20 kHz, el proceso seguido para la síntesis es el siguiente:

En la Figura 4.6. se muestra el proceso de síntesis, y consta de dos partes en paralelo, la preparación del oleato de cesio, para esto, se usó un vaso precipitado de 20 mL, en el mezclan 5 mL de ODE y 0.3125 mL de OA, se somete al proceso de sonicación por 15 minutos (Figura 4.6.-I), posteriormente, se adicionan 0.0623 g de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  y la mezcla se sónica una vez más por 15 minutos (Figura 4.6.-II).

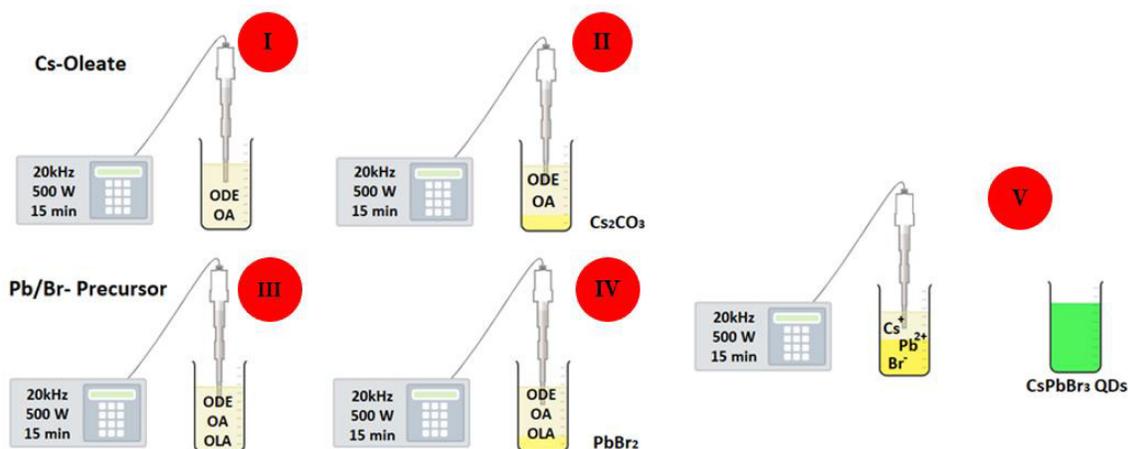


Figura 4.6. Esquema del proceso de síntesis de los puntos cuánticos de  $\text{CsPbBr}_3$  por medio de la técnica de ultrasonido.

Para la solución precursora, se usó un vaso precipitado de 20 mL, en él se mezclan 5 mL de ODE, 0.5 mL de OA y 0.5 mL de OLA, se sónica por 15 minutos (Figura 4.6.-III), seguido, se adicionan 0.697 g de  $\text{PbBr}_2$ , y esta solución es puesta en sonicación por 15 minutos (Figura 4.6.-IV).

Cuando se tienen las soluciones precursores con los iones disociados ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Br}^-$ ), son mezcladas y se someten a sonicación por 15 minutos (Figura 4.6.-V), pasado este proceso, se obtienen los puntos cuánticos de  $\text{CsPbBr}_3$  en crudo.

### **c. Purificación de los puntos cuánticos de $\text{CsPbBr}_3$**

Para el proceso de purificación se tomaron los puntos cuánticos de  $\text{CsPbBr}_3$  en crudo, son centrifugados a 5000 rpm durante 5 minutos, se separa el sobrenadante del precipitado, y el precipitado es dispersado en 5 mL de hexano, y se adicionan 5 mL de MeOAc, y son llevados a centrifugación a 5000 rpm por 5 minutos, se descarta el sobrenadante y se dispersa en hexano.

### **d. Aplicación de los puntos cuánticos de $\text{CsPbBr}_3$ a diodos emisores de luz (LED)**

Los puntos cuánticos de  $\text{CsPbBr}_3$  fueron incorporados como capa activa de dispositivos optoelectrónicos LED, los cuales se fabricaron siguiendo la siguiente estructura:



Se depositó una capa de PEDOT:PSS (el cual es un transportador de huecos) por spin-coating (3000 rpm, 30 segundos) sobre el sustrato de ITO, seguido de un primer calentamiento a 80 °C durante 10 minutos, y un segundo calentamiento a 120 °C durante 10 minutos más. Después de eso, una solución de Poli-TPD (tiene dos funciones, actúa como transportador de huecos y a su vez como bloqueador de paso de electrones) (6 mg/ml en clorobenceno) fue depositado por spin-coating (3000 rpm, 30 segundos) en atmósfera inerte dentro de una caja de guantes, y se realizó nuevamente el proceso de calentamiento del paso anterior. A continuación, los puntos cuánticos de  $\text{CsPbBr}_3$  fueron depositadas por spin-

coating (3000 rpm, 30 segundos) en atmósfera inerte y transferido a la evaporadora térmica. Luego, se evaporó una capa de PO-T2T (es el material transportador de electrones) de 40 nm sobre toda el área del sustrato, y los contactos de aluminio de 100 nm de espesor se depositaron posteriormente, en condiciones de alto vacío, utilizando una máscara de sombra que constaba de cuatro áreas activas de 0,08 cm<sup>2</sup> cada una. Finalmente, los contactos traseros fueron cubiertos con un pegamento foto curable y un portaobjetos de vidrio para encapsular el áreas activas tras exponerlos a un tratamiento de luz ultravioleta por 4 minutos.

**e. Caracterización de los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub> sintetizados por medio de la técnica de ultrasonido**

**i. Caracterización estructural y morfológica de los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub>.**

Para la caracterización estructural de los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub> se llevó a cabo por medio de la técnica de difracción de rayos X, mientras que la caracterización morfológica se logró haciendo uso de la microscopía de transmisión electrónica TEM.

**ii. Caracterización óptica de los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub>.**

La caracterización óptica se llevó a cabo con las técnicas de caracterización de absorción UV-visible y de fotoluminiscencia (PL), además se midió los tiempos de decaimiento de los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub>.

**f. Caracterización de los diodos emisores de luz (LEDs)**

El rendimiento de los dispositivos LEDs fabricados fue medido mediante una esfera integradora, se evaluó la densidad de corriente, es decir, la cantidad de corriente eléctrica que atraviesa el área del dispositivo; la intensidad lumínica hace referencia a la cantidad de luz emitida en una dirección específica; y la eficiencia cuántica externa (EQE), es la cantidad de fotones de luz emitidos en relación con la corriente eléctrica aplicada al LED.

## CAPÍTULO V RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados del proceso síntesis para la película de  $CH_3NH_3PbI_3$ , el material coloidal de la perovskita de doble catión de  $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$  y los puntos cuánticos de  $CsPbBr_3$ ; así como los resultados de las técnicas de caracterización que se le aplicaron a cada material, y la evaluación de los dispositivos en los que se aplicaron; también se muestra la discusión de los mismos resultados.

### 5.1. Metilamonio de yoduro de plomo - $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPbI<sub>3</sub>)

a) Caracterización morfológica y estructural de la perovskita MAPbI<sub>3</sub>

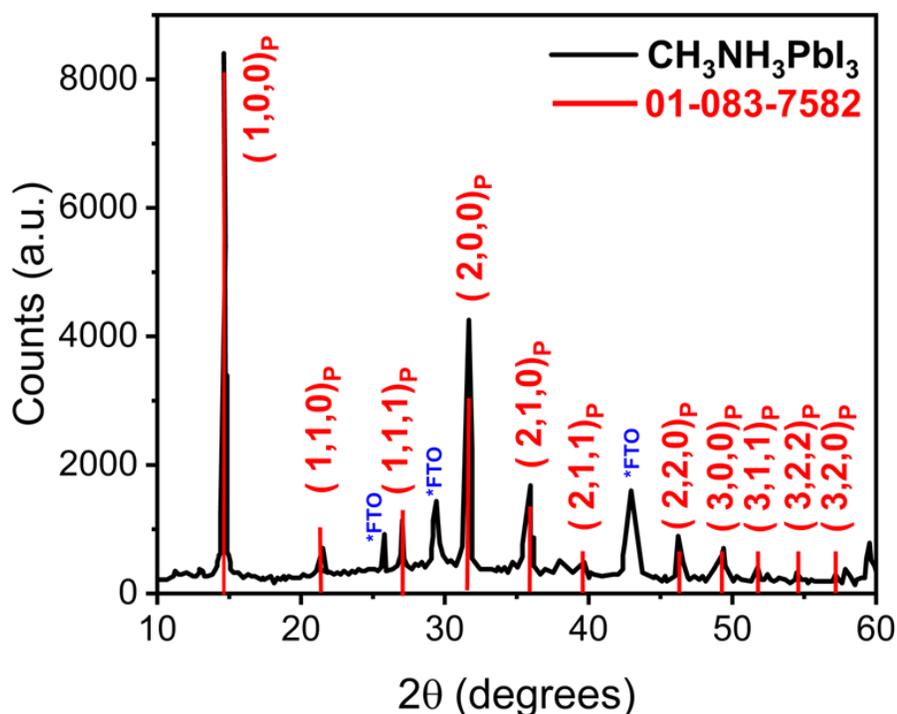
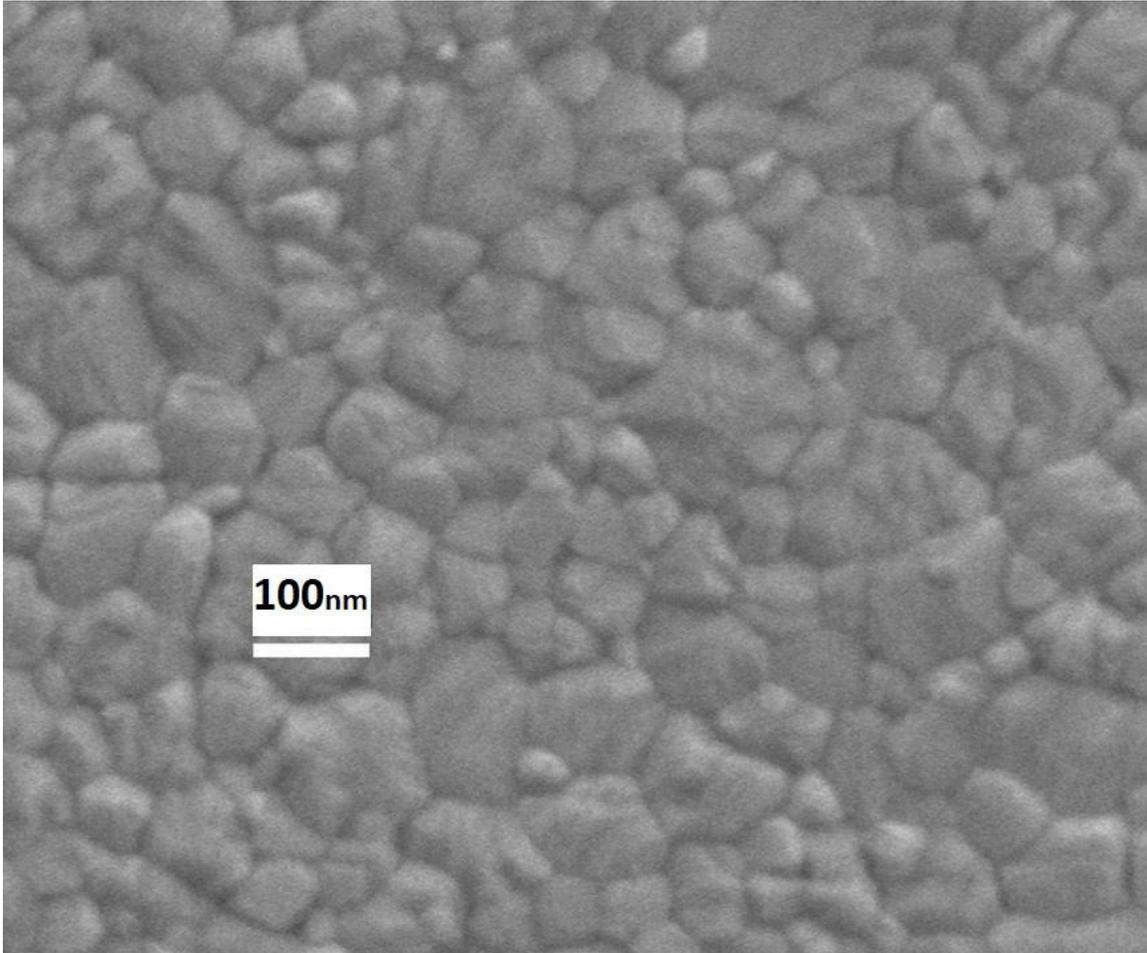


Figura 5.1. Difracción de rayos X para la perovskita MAPbI<sub>3</sub>.

En la Figura 3.2, se presenta el espectro de difracción de Rayos X para la perovskita MAPbI<sub>3</sub>. La película muestra picos bien definidos y centrados en 14.8°, 21.5°, 26.5°, 31.8°, 35°, 39.1°, 43.5°, 48.9°, 52°, 55° y 58° corresponden a los planos (1 0 0), (1 1 0), (1 1 1),

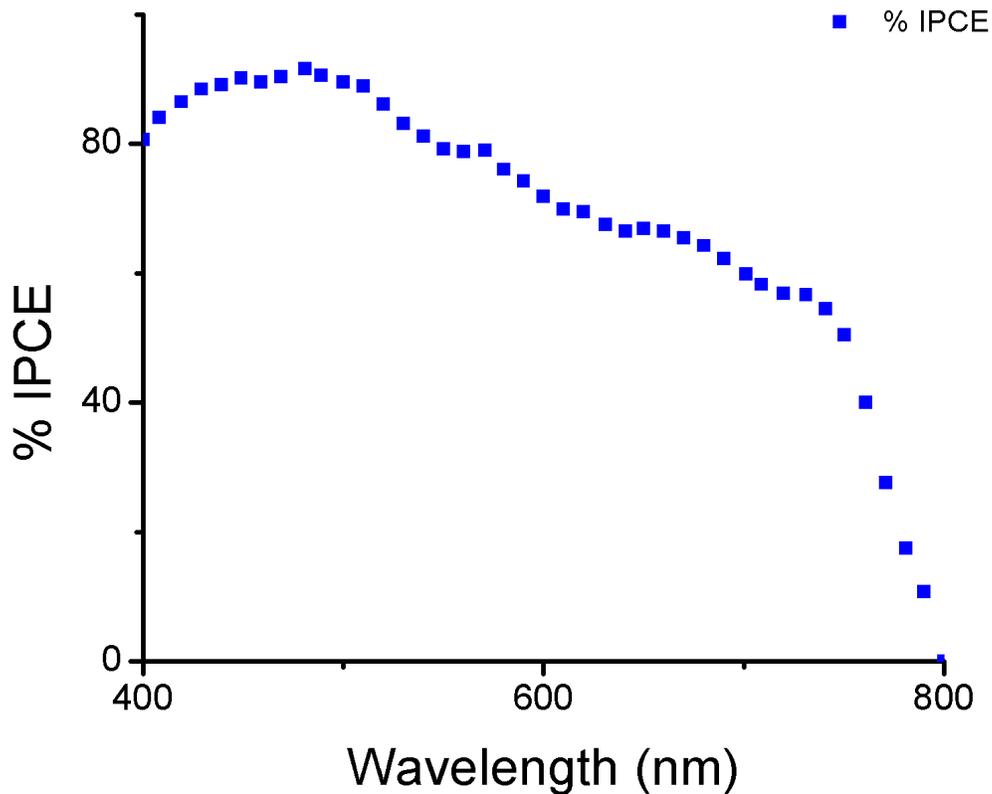
(2 0 0), (2 1 0), (2 1 1), (2 2 0), (3 0 0), (3 1 1), (2 2 2) y (3 2 0) respectivamente para una estructura de perovskita tetragonal<sup>121,122</sup>, con número de tarjeta JPCD 01-083-7582. El FTO muestra picos centrados en 26,9°, 29,5 y 43,1°.



**Figura 5.2. Microscopía de barrido electrónico para la perovskita MAPbI<sub>3</sub>.**

La Figura 5.2, muestra la imagen SEM de la capa de perovskita MAPbI<sub>3</sub>, en la cual el tamaño promedio del cristal es de 200 nm, esta película obtenida tiene características similares a las reportadas en la literatura por otros autores<sup>123</sup>.

b) Caracterización fotones incidentes convertidos a corriente eléctrica- IPCE  
(*incident photon to current electric*)



**Figura 5.3. Caracterización (IPCE) Fotones incidentes a corriente eléctrica de la celda ITO/PEDOT: PSS/MAPbI3/PCBM/Ag.**

El IPCE, o "Incident Photon-to-Current Efficiency" (Eficiencia de Fotones Incidentes a Corriente, en español), es una medida utilizada en dispositivos fotovoltaicos para evaluar su eficiencia en la conversión de fotones incidentes en corriente eléctrica. La eficiencia de una celda solar está determinada por qué tan bien absorbe y convierte la luz solar entrante en corriente eléctrica, y varios factores están involucrados.

La Figura 5.3, muestra la caracterización IPCE para una celda a base de MAPbI<sub>3</sub>, se observó que el dispositivo fabricado absorbe entre 54% a 92% del rango de absorción principal, el cual se ubica principalmente entre 400 y 750 nm; cuando la longitud de onda se ubica a 400 nm la celda solar absorbe al 80%, y a 750 nm la absorción es igual al 50%, siendo, a 480 nm la celda mostró el mayor porcentaje de absorción, IPCE=92%.

## **5.2. Perovskita de doble catión a base de Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub>.**

### a) Caracterización morfológica de los puntos cuánticos de CsPbI<sub>3</sub>.

En la Figura 5.4. se muestra la imagen de una micrografía TEM de los puntos cuánticos de CsPbI<sub>3</sub>, en la imagen se observa que los puntos cuánticos se encuentran organizados con un tamaño de partícula de 10.2 nm.

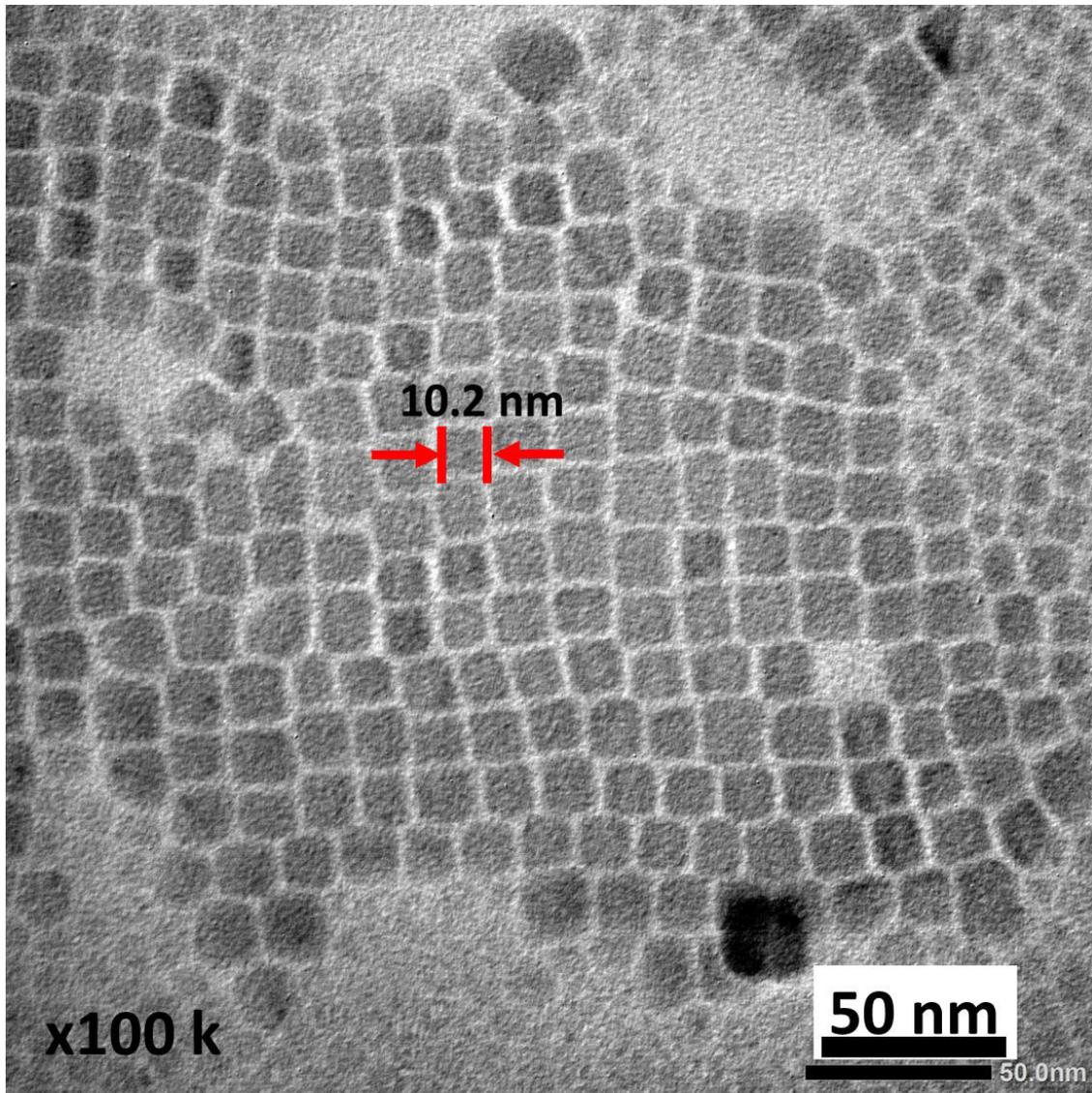
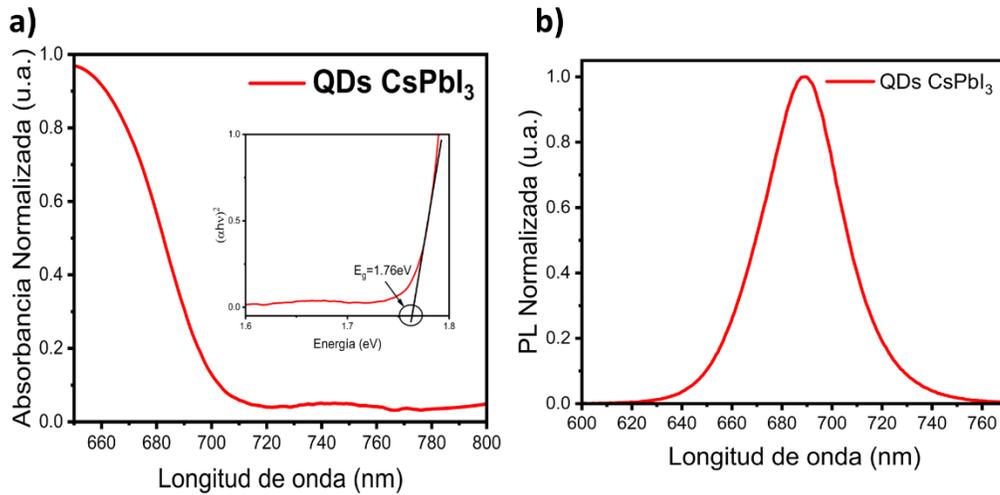


Figura 5.4. Micrografía MET para los puntos cuánticos CsPbI<sub>3</sub>.

b) Caracterización óptica de los puntos cuánticos de CsPbI<sub>3</sub>.



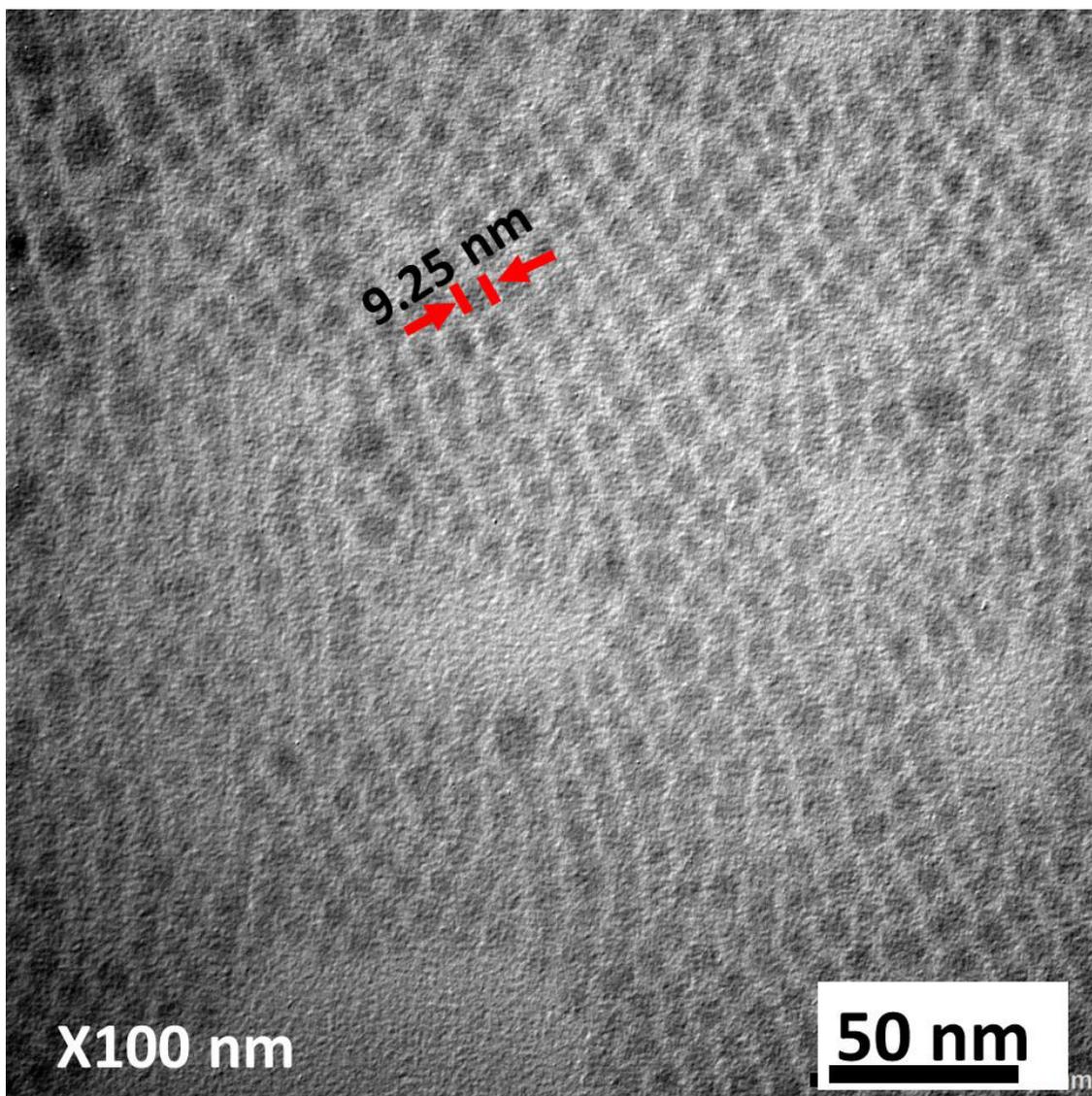
**Figura 5.5. Espectro de absorción UV-visible para puntos cuánticos de CsPbI<sub>3</sub>.**

En la Figura 5.5. se muestra la caracterización óptica de los puntos cuánticos de CsPbI<sub>3</sub>, a) corresponde al espectro de absorción UV-visible, se observa que los puntos cuánticos absorben desde los 710 nm, lo que corresponde a la zona del rojo en el espectro de luz visible (ver Figura 5.6.), con este espectro se calculó el ancho de banda prohibido  $E_g = 1.76 \text{ eV}$ , b) se puede ver el espectro de fotoluminiscencia, donde el pico de emisión se ubica a una longitud de onda de 688 nm.



**Figura 5.6. Puntos cuánticos de CsPbI<sub>3</sub> en crudo.**

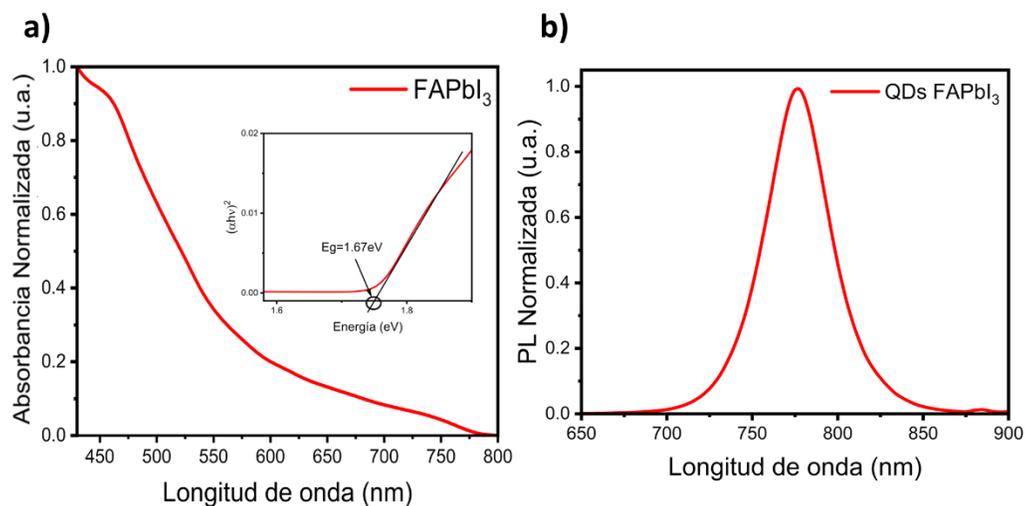
c) Caracterización morfológica de los puntos cuánticos de FAPbI<sub>3</sub>.



**Figura 5.7. Micrografía MET de los puntos cuánticos de FAPbI<sub>3</sub>.**

En la Figura 5.7. se puede observar la imagen de una micrografía MET de los puntos cuánticos de FAPbI<sub>3</sub>, en la imagen se aprecia que al igual que los puntos cuánticos de CsPbI<sub>3</sub>, los QDs de FAPbI<sub>3</sub> tienen un alto grado de organización, lo que implica una alta cristalinidad, el tamaño de partícula para estos QDs es de 9.25 nm.

d) Caracterización óptica de los puntos cuánticos de FAPbI<sub>3</sub>.



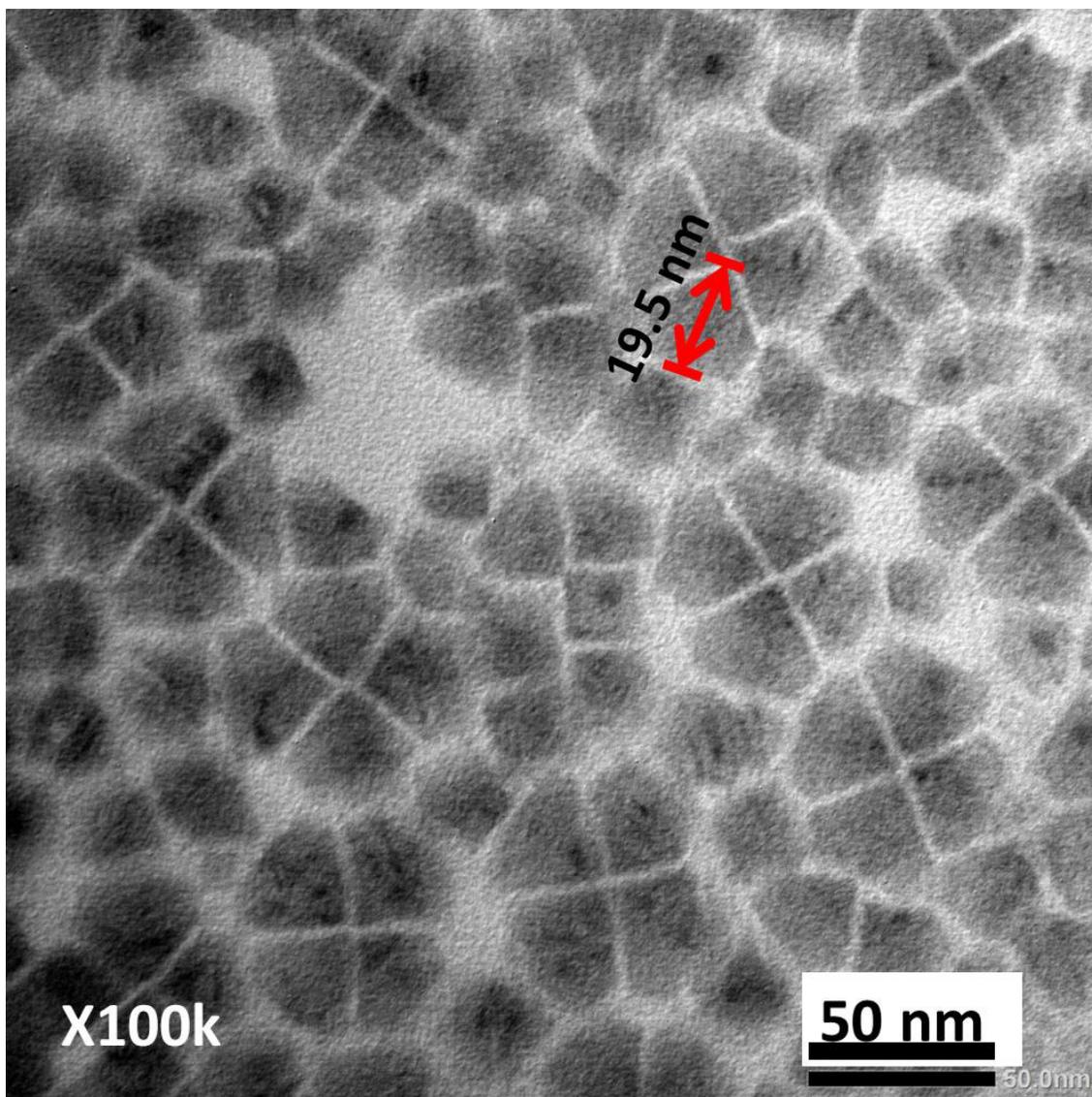
**Figura 5.8. Espectro de absorción para puntos cuánticos de FAPbI<sub>3</sub>.**

La caracterización óptica de los puntos cuánticos de FAPbI<sub>3</sub> es mostrada en la Figura 5.8, El espectro de absorción UV-visible se muestra en la Figura 5.8-a), se puede observar que los puntos cuánticos de FAPbI<sub>3</sub> presentan absorción desde los 780 nm, lo que corresponde a la zona del infrarrojo cercano (NIR), ver Figura 5.9, con este espectro realizó el cálculo el ancho de banda prohibido  $E_g = 1.67 \text{ eV}$ , en la Figura 5.8-b) se observa el espectro de fotoluminiscencia, donde el pico de emisión se ubica a una longitud de onda de 775 nm.



**Figura 5.9. Puntos cuánticos de FAPbI<sub>3</sub> en crudo.**

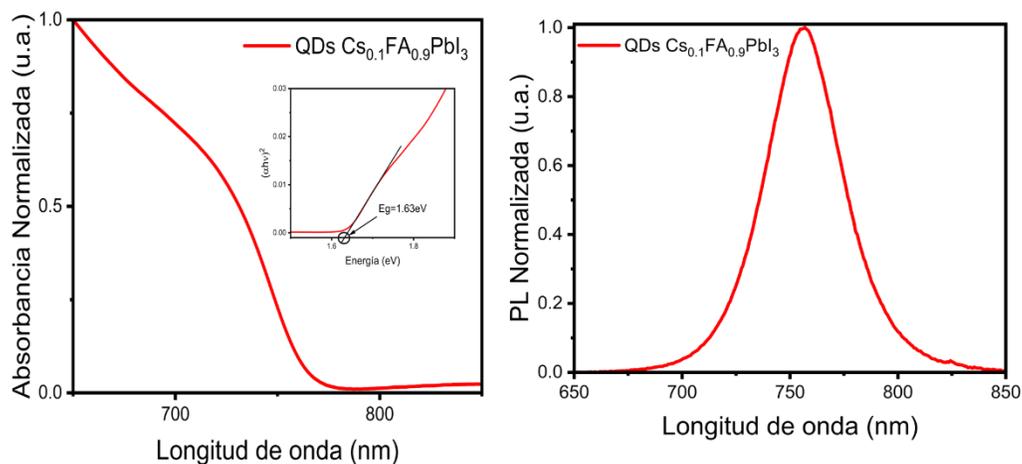
e) Caracterización morfológica de los puntos cuánticos de  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ .



**Figura 5.10. Micrografía MET de los puntos cuánticos de  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ .**

En la Figura 5.10. se observa la imagen de una micrografía MET de los puntos cuánticos de  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ , los cristales tienen una forma que se asemeja a triángulos, con un tamaño promedio de cristal de 19.5 nm, también se puede apreciar que se presentan aglomeramientos de a cuatro cristales, emulando una forma de trébol.

f) Caracterización óptica de los puntos cuánticos de  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ .



**Figura 5.11. Espectro de absorción UV-visible para puntos cuánticos de  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ .**

En la Figura 5.11, la caracterización óptica de los puntos cuánticos de  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$  es mostrada. El espectro de absorción UV-visible corresponde a la Figura 5.11-a), se puede observar que la absorción inicia a una longitud de onda de 766 nm, lo que corresponde a la zona del infrarrojo cercano (NIR), con este espectro se calculó el ancho de banda prohibido  $E_g = 1.63 \text{ eV}$ , en la Figura 5.11-b) se observa el espectro de fotoluminiscencia, donde el pico de emisión se ubica a una longitud de onda de 755 nm.

g) Caracterización de la celda solar multicapa con el material coloidal de  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ .

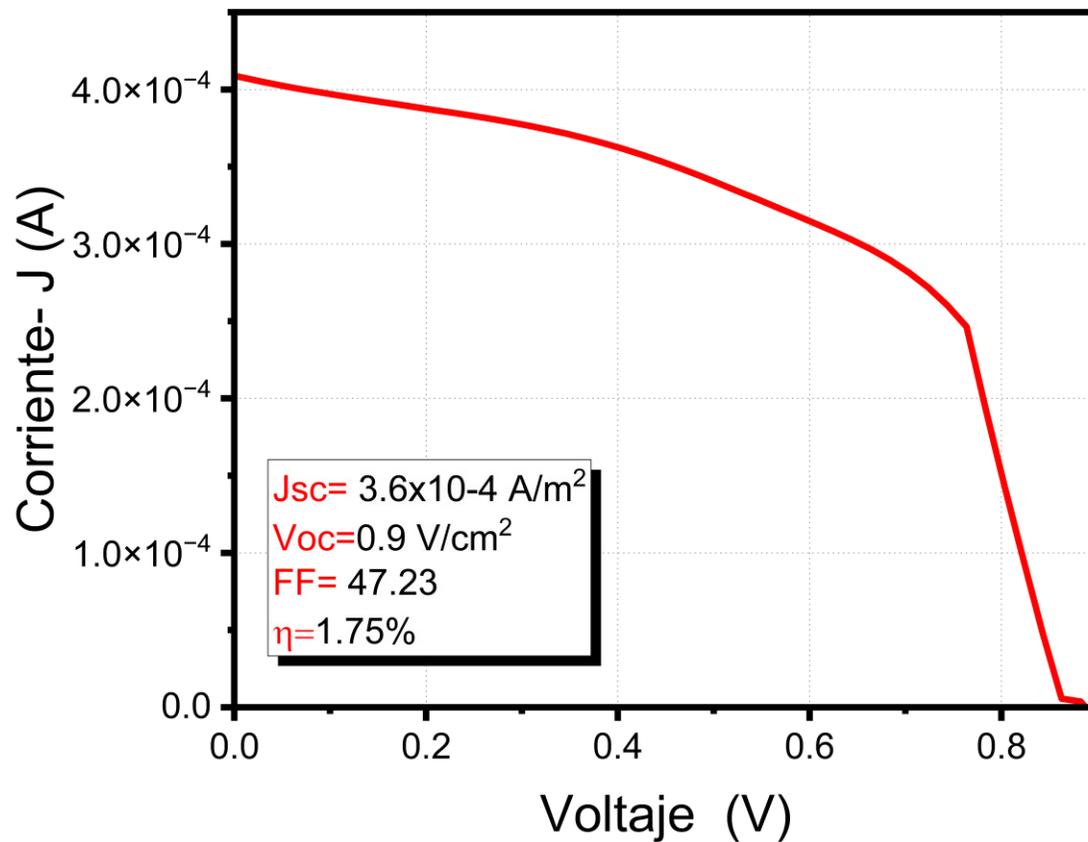


**Figura 5.12. Batch de celdas fabricadas con estructura ITO/SnO<sub>2</sub>/QDs  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ /Spiro-OMETAD/Au.**

En la Figura 5.12, es mostrado el lote de celdas fotovoltaicas terminadas que se fabricó usando el material sintetizado  $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$  (la estructura de la celda fabricada fue ITO/SnO<sub>2</sub>/ $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ /Spiro-OMETAD/Au). Se puede observar que en los dispositivos obtenidos se ve un efecto de película espejo, lo que es indicador de una buena deposición de las películas de cada material.

Usualmente, 16 dispositivos conforman un lote, se hace la medición de cada uno de ellos y posteriormente se realiza un tratamiento estadístico de su desempeño (ver Anexo 6).

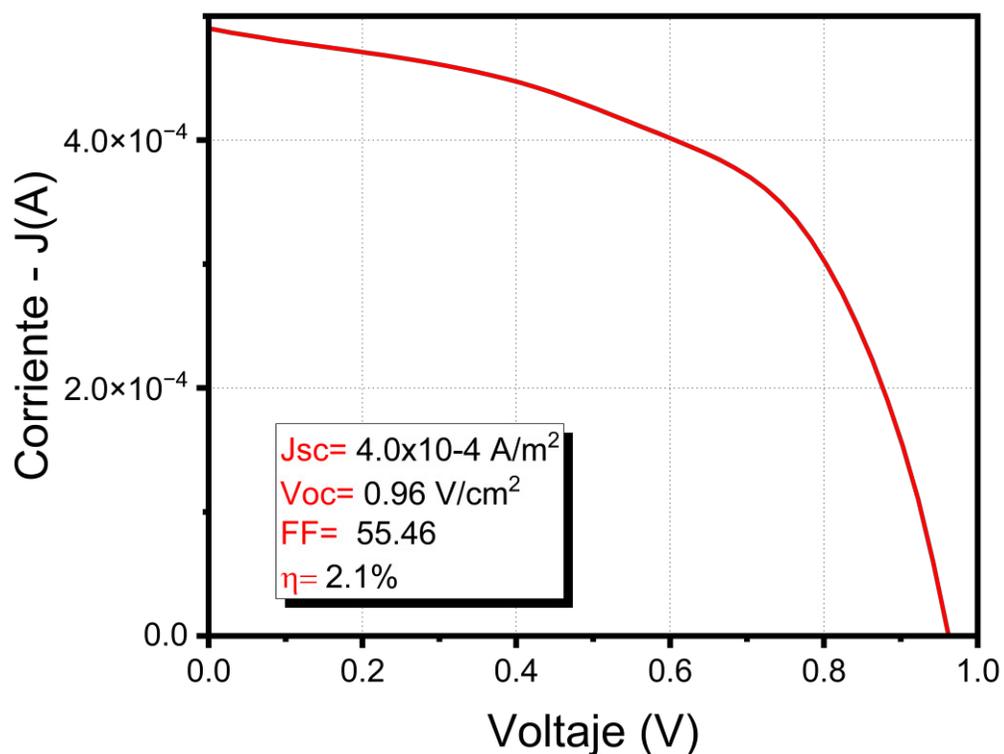
Para encontrar la mejor combinación entre los cationes de  $\text{Cs}^+$  y  $\text{FA}^+$ , se comparan tres dispositivos con arquitectura  $\text{ITO}/\text{SnO}_2/\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMETAD}/\text{Au}$ , el material activo del primer dispositivo fue  $\text{Cs}_{0.75}\text{FA}_{0.25}\text{PbI}_3$ , este posee un exceso de cesio en comparación con el otro catión (FA), y en la Figura 5.13 se puede observar el desempeño de esta celda fotovoltaica.



**Figura 5.13.** Curva J vs V de la celda multicapa de puntos cuánticos de  $\text{Cs}_{0.75}\text{FA}_{0.25}\text{PbI}_3$ .

En la Figura 5.13, se muestra la curva J-V de la celda solar fabricada con la estructura  $\text{ITO}/\text{SnO}_2/\text{Cs}_{0.75}\text{FA}_{0.25}\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMETAD}/\text{Au}$ . Se puede observar los valores respuesta para la mejor celda solar obtenido, la celda reporto una densidad de corriente,  $J_{sc} = 3.6 \times 10^{-4}$  A/m<sup>2</sup>, voltaje en circuito abierto,  $V_{oc} = 0.9$  V/cm<sup>2</sup>, factor de llenado,  $FF = 47.23$ ; con estos parámetros se calcula la eficiencia del dispositivo,  $\eta = 1.75\%$ .

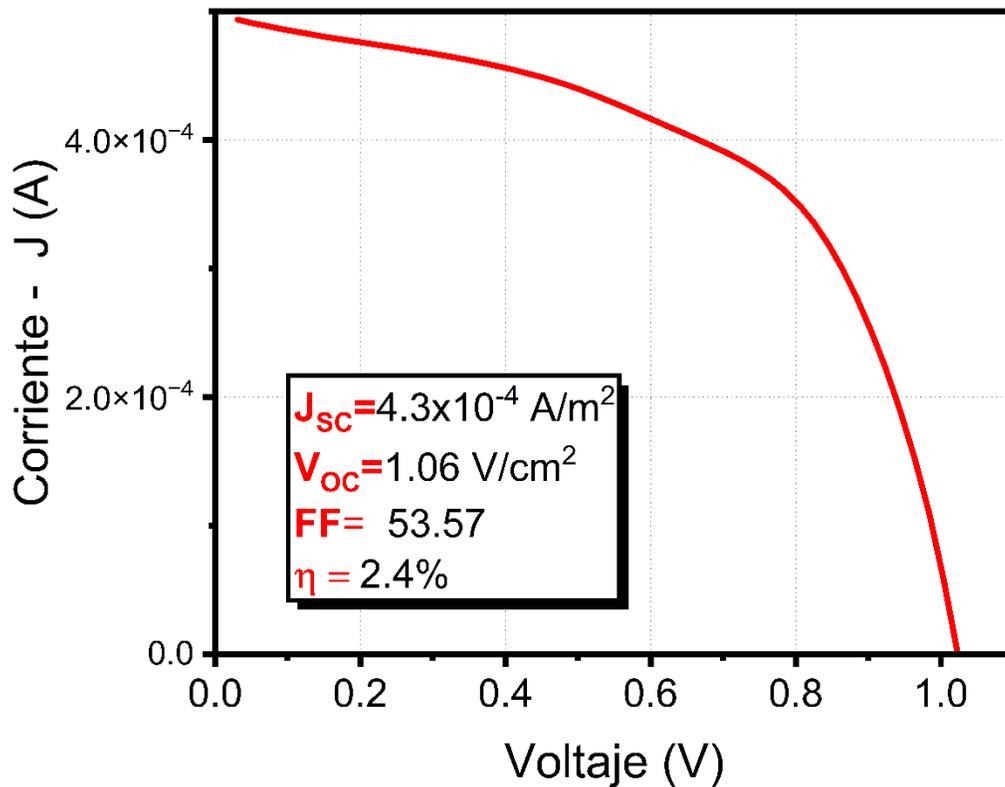
El segundo dispositivo fue fabricado con el material de perovskita  $\text{Cs}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$ , y el dispositivo fabricado siguió la estructura ITO/  $\text{SnO}_2$ /  $\text{Cs}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$ / Spiro-OMETAD/Au y su desempeño se puede observar en la Figura 5.14.



**Figura 5.14.** Curva J vs V de la celda multicapa de puntos cuánticos de  $\text{Cs}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$ .

Los valores que expresan el desempeño de esta celda fueron: densidad de corriente,  $J_{\text{SC}}=4 \times 10^{-4} \text{A/m}^2$ , voltaje en circuito abierto,  $V_{\text{OC}}=0.96 \text{ V/cm}^2$ , factor de llenado,  $\text{FF}=55.46$ ; la eficiencia que reportó el dispositivo fue  $\eta=2.1\%$ .

La última combinación que se probó en un dispositivo fue  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ , en la que se encuentra mayor concentración de FA en comparación con el Cs, la curva J-V que muestra el comportamiento de la celda solar de estructura ITO/  $\text{SnO}_2$ /  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ / Spiro-OMETAD/Au se muestra en la Figura 5.15.

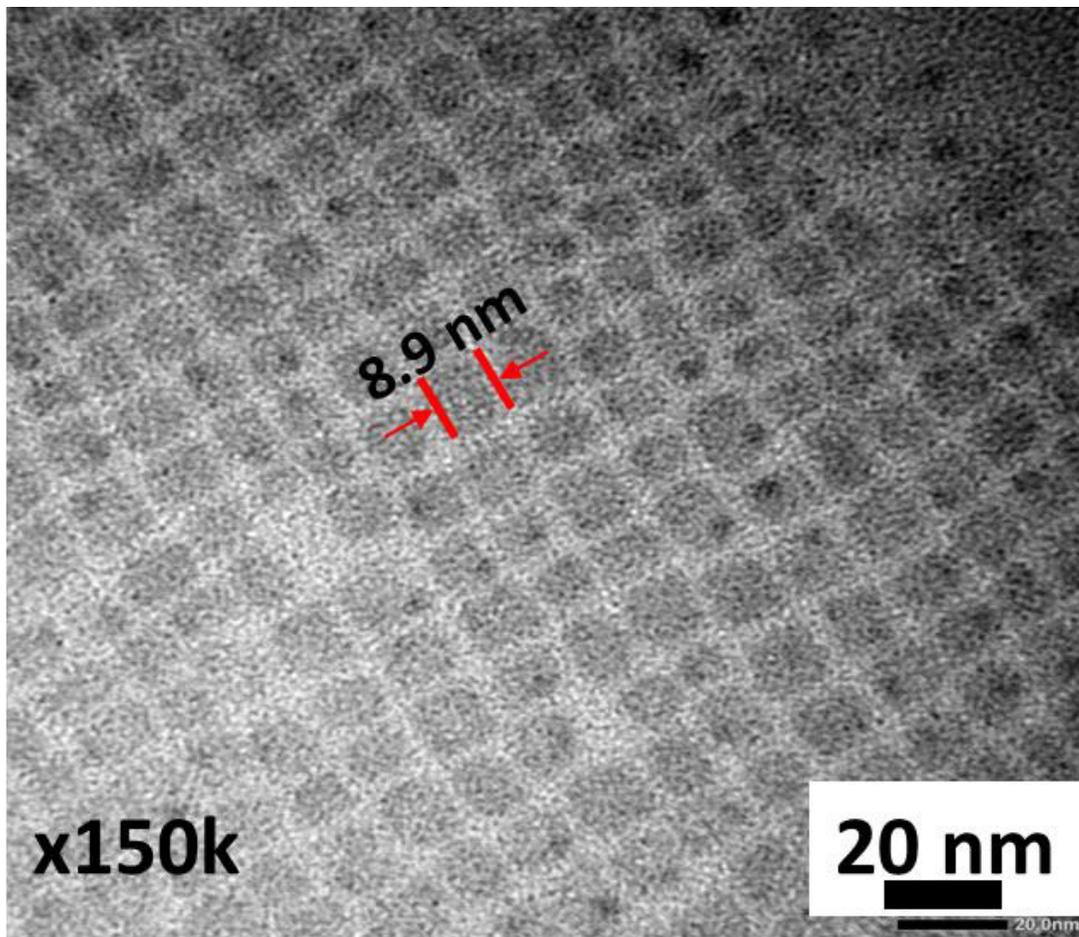


**Figura 5.15.** Curva J vs V de la celda multicapa de puntos cuánticos de Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub>.

En la Figura 5.15, se muestra la curva J-V de la celda solar fabricada con la estructura ITO/ SnO<sub>2</sub>/ Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub>/ Spiro-OMETAD/Au. Se puede observar los valores respuesta para la mejor celda solar obtenido, la celda reporto una densidad de corriente,  $J_{sc} = 4.3 \times 10^{-4}$  A/m<sup>2</sup>, voltaje en circuito abierto,  $V_{oc} = 1.06$  mV/cm<sup>2</sup>, factor de llenado,  $FF = 53.57$ ; con estos parámetros se calcula la eficiencia del dispositivo,  $\eta = 2.4\%$ .

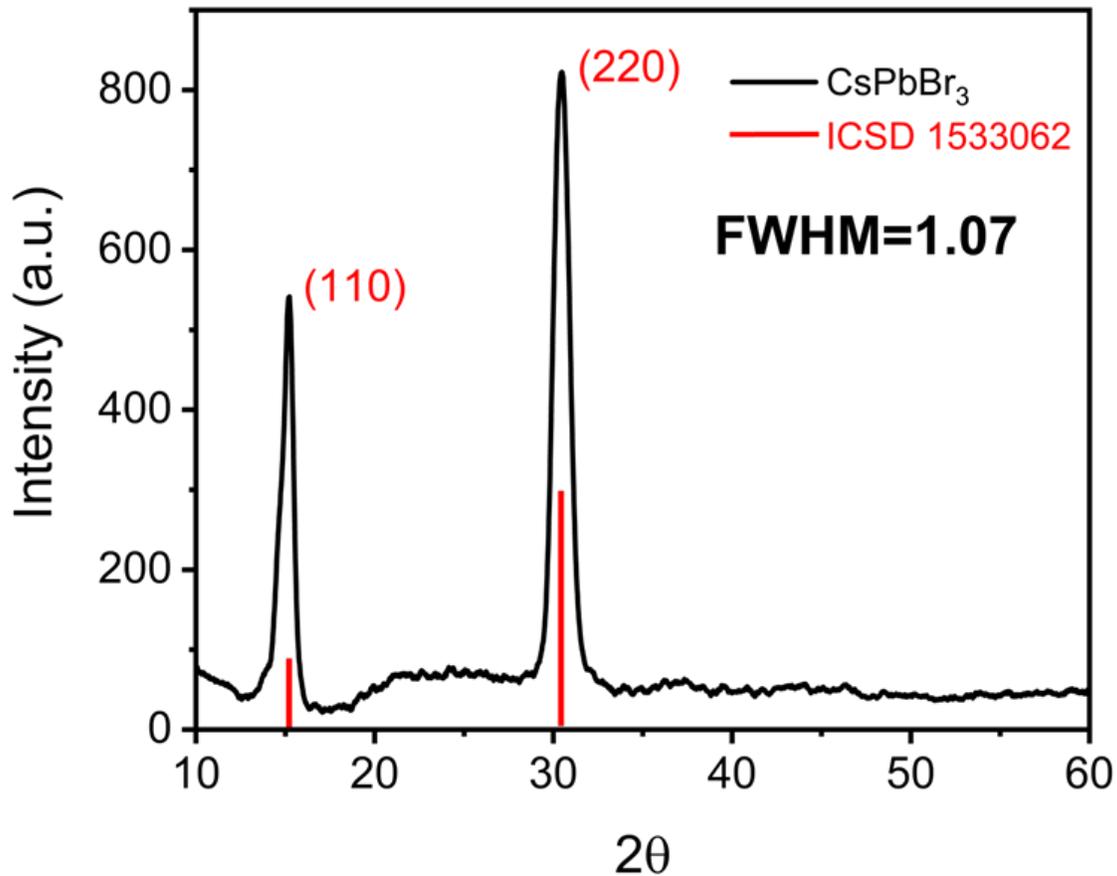
### 5.3. QDs CsPbBr<sub>3</sub>

#### a) Caracterización morfológica y estructural de los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub>.



**Figura 5.16. Micrografía de transmisión de electrónica de CsPbBr<sub>3</sub>.**

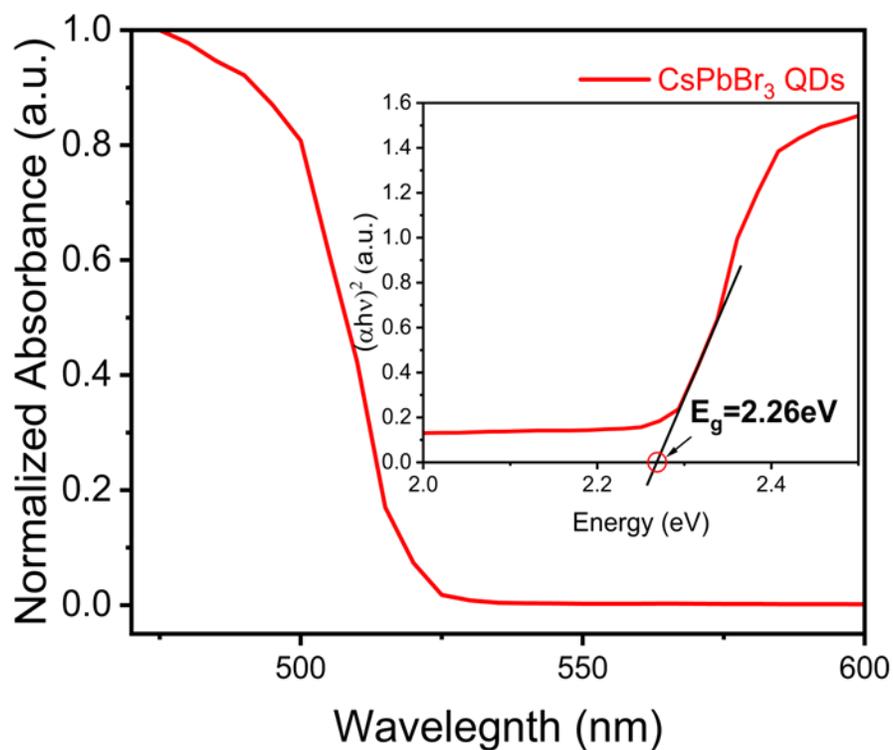
En la Figura 5.14. se muestra la imagen MET para los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub> sintetizados por el método de ultrasonido, se puede observar una estructura con un alto grado de organización, en el que tamaño promedio del cristal es de 8.9 nm, confirmando que el material sintetizado es un punto cuántico.



**Figura 5.17.** Espectro de difracción de rayos X (DRX) de los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub>.

El espectro de difracción de rayos X de los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub> sintetizados por el método de ultrasonido es mostrado en la Figura 5.15. Se puede observar dos picos muy definidos en los ángulos  $2\theta$  igual a  $15.2^\circ$  y  $30.1$ , los cuales corresponden a los planos (110) y (220), respectivamente; el espectro coincide con la ficha cristalográfica ICSD 1533062, la cual pertenece a un material de perovskita de CsPbBr<sub>3</sub> en fase ortorrómbica; el valor del ancho de la altura media del pico (full width at half médium, en inglés),  $FWHM = 1.07$ , indica una alta cristalinidad del material, así mismo, una menor dispersión en las orientaciones de los planos, lo que indica una estructura muy organizada.

b) Caracterización óptica de los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub>.



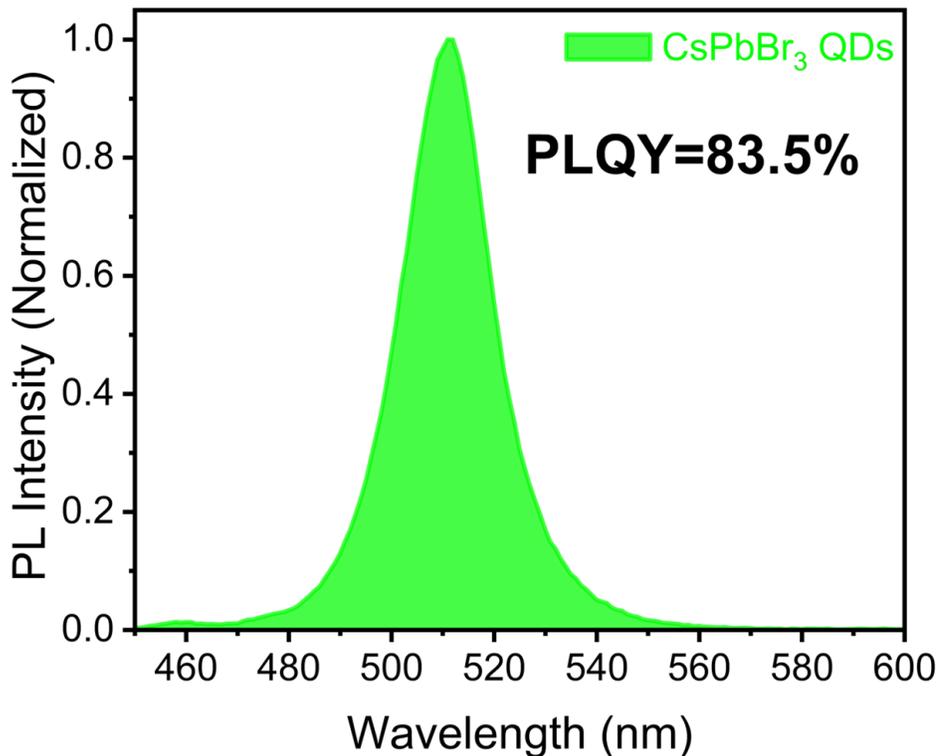
**Figura 5.18.** Espectro de absorción UV-visible de los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub>.

De acuerdo con el espectro de absorción, que es mostrado en la Figura 5.16, los puntos cuánticos sintetizados de CsPbBr<sub>3</sub> que fueron sintetizados por ultrasonido, muestran absorción desde los 527 nm, situándolo en la zona del verde del espectro de luz visible, ver Figura 5.17.



**Figura 5.19. Puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub> sintetizados por ultrasonido dispersos en hexano.**

En la misma gráfica se puede observar, el gráfico de Tauc, el cual fue hecho para conocer el ancho de banda prohibida que tiene el material, siendo de 2.26 eV, confirmando que los puntos cuánticos sintetizados son semiconductores que pueden ser usados en aplicaciones con dispositivos optoelectrónicos.

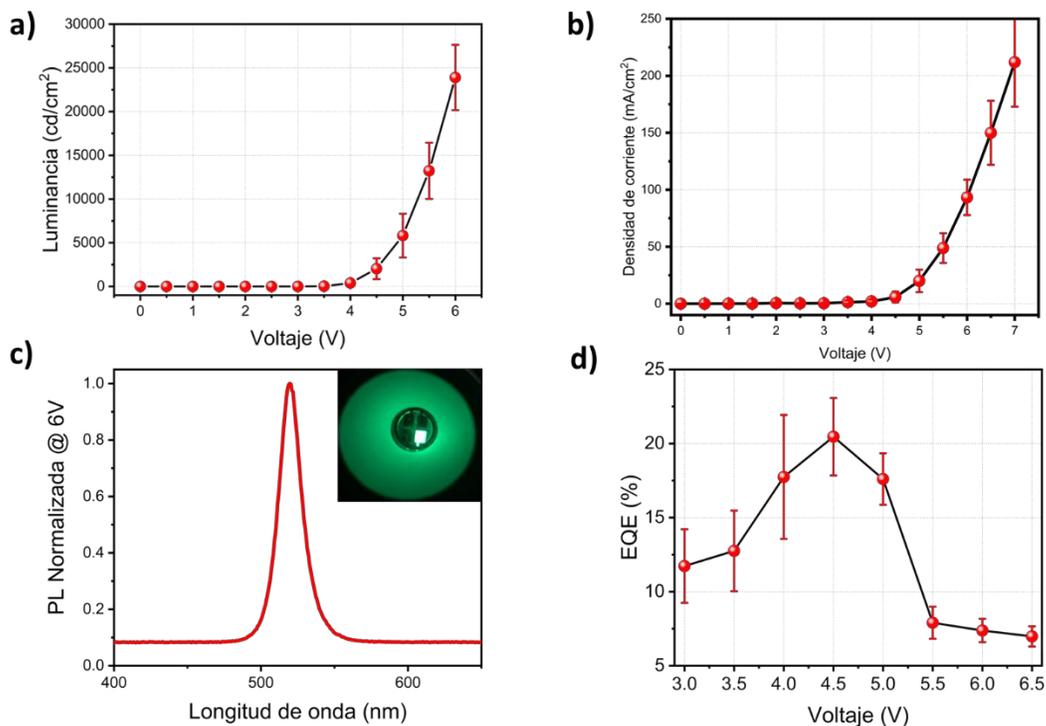


**Figura 5.20. Espectro de fotoluminiscencia- PL de los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub>.**

En la Figura 5.18, es mostrado el espectro de fotoluminiscencia de los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub> sintetizados por el método de ultrasonido, se puede observar que el pico emisión se sitúa en los 512 nm, lo que indica una emisión en color verde, además se calculó la eficiencia cuántica de luminiscencia, PQYL=83.5.%, confirmando que los puntos cuánticos son excelentes candidatos para ser usados en aplicaciones que emitan luz.

c) Caracterización de los diodos emisores de luz (LEDs).

Entre las posibles aplicaciones en las que se podrían usar los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub> sintetizados por ultrasonido, se decidió usarlos como capa activa en diodos emisores de luz (LEDs). En la Figura 5.19. se muestra el desempeño del LED fabricado.



**Figura 5.21. Caracterización del desempeño del LED.**

En la Figura 5.19. se muestra la caracterización de desempeño del dispositivo LED fabricado con los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub>. Se puede observar que el dispositivo LED se activa al aplicar un potencial de 4.5V, es decir, que el LED emite de luz a partir de este potencial. Figura 5.19-a) se muestra la curva de la luminancia contra voltaje, y se observa que hay un incremento en las candelas desde los 4.5 - 6.5V, registrando el máximo valor con 25000 cd/m<sup>2</sup>; en la Figura 5.19-b) se ve curva de la densidad de corriente contra voltaje, en la que la máxima densidad de corriente fue de 225 mA/cm<sup>2</sup>; en la Figura 5.19-c) se encuentra el espectro de fotoluminiscencia que registró el LED, en el que el pico de emisión se ubicó en los 520 nm, además, se ve como el dispositivo ilumina con una luz verde, finalmente en la Figura 5.19-d) se observa la curva de eficiencia cuántica externa EQE(%) contra voltaje, se puede ver que a los 4.5V se encuentra la máxima eficiencia, EQE=20.3%.

## CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

La película de perovskita de metilamonio de yoduro de plomo ( $\text{MAPbI}_3$ ) fue obtenida por medio del método de lavado antisolvente, de acuerdo con las técnicas de caracterización aplicadas, se obtuvieron cristales amorfos de 200 nm, con una estructura de perovskita tetragonal que coincidió con la carta cristalográfica JPCD 01-083-7582.

Al usar la perovskita  $\text{MAPbI}_3$  como capa activa en una celda invertida con la arquitectura de ITO/PEDOT:PSS/ $\text{MAPbI}_3$ /PCBM/Ag, la eficiencia del dispositivo fue de 8.6%, y en cuanto al espectro IPCE (fotones incidentes convertidos en corriente eléctrica), se observó que el dispositivo fabricado absorbe entre 54% a 92% del rango de absorción principal, el cual se ubica principalmente entre 400 y 750 nm; cuando la longitud de onda se ubica a 400 nm la celda solar absorbe al 80%, y a 750 nm la absorción es igual al 50%, siendo, a 480 nm la celda mostró el mayor porcentaje de absorción, 92%.

Los puntos cuánticos de  $\text{CsPbI}_3$  y  $\text{FAPbI}_3$  que fueron sintetizados por el método de inyección caliente cristales con morfología cúbica, lo que coincide con lo reportado en la bibliografía<sup>117,118</sup>. Los puntos cuánticos de  $\text{CsPbI}_3$  mostraron absorción desde los 710 nm, y el pico de emisión se posicionó en los 688 nm, los puntos cuánticos de  $\text{FAPbI}_3$  tienen absorción desde los 780 nm, mientras que la emisión se ubicó en los 775 nm, posicionándolos en la zona del infrarrojo cercano (NIR).

La reacción de intercambio de cationes entre los cationes de cesio y formamidinium fue exitoso, ya que permitió la formación de los puntos cuánticos de  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ . Las imágenes TEM de los nanomateriales de  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$  muestran un agrupamiento de los cristales, mostrando estructuras tipo trébol, con un tamaño de partícula promedio de 19 nm, la unión de los cationes de cesio y formamidinium, provocó un desplazó los picos de absorción UV-visible y de emisividad, ubicándolos en las longitudes de onda a 766 y 755 nm, respectivamente.

Debido a los resultados obtenidos de la caracterización óptica de los puntos cuánticos de  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ , se usaron como capa activa en una celda solar con arquitectura ITO/ $\text{SnO}_2$ /QDs de  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ /Spiro-OMETAD/Au, la celda reportó los siguientes

parámetros de desempeño, densidad de corriente,  $J_{SC} = 4.3 \times 10^{-4} \text{ A/m}^2$ , voltaje en circuito abierto,  $V_{OC} = 1.06 \text{ mV/cm}^2$ , factor de llenado,  $FF = 53.57$ , con una eficiencia del dispositivo,  $\eta = 2.4\%$ . Aunque estos valores demuestran el potencial que tiene el material sintetizado para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos, lo que abre una ventana a la investigación y optimización del proceso de fabricación de la celda fotovoltaica.

El método de síntesis por ultrasonido fue capaz de producir puntos cuánticos estables, con estructuras bien definidas, que son comparables con los métodos de síntesis convencionales. Los puntos cuánticos de  $\text{CsPbBr}_3$  obtenidos por el método no convencional de ultrasonido poseen un tamaño de cristal promedio de 8.9 nm, poseen estructuras cristalinas en fase ortorrómbica con morfología bien definida, los puntos cuánticos de  $\text{CsPbBr}_3$  presentan absorción a los 527 nm, así como emisión en los 512 nm y el band gap calculado para el material sintetizado es de 2.26 eV.

En cuanto a la aplicación, se incorporó los puntos cuánticos a un diodo emisor de luz (LED), el cual se fabricó siguiendo la estructura ITO/PEDOT:PSS/Poli-TPD/QDs  $\text{CsPbBr}_3$ /PO-T2T/Al, y mostró resultados muy competitivos, 35000  $\text{cd/m}^2$  de luminancia, 150  $\text{mA/cm}^2$  de densidad de corriente, el pico de emisión para el dispositivo se ubicó en los 520 nm y la eficiencia cuántica externa fue de  $\text{EQE}=20.3\%$ .

## CAPÍTULO VII Trabajo adicional y perspectivas futuras

Como trabajo adicional a la síntesis y caracterización de los materiales que ya se han mencionado en capítulos anteriores, es decir, las perovskitas de MAPbI<sub>3</sub>, el material coloidal de Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub> y los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub>. Se fabricaron estructuras 3D estables y altamente luminiscentes de compuestos poliméricos de puntos cuánticos CsPbBr<sub>3</sub> sintetizados por ultrasonido.

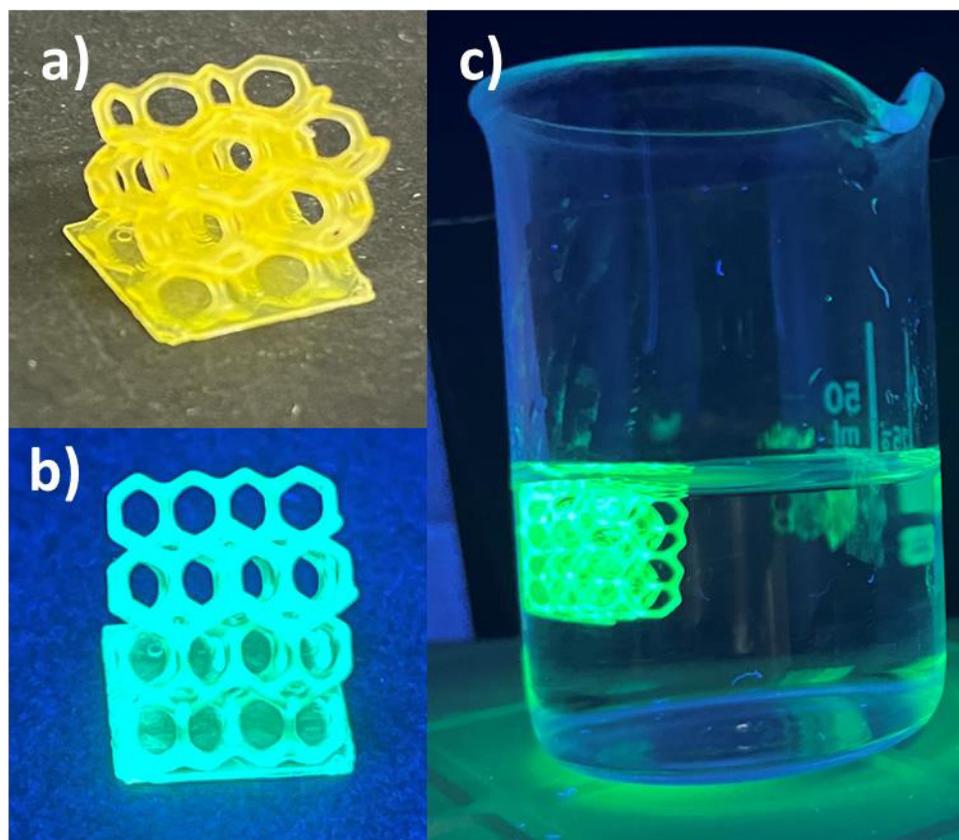
El procedimiento que se siguió es descrito a continuación:

Se usaron monómeros butilacrilato (BA, Sigma-Aldrich) y acrilato de isobornilo (IBA, Sigma-Aldrich), que fueron utilizados como matriz en muestras compuestas y diacrilato de 1,4-butanodiol (DBA, Sigma-Aldrich) utilizado como agente reticulante, así como, iniciador UV óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (TPO, Sigma-Aldrich), los cuales fueron usados sin ninguna purificación adicional.

En viales opacos, los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub> en dispersados en hexano (10mg/mL), los cuales fueron sintetizados a través del método por ultrasonido, se secaron al vacío a temperatura ambiente para eliminar los solventes. Siguiendo la metodología de trabajos previos<sup>124</sup>, se obtuvieron estructuras las 3D, que fueron curadas por medio de tratamiento con luz ultravioleta; siendo estables y altamente luminiscentes. Las estructuras están conformadas a partir de una matriz acrílica (BA+ IBA) con 70% mol de IBA, en presencia de 7% en peso de reticulante, 1,2% en peso de iniciador UV y 1% en peso de perovskita CsPbBr<sub>3</sub>. La mezcla acrílica que contenía nanocristales se mantuvo bajo agitación magnética constante durante 30 min. Luego, las dispersiones obtenidas se colocaron en refrigeración durante al menos 15 min antes del curado.

Las soluciones refrigeradas preparadas se depositaron en un tanque de impresora, el cual fue diseñado para una impresora 3D de estereolitografía (SLA) Elegoo Mars Pro-2. La impresora Elegoo Mars 2 Pro estaba equipada con una fuente de luz LED de 405 nm y una pantalla de cristal líquido de 2560x1620 mm. Las estructuras 3D se diseñaron con el software Hyperganic Core y se exportaron como archivos .stl para cortarlas en el software ChituBox. La luz ultravioleta se encarga de endurecer la mezcla acrílica en finas capas, las cuales se depositan sobre la plataforma de impresión, formando así el objeto impreso. Los

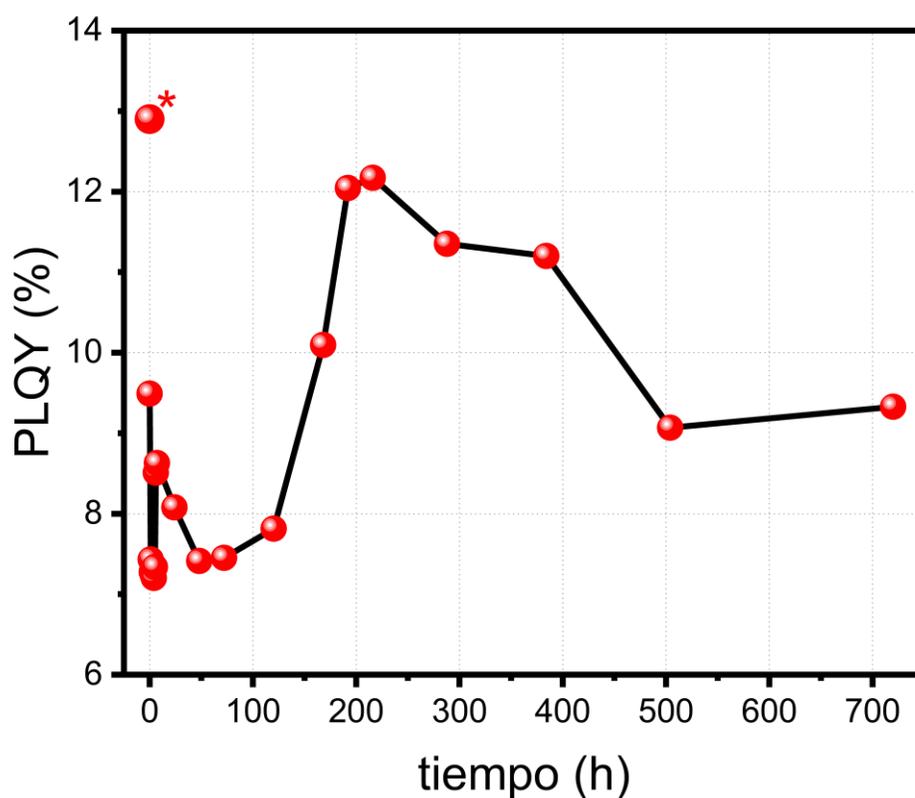
parámetros de impresión se ajustaron para la formulación independientemente de la presencia de nanocristales de perovskita, ya que su agregación no afectó significativamente las condiciones de impresión. Los parámetros de impresión se establecieron de la siguiente manera: espesor de capa de 0,1 mm, distancia de elevación de 7 mm, velocidad de elevación de 80 mm/s, velocidad de retracción de 80 mm/s. El tiempo de exposición de la luz para las capas fue de 5 segundos y de 7 segundos para las capas inferiores. Una vez impresas las estructuras 3D, se extrajo el objeto de la plataforma, se lavó con alcohol isopropílico y se curó con UV a 50°C durante 60 min.



**Figura 6.1.** a) Estructura impresa en 3D a luz ambiente, b) irradiada por luz ultravioleta y c) sumergida en agua.

En la Figura 6.1-a) se observa la estructura 3D impresa a condiciones ambientales, b) es la misma estructura, pero irradiada por luz ultravioleta (405 nm) , en la que se puede observar como la muestra emite en color verde.

El estudio de estabilidad consistió en la medición de la eficiencia cuántica (PLQY) que registraba la estructura 3D antes y después de ser sumergida en agua durante 48 horas, Figura 6.1-c).



**Figura 6.2.** Estudio de estabilidad de la estructura impresa 3D.

Las mediciones se hicieron por 720 horas, en el primer día, se midió constantemente cada hora durante 7 horas, posteriormente, 1 vez al día durante la primera semana, y luego el periodo de medición se fue extendiendo.

En la Figura 6.2. se puede ver que la eficiencia cuántica de la estructura 3D antes de ser sumergida en agua es de PLQY=12.9%, después de las 48 h sumergida en agua, se consideró a este como t=0 h, la eficiencia cuántica decreció a PLQY= 9.5%. En las primeras 120 horas, se puede observar un comportamiento de la curva fluctuante, es decir, las 4 primeras horas se ve que la eficiencia tiende a disminuir hasta un llegar a un valor de PLQY= 7.3%, sin embargo, al transcurrir 24 horas, la eficiencia aumentó PLQY=8.6%, y vuelve a comportarse de manera decreciente, a las 72 h la eficiencia disminuyó a PLQY= 7.5%, y nuevamente, aumentó la eficiencia, alcanzando su máximo a las 217 h con PLQY=12.2%, transcurrido el tiempo, y desde las 500 horas la eficiencia se mantuvo en un valor constante promedio de PLQY=9.2%.

Este comportamiento se debe principalmente a que los nanocristales de la perovskita se encuentran adaptándose, por así decirlo, en la red del polímero, al tener un tamaño de cristal tan pequeño (8.9nm), pueden ir saltando de lugar en lugar en la red del polímero hasta encontrar un lugar donde permanecer.

Este tipo de estructuras impresas en la que se mezclan polímeros con nanomateriales abren la ventana a la exploración en el campo de los dispositivos optoelectrónicos, lo que podrían verse reflejado en dispositivos cada vez más estables, sin sacrificar la eficiencia.

## Bibliografía

- (1) Cousse, J. Still in Love with Solar Energy? Installation Size, Affect, and the Social Acceptance of Renewable Energy Technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *145*, 111107. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111107>.
- (2) Lou, Y.; Zhang, S.; Gu, Z.; Wang, N.; Wang, S.; Zhang, Y.; Song, Y. Perovskite Single Crystals: Dimensional Control, Optoelectronic Properties, and Applications. *Mater. Today* **2023**, *62*, 225–250. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2022.11.009>.
- (3) Green, M. A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H. J. The Emergence of Perovskite Solar Cells. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (7), 506–514. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>.
- (4) Mohan, M.; Shetti, N. P.; Aminabhavi, T. M. Perovskites: A New Generation Electrode Materials for Storage Applications. *J. Power Sources* **2023**, *574*, 233166. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233166>.
- (5) Xie, P.; Xiao, H.; Qiao, Y.; Qu, G.; Chen, J.; Liu, X.; Xu, Z.-X. Radical Reinforced Defect Passivation Strategy for Efficient and Stable MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells Fabricated in Air Using a Green Anti-Solvent Process. *Chem. Eng. J.* **2023**, *462*, 142328. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142328>.
- (6) Singh, D.; Tabari, T.; Ebadi, M.; Trochowski, M.; Baris Yagci, M.; Macyk, W. Efficient Synthesis of BiFeO<sub>3</sub> by the Microwave-Assisted Sol-Gel Method: “A” Site Influence on the Photoelectrochemical Activity of Perovskites. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *471*, 1017–1027. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.082>.
- (7) Brinker, C. J. Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure. *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100* (1–3), 31–50. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90005-1).
- (8) Chen, M.; Zou, Y.; Wu, L.; Pan, Q.; Yang, D.; Hu, H.; Tan, Y.; Zhong, Q.; Xu, Y.; Liu, H.; Sun, B.; Zhang, Q. Solvothermal Synthesis of High-Quality All-Inorganic Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals: From Nanocube to Ultrathin Nanowire. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (23), 1701121. <https://doi.org/10.1002/adfm.201701121>.
- (9) Chen, M.; Zou, Y.; Wu, L.; Pan, Q.; Yang, D.; Hu, H.; Tan, Y.; Zhong, Q.; Xu, Y.; Liu, H.; Sun, B.; Zhang, Q. Solvothermal Synthesis of High-Quality All-Inorganic Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals: From Nanocube to Ultrathin Nanowire. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (23), 1701121. <https://doi.org/10.1002/adfm.201701121>.
- (10) Liu, H.; Wu, Z.; Gao, H.; Shao, J.; Zou, H.; Yao, D.; Liu, Y.; Zhang, H.; Yang, B. One-Step Preparation of Cesium Lead Halide CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, and I) Perovskite Nanocrystals by Microwave Irradiation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (49), 42919–42927. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14677>.
- (11) Ouyang, J.; Ratcliffe, C. I.; Kingston, D.; Wilkinson, B.; Kuijper, J.; Wu, X.; Ripmeester, J. A.; Yu, K. Gradiently Alloyed ZnxCd1-xS Colloidal Photoluminescent

Quantum Dots Synthesized via a Noninjection One-Pot Approach. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (13), 4908–4919. <https://doi.org/10.1021/jp710852q>.

(12) Ratnesh, R. K. Hot Injection Blended Tunable CdS Quantum Dots for Production of Blue LED and a Selective Detection of Cu 2+ Ions in Aqueous Medium. *Opt. Laser Technol.* **2019**, *116* (December 2018), 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.03.001>.

(13) Hot, T. S. The Sonochemical Hot. **1986**, No. 7, 5641–5642.

(14) Leong, T. S. H.; Wooster, T. J.; Kentish, S. E.; Ashokkumar, M. Ultrasonics Sonochemistry Minimising Oil Droplet Size Using Ultrasonic Emulsification. *Ultrason. - Sonochemistry* **2009**, *16* (6), 721–727. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.02.008>.

(15) Muthumariyappan, A.; Rajaji, U.; Chen, S. M.; Baskaran, N.; Chen, T. W.; Jothi Ramalingam, R. Sonochemical Synthesis of Perovskite-Type Barium Titanate Nanoparticles Decorated on Reduced Graphene Oxide Nanosheets as an Effective Electrode Material for the Rapid Determination of Ractopamine in Meat Samples. *Ultrason. Sonochem.* **2019**, *56* (February), 318–326. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.04.005>.

(16) Suslick, K. S. Sonochemistry. **1990**, No. March.

(17) Ghosh, S.; Mishra, S.; Singh, T. Antisolvents in Perovskite Solar Cells: Importance, Issues, and Alternatives. *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, *7* (18), 2000950. <https://doi.org/10.1002/admi.202000950>.

(18) Khorshidi, E.; Rezaei, B.; Kavousighahfarokhi, A.; Hanisch, J.; Reus, M. A.; Müller-Buschbaum, P.; Ameri, T. Antisolvent Additive Engineering for Boosting Performance and Stability of Graded Heterojunction Perovskite Solar Cells Using Amide-Functionalized Graphene Quantum Dots. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (49), 54623–54634. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c12944>.

(19) Ratnesh, R. K. Hot Injection Blended Tunable CdS Quantum Dots for Production of Blue LED and a Selective Detection of Cu 2 + Ions in Aqueous Medium. *Opt. Laser Technol.* **2019**, *116* (March), 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.03.001>.

(20) Kim, J. H.; Jang, T.; Seo, S. R.; Sohn, S. H. Properties of CdS Quantum Dots Synthesized Using Sonochemical Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. Solids* **2019**, *127* (April 2018), 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.12.015>.

(21) Charles P. Poole, Jr., F. J. O. *Introduction to Nanotechnology*; Sons, J. W. &, Ed.; 2003.

(22) Balogh, L. P. Why Do We Have so Many Definitions for Nanoscience and Nanotechnology? *Nanomedicine Nanotechnol. Biol. Med.* **2010**, *6* (3), 397–398. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2010.04.001>.

- (23) Kulkarni, S. K. *Nanotechnology: Principles and Practices*; Springer International Publishing: Cham, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-09171-6>.
- (24) Derby, J.; Shuaieb, F. *Crystal Growth, Bulk: Theory and Models*\$.
- (25) Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F. *Quantum Mechanics*; New York : Wiley, 1977.
- (26) Singleton, J. *Band Theory and Electronic Properties of Solids Volumen 2 de Oxford Master Series in Condensed Matter Physics*; 2001, O. O., Ed.; 2001.
- (27) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics / Charles Kittel*. **1986**, 646.
- (28) West, A. *Solid State Chemistry and Its Applications, 2nd Edition, Student Edition*. **WILEY 2014**, 584.
- (29) Band Structures. *Phys. Prop. Narrow Gap Semicond.* **2007**, 151–237. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-74801-6\\_3](https://doi.org/10.1007/978-0-387-74801-6_3).
- (30) West, A. R. *Solid State Chemistry and Its Applications*; Wiley, 2014.
- (31) Kittel. *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed.; Wiley India Pvt. Limited, 2007.
- (32) *Semiconductor Physics and Devices - Basic Principles - D.A. Neamen*.Pdf.
- (33) *Introduction to Materials Science for Engineers*.
- (34) Brus, L. E. Electron-Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80* (9), 4403–4409. <https://doi.org/10.1063/1.447218>.
- (35) Lioliou, G.; Barnett, A. M. Electron-Hole Pair Creation and Conversion Efficiency in Radioisotope Microbatteries. *Appl. Radiat. Isot.* **2022**, *180*, 110042. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2021.110042>.
- (36) Galkowski, K.; Mitioglu, A.; Miyata, A.; Plochocka, P.; Portugall, O.; Eperon, G. E.; Wang, J. T. W.; Stergiopoulos, T.; Stranks, S. D.; Snaith, H. J.; Nicholas, R. J. Determination of the Exciton Binding Energy and Effective Masses for Methylammonium and Formamidinium Lead Tri-Halide Perovskite Semiconductors. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (3), 962–970. <https://doi.org/10.1039/c5ee03435c>.
- (37) *Physics and Properties of Semiconductors-A Review*. In *Physics of Semiconductor Devices*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2006; pp 5–75. <https://doi.org/10.1002/9780470068328.ch1>.
- (38) Edvinsson, T. Optical Quantum Confinement and Photocatalytic Properties in Two-, One- and Zero-Dimensional Nanostructures. *R. Soc. Open Sci.* **2018**, *5* (9), 180387. <https://doi.org/10.1098/rsos.180387>.
- (39) Gaponenko, S. V.; Demir, H. V. *Applied Nanophotonics*, 1st ed.; Cambridge University Press, 2018. <https://doi.org/10.1017/9781316535868>.

- (40) De Wolf, S.; Holovsky, J.; Moon, S. J.; Löper, P.; Niesen, B.; Ledinsky, M.; Haug, F. J.; Yum, J. H.; Ballif, C. Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (6), 1035–1039. <https://doi.org/10.1021/jz500279b>.
- (41) Jangjoo, A.; Matloub, S. Optical Simulation and Design of High-Absorption Thin-Film Perovskite Halide Solar Cells Based on Embedded Quadrilateral Cluster Nanoparticles. *Sol. Energy* **2022**, *242* (July), 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.07.004>.
- (42) Lin, Q.; Armin, A.; Nagiri, R. C. R.; Burn, P. L.; Meredith, P. Electro-Optics of Perovskite Solar Cells. *Nat. Photonics* **2015**, *9* (2), 106–112. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.284>.
- (43) Dong. Electron-Hole Diffusion Length >175 Nm. *Sci. Express* **2015**, *43210* (5760), 1–8.
- (44) Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J. P.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science* **2013**, *342* (6156), 341–344. <https://doi.org/10.1126/science.1243982>.
- (45) Bai, S.; Wu, Z.; Wu, X.; Jin, Y.; Zhao, N.; Chen, Z.; Mei, Q.; Wang, X.; Ye, Z.; Song, T.; Liu, R.; Lee, S. tong; Sun, B. High-Performance Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells: Preserving Long Charge Carrier Diffusion Lengths and Interfacial Engineering. *Nano Res.* **2014**, *7* (12), 1749–1758. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0534-8>.
- (46) Miyata, A.; Mitioglu, A.; Plochocka, P.; Portugall, O.; Wang, J. T. W.; Stranks, S. D.; Snaith, H. J.; Nicholas, R. J. Direct Measurement of the Exciton Binding Energy and Effective Masses for Charge Carriers in Organic-Inorganic Tri-Halide Perovskites. *Nat. Phys.* **2015**, *11* (7), 582–587. <https://doi.org/10.1038/nphys3357>.
- (47) Pino, F. Evaluación Experimental de Los Parámetros de Una Celda de Perovskita Invertida Para La Construcción de Un Modelo Matemático, Universidad de Guanajuato, 2019.
- (48) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (19), 8706–8715. <https://doi.org/10.1021/ja00072a025>.
- (49) Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (2), 468–471. <https://doi.org/10.1021/jp9530562>.
- (50) Tadros, T. F. *Emulsion Formation, Stability, and Rheology*; 2013. <https://doi.org/10.1002/9783527647941.ch1>.

- (51) Atkins, P. W.; De Paula, J. *Atkins' Physical Chemistry*, 8th ed.; W.H. Freeman: New York, 2006.
- (52) Tadros, T.; Izquierdo, P.; Esquena, J.; Solans, C. Formation and Stability of Nano-Emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, *108–109*, 303–318. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2003.10.023>.
- (53) Zeraati, M.; Moghaddam-Manesh, M.; Khodamoradi, S.; Hosseinzadegan, S.; Golpayegani, A.; Chauhan, N. P. S.; Sargazi, G. Ultrasonic Assisted Reverse Micelle Synthesis of a Novel Zn-Metal Organic Framework as an Efficient Candidate for Antimicrobial Activities. *J. Mol. Struct.* **2022**, *1247*, 131315. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131315>.
- (54) Pileni, M. P. Reverse Micelles as Microreactors. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (27), 6961–6973. <https://doi.org/10.1021/j100129a008>.
- (55) Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2004. <https://doi.org/10.1002/0471670561>.
- (56) Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2002. <https://doi.org/10.1002/0470856424>.
- (57) Mariyate, J.; Bera, A. A Critical Review on Selection of Microemulsions or Nanoemulsions for Enhanced Oil Recovery. *J. Mol. Liq.* **2022**, *353*, 118791. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118791>.
- (58) Moghassemi, S.; Dadashzadeh, A.; Azevedo, R. B.; Amorim, C. A. Nanoemulsion Applications in Photodynamic Therapy. *J. Controlled Release* **2022**, *351*, 164–173. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2022.09.035>.
- (59) Nugroho, R. W. N.; Outinen, M.; Toikkanen, O.; Rojas, O. J. Particle Size and Fat Encapsulation Define the Colloidal Dispersibility and Reconstitution of Growing-up Milk Powder. *Powder Technol.* **2021**, *391*, 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.06.008>.
- (60) Farshad, M.; Rasaiah, J. Kinetics of Nanoparticle Nucleation, Growth, Coalescence and Aggregation: A Theoretical Study of (Ag)<sub>n</sub> Nanoparticle Formation Based on Population Balance Modulated by Ligand Binding. *Chem. Phys.* **2023**, 112002. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2023.112002>.
- (61) McClements, D. J.; Rao, J.; McClements, D. J.; Rao, J. Food-Grade Nanoemulsions : Formulation , Fate , and Potential Toxicity Food-Grade Nanoemulsions : Formulation , Fabrication , Properties , Performance , Biological Fate , And. **2017**, 8398 (July). <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.559558>.

- (62) Park, S. H.; Hong, C. R.; Choi, S. J. Prevention of Ostwald Ripening in Orange Oil Emulsions: Impact of Surfactant Type and Ostwald Ripening Inhibitor Type. *LWT* **2020**, *134*, 110180. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110180>.
- (63) Ariyaprakai, S.; Dungan, S. R. Influence of Surfactant Structure on the Contribution of Micelles to Ostwald Ripening in Oil-in-Water Emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *343* (1), 102–108. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.034>.
- (64) Richards, W. T.; Loomis, A. L. THE CHEMICAL EFFECTS OF HIGH FREQUENCY SOUND WAVES I. A PRELIMINARY SURVEY. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49* (12), 3086–3100. <https://doi.org/10.1021/ja01411a015>.
- (65) Ensminger, D.; Bond, L. J. *Ultrasonics: Fundamentals, Technologies, and Applications*, 3rd ed.; CRC Press, 2011. <https://doi.org/10.1201/b11173>.
- (66) Jang, D. M.; Kim, D. H.; Park, K.; Park, J.; Lee, J. W.; Song, J. K. Ultrasound Synthesis of Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (45), 10625–10629. <https://doi.org/10.1039/C6TC04213A>.
- (67) Katelnikovas, A.; Steponaviciute, M.; Ezerskyte, E.; Drabavicius, A.; Klimkevicius, V. Ultrasound-Induced Synthesis of All-Inorganic Lead Perovskite Quantum Dots: Fast, Simple, and Highly Reproducible. *Mater. Today Chem.* **2022**, *26*, 101163. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101163>.
- (68) Hu, L.; Wang, C.; Kennedy, R. M.; Marks, L. D.; Poepelmeier, K. R. The Role of Oleic Acid: From Synthesis to Assembly of Perovskite Nanocuboid Two-Dimensional Arrays. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (3), 740–745. <https://doi.org/10.1021/ic5011715>.
- (69) Ghosh, S.; Das, K.; Chakrabarti, K.; De, S. K. Effect of Oleic Acidligand on Photophysical, Photoconductive and Magnetic Properties of Monodisperse SnO<sub>2</sub> Quantum Dots. *Dalton Trans* **2013**, *42* (10), 3434–3446. <https://doi.org/10.1039/C2DT31764H>.
- (70) Mourdikoudis, S.; Menelaou, M.; Fiuza-Maneiro, N.; Zheng, G.; Wei, S.; Pérez-Juste, J.; Polavarapu, L.; Sofer, Z. Oleic Acid/Oleylamine Ligand Pair: A Versatile Combination in the Synthesis of Colloidal Nanoparticles. *Nanoscale Horiz.* **2022**, *7* (9), 941–1015. <https://doi.org/10.1039/D2NH00111J>.
- (71) Alaie, Z.; Mohammad Nejad, S.; Yousefi, M. H. Recent Advances in Ultraviolet Photodetectors. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *29*, 16–55. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.02.054>.
- (72) Qin, Z.; Song, D.; Xu, Z.; Qiao, B.; Huang, D.; Zhao, S. Filterless Narrowband Photodetectors Employing Perovskite/Polymer Synergetic Layers with Tunable Spectral Response. *Org. Electron.* **2020**, *76*, 105417. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105417>.
- (73) Vinila, V. S.; Isac, J. Synthesis and Structural Studies of Superconducting Perovskite GdBa<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>10.5+δ</sub> Nanosystems. In *Design, Fabrication, and Characterization of*

*Multifunctional Nanomaterials*; Elsevier, 2022; pp 319–341. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820558-7.00022-4>.

(74) Li, R.; Cao, J.; Chen, H.; Qi, Y.; Xie, Y. Perovskite Oxides Successfully Catalyze the Electrolytic Hydrogen Production from Oilfield Wastewater. *Int. J. Hydrog. Energy* **2023**, S0360319923017147. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.026>.

(75) Zhang, D.; Wang, Y.; Peng, Y.; Luo, Y.; Liu, T.; He, W.; Chen, F.; Ding, M. Novel High-Entropy Perovskite-Type Symmetrical Electrode for Efficient and Durable Carbon Dioxide Reduction Reaction. *Adv. Powder Mater.* **2023**, 2 (4), 100129. <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2023.100129>.

(76) Gholami-Milani, A.; Ahmadi-Kandjani, S.; Olyaeefar, B.; Kermani, M. H. Performance Analyses of Highly Efficient Inverted All-Perovskite Bilayer Solar Cell. *Sci. Rep.* **2023**, 13 (1), 8274. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-35504-x>.

(77) National Renewable Energy Laboratory, Efficiency Chart (2020); [Www.Nrel.Gov/Pv/Cell-Efficiency.Html](http://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html).

(78) Wang, Y.-K.; Ma, D.; Yuan, F.; Singh, K.; Pina, J. M.; Johnston, A.; Dong, Y.; Zhou, C.; Chen, B.; Sun, B.; Ebe, H.; Fan, J.; Sun, M.-J.; Gao, Y.; Lu, Z.-H.; Voznyy, O.; Liao, L.-S.; Sargent, E. H. Chelating-Agent-Assisted Control of CsPbBr<sub>3</sub> Quantum Well Growth Enables Stable Blue Perovskite Emitters. *Nat. Commun.* **2020**, 11 (1), 3674. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17482-0>.

(79) Kang, S.; Park, S.; Park, S.; Kwon, H.; Lee, J.; Hong, K.-H.; Pu, Y.-J.; Park, J. Achieving Green and Deep-Blue Perovskite LEDs by Dimensional Control Using Various Ammonium Bromides with CsPbBr<sub>3</sub>. *Mater. Today Energy* **2021**, 21, 100749. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100749>.

(80) Liu, Z.; Li, F.; Huang, G.; Zhao, F.; Zhang, W.; Jiang, G.; Cheng, S.; Fang, Z.; Zhu, Q.; Huang, Y. Stability Improvement of Photoluminescent QLEDs Based on Mn-Doped All-Inorganic Metal Halide Perovskite Quantum Dots with Silica Shell. *J. Alloys Compd.* **2021**, 888, 161505. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161505>.

(81) Novoa Jerez, J. E.; Alfaro, M.; Alfaro, I.; Guerra, R. Determinación de la eficiencia de un mini panel solar fotovoltaico: Una experiencia de laboratorio en energías renovables. *Educ. Quím.* **2020**, 31 (2), 22. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2020.2.70300>.

(82) Cerdán-Pasarán, A.; Sidhik, S.; López-Luke, T.; De la Rosa, E. Improved Performance of Inverted Planar MAPbI<sub>3</sub> Based Perovskite Solar Cells Using Bromide Post-Synthesis Treatment. *Sol. Energy* **2019**, 177 (June 2018), 538–544. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.11.025>.

(83) Cerdán-Pasarán, A.; López-Luke, T.; Esparza, D.; Zarazúa, I.; De La Rosa, E.; Fuentes-Ramírez, R.; Alatorre-Ordaz, A.; Sánchez-Solís, A.; Torres-Castro, A.; Zhang, J. Z. Photovoltaic Properties of Multilayered Quantum Dot/Quantum Rod-Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar

Cells Fabricated by SILAR and Electrophoresis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (28), 18590–18599. <https://doi.org/10.1039/c5cp02541a>.

(84) Sidhik, S.; Esparza, D.; Martínez-Benítez, A.; López-Luke, T.; Carriles, R.; De la Rosa, E. Improved Performance of Mesoscopic Perovskite Solar Cell Using an Accelerated Crystalline Formation Method. *J. Power Sources* **2017**, *365*, 169–178. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.056>.

(85) Yi, Y.-Q.-Q.; Xie, L.; Su, R.; Li, C.; Liu, Y.; Su, W.; Cui, Z. All Organic Transport Materials (TMs) Based QLEDs: Revisiting Molecular Electron TMs with Mapping Hole TMs via Cross-Linking Strategy. *Org. Electron.* **2023**, *119*, 106816. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2023.106816>.

(86) Huang, J.; Shao, Y.; Dong, Q. Organometal Trihalide Perovskite Single Crystals: A Next Wave of Materials for 25% Efficiency Photovoltaics and Applications Beyond? *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (16), 3218–3227. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01419>.

(87) Leo, K. Signs of Stability. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (7), 574–575. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.139>.

(88) Song, Z.; Wathage, S. C.; Phillips, A. B.; Heben, M. J. Pathways toward High-Performance Perovskite Solar Cells: Review of Recent Advances in Organo-Metal Halide Perovskites for Photovoltaic Applications. *J. Photonics Energy* **2016**, *6* (2), 022001. <https://doi.org/10.1117/1.jpe.6.022001>.

(89) Li, Y.; Meng, L.; Yang, Y.; Xu, G.; Hong, Z.; Chen, Q.; You, J.; Li, G.; Yang, Y.; Li, Y. High-Efficiency Robust Perovskite Solar Cells on Ultrathin Flexible Substrates. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (1), 10214. <https://doi.org/10.1038/ncomms10214>.

(90) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6050–6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.

(91) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* **2012**, *338* (6107), 643–647. <https://doi.org/10.1126/science.1228604>.

(92) Abrusci, A.; Stranks, S. D.; Docampo, P.; Yip, H.-L.; Jen, A. K.-Y.; Snaith, H. J. High-Performance Perovskite-Polymer Hybrid Solar Cells via Electronic Coupling with Fullerene Monolayers. *Nano Lett.* **2013**, *13* (7), 3124–3128. <https://doi.org/10.1021/nl401044q>.

(93) Sun, L. Crystal Crosslinking. *Nat. Chem.* **2015**, *7* (9), 684–685. <https://doi.org/10.1038/nchem.2323>.

(94) Pockett, A.; Carnie, M. J. Ionic Influences on Recombination in Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2* (7), 1683–1689. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00490>.

- (95) Kim, G.; Min, H.; Lee, K. S.; Lee, D. Y.; Yoon, S. M.; Seok, S. I. Impact of Strain Relaxation on Performance of A-Formamidinium Lead Iodide Perovskite Solar Cells. **2020**.
- (96) Valle-Pulido, J.; Solis, O. E.; Esparza, D.; Arturo Rodríguez-Rojas, R.; Turren-Cruz, S.-H.; Rivas, J. M.; Zarazúa, I. Degradation Analysis of Perovskite Solar Cells Doped with MABr<sub>3</sub> via Electrochemical Impedance. *Sol. Energy* **2023**, *258*, 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.04.058>.
- (97) Xue, Y.; Tian, J.; Wang, H.; Xie, H.; Zhu, S.; Zheng, B.; Gao, C.; Liu, X. Localized Incorporation of Cesium Ions to Improve Formamidinium Lead Iodide Layers in Perovskite Solar Cells. *RSC Adv.* **2018**, *8* (45), 25645–25652. <https://doi.org/10.1039/C8RA04742A>.
- (98) Wang, Q.; Chen, H.; Liu, G.; Wang, L. Control of Organic–Inorganic Halide Perovskites in Solid-State Solar Cells: A Perspective. *Sci. Bull.* **2015**, *60* (4), 405–418. <https://doi.org/10.1007/s11434-015-0734-y>.
- (99) Chen, Q.; De Marco, N.; Yang, Y. (Michael); Song, T.-B.; Chen, C.-C.; Zhao, H.; Hong, Z.; Zhou, H.; Yang, Y. Under the Spotlight: The Organic–Inorganic Hybrid Halide Perovskite for Optoelectronic Applications. *Nano Today* **2015**, *10* (3), 355–396. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.009>.
- (100) Duong, T.; Mulmudi, H. K.; Shen, H.; Wu, Y.; Barugkin, C.; Mayon, Y. O.; Nguyen, H. T.; Macdonald, D.; Peng, J.; Lockrey, M.; Li, W.; Cheng, Y.-B.; White, T. P.; Weber, K.; Catchpole, K. Structural Engineering Using Rubidium Iodide as a Dopant under Excess Lead Iodide Conditions for High Efficiency and Stable Perovskites. *Nano Energy* **2016**, *30*, 330–340. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.10.027>.
- (101) Hou, X.; Xu, M.; Tong, C.; Ji, W.; Fu, Z.; Wan, Z.; Hao, F.; Ming, Y.; Liu, S.; Hu, Y.; Han, H.; Rong, Y.; Yao, Y. High Performance Printable Perovskite Solar Cells Based on Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub> in Mesoporous Scaffolds. *J. Power Sources* **2019**, *415*, 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.01.065>.
- (102) Rong, Y.; Ming, Y.; Ji, W.; Li, D.; Mei, A.; Hu, Y.; Han, H. Toward Industrial-Scale Production of Perovskite Solar Cells: Screen Printing, Slot-Die Coating, and Emerging Techniques. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (10), 2707–2713. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b00912>.
- (103) Di Giacomo, F.; Shanmugam, S.; Fledderus, H.; Bruijnaers, B. J.; Verhees, W. J. H.; Dorenkamper, M. S.; Veenstra, S. C.; Qiu, W.; Gehlhaar, R.; Merckx, T.; Aernouts, T.; Andriessen, R.; Galagan, Y. Up-Scalable Sheet-to-Sheet Production of High Efficiency Perovskite Module and Solar Cells on 6-in. Substrate Using Slot Die Coating. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2018**, *181*, 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.11.010>.
- (104) Pan, Q.; Fu, J.; Liu, S.; Zhou, J.; Ma, B.; Chen, S.; Qiu, Y.; Lin, Y.; Hu, Y.; Yang, D.; Chen, J.; Fung, M.-K.; Wang, Y.; Zhang, Q.; Wang, L.; Cao, M. Perovskite Super-Particles for Commercial Displays. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2023**, *4* (2), 101275. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2023.101275>.

- (105) Akinoglu, B. G.; Tuncel, B.; Badescu, V. Beyond 3rd Generation Solar Cells and the Full Spectrum Project. Recent Advances and New Emerging Solar Cells. *Sustain. Energy Technol. Assess.* **2021**, *46*, 101287. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101287>.
- (106) Kar, M. R.; Ray, S.; Patra, B. K.; Bhaumik, S. State of the Art and Prospects of Metal Halide Perovskite Core@shell Nanocrystals and Nanocomposites. *Mater. Today Chem.* **2021**, *20*, 100424. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100424>.
- (107) Zheng, F.; Tan, L. Z.; Liu, S.; Rappe, A. M. Rashba Spin-Orbit Coupling Enhanced Carrier Lifetime in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *Nano Lett.* **2015**, *15* (12), 7794–7800. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01854>.
- (108) Ekimov, A.; Onushchenko, A. Quantum Size Effect in Three-Dimensional Microscopic Semiconductor Crystals. *Sov. J. Exp. Theor. Phys. Lett.* **1981**, *34* (August 1981), 345.
- (109) Petrović, M.; Chellappan, V.; Ramakrishna, S. Perovskites: Solar Cells & Engineering Applications – Materials and Device Developments. *Sol. Energy* **2015**, *122*, 678–699. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.09.041>.
- (110) Bai, Z.; Zhong, H. Halide Perovskite Quantum Dots: Potential Candidates for Display Technology. *Sci. Bull.* **2015**, *60* (18), 1622–1624. <https://doi.org/10.1007/s11434-015-0884-y>.
- (111) Liang, Z.; Zhao, S.; Xu, Z.; Qiao, B.; Song, P.; Gao, D.; Xu, X. Shape-Controlled Synthesis of All-Inorganic CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals with Bright Blue Emission. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (42), 28824–28830. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08528>.
- (112) Sun, S.; Yuan, D.; Xu, Y.; Wang, A.; Deng, Z. Ligand-Mediated Synthesis of Shape-Controlled Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals *via* Reprecipitation Process at Room Temperature. *ACS Nano* **2016**, *10* (3), 3648–3657. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b08193>.
- (113) Zhu, Z.-Y.; Yang, Q.-Q.; Gao, L.-F.; Zhang, L.; Shi, A.-Y.; Sun, C.-L.; Wang, Q.; Zhang, H.-L. Solvent-Free Mechanochemical Synthesis of Composition-Tunable Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (7), 1610–1614. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b00431>.
- (114) Shekhiriev, M.; Goza, J.; Teeter, J. D.; Lipatov, A.; Sinitskii, A. Synthesis of Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots. *J. Chem. Educ.* **2017**, *94* (8), 1150–1156. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00144>.
- (115) Xie, M.; Chen, W.; Dong, Y.; Chen, L.; Li, J.; Wang, E. Multifunctional Keplerate-Type Polyoxometalate-Organic Polymer Composite Films for Interface Engineering in Perovskite Photodetectors. *Dyes Pigments* **2019**, *166*, 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.03.036>.

- (116) Pan, S.; Chen, Y.; Wang, Z.; Harn, Y.-W.; Yu, J.; Wang, A.; Smith, M. J.; Li, Z.; Tsukruk, V. V.; Peng, J.; Lin, Z. Strongly-Ligated Perovskite Quantum Dots with Precisely Controlled Dimensions and Architectures for White Light-Emitting Diodes. *Nano Energy* **2020**, *77*, 105043. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105043>.
- (117) 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 (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Lett.* **2015**, *15* (6), 3692–3696. <https://doi.org/10.1021/nl5048779>.
- (118) Protesescu, L.; Yakunin, S.; Kumar, S.; Bär, J.; Bertolotti, F.; Masciocchi, N.; Guagliardi, A.; Grotevent, M.; Shorubalko, I.; Bodnarchuk, M. I.; Shih, C.-J.; Kovalenko, M. V. Dismantling the “Red Wall” of Colloidal Perovskites: Highly Luminescent Formamidinium and Formamidinium–Cesium Lead Iodide Nanocrystals. *ACS Nano* **2017**, *11* (3), 3119–3134. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b00116>.
- (119) Hao, M.; Bai, Y.; Zeiske, S.; Ren, L.; Liu, J.; Yuan, Y.; Zarrabi, N.; Cheng, N.; Ghasemi, M.; Chen, P.; Lyu, M.; He, D.; Yun, J. H.; Du, Y.; Wang, Y.; Ding, S.; Armin, A.; Meredith, P.; Liu, G.; Cheng, H. M.; Wang, L. Ligand-Assisted Cation-Exchange Engineering for High-Efficiency Colloidal Cs<sub>1-x</sub>FaxPbI<sub>3</sub> Quantum Dot Solar Cells with Reduced Phase Segregation. *Nat. Energy* **2020**, *5* (1), 79–88. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0535-7>.
- (120) Sánchez, R. S.; Villanueva-Antolí, A.; Bou, A.; Ruiz-Murillo, M.; Mora-Seró, I.; Bisquert, J. Radiative Recombination Processes in Halide Perovskites Observed by Light Emission Voltage Modulated Spectroscopy. *Adv. Mater.* **2023**, *35* (11), 2207993. <https://doi.org/10.1002/adma.202207993>.
- (121) Kumar, Y.; Sanal, K. C.; Perez, T. D.; Mathews, N. R.; Mathew, X. Band Offset Studies in MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Opt. Mater.* **2019**, *92* (May), 425–431. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.015>.
- (122) Shao, Z.; You, S.; Guo, X.; Xiao, J.; Liu, J.; Song, F.; Xie, H.; Sun, J.; Huang, H. Temperature-Dependent Photoluminescence of Co-Evaporated MAPbI<sub>3</sub> Ultrathin Films. *Results Phys.* **2022**, *34*, 105326. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.105326>.
- (123) Chiang, C. H.; Wu, C. G. Film Grain-Size Related Long-Term Stability of Inverted Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem* **2016**, *9* (18), 2666–2672. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600887>.
- (124) Recalde, I.; Gualdrón-Reyes, Andrés. F.; Echeverría-Arrondo, C.; Villanueva-Antolí, A.; Simancas, J.; Rodríguez-Pereira, J.; Zanatta, M.; Mora-Seró, I.; Sans, V. Vitamins as Active Agents for Highly Emissive and Stable Nanostructured Halide Perovskite Inks and 3D Composites Fabricated by Additive Manufacturing. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33* (8), 2210802. <https://doi.org/10.1002/adfm.202210802>.





## Experimental Parameters Effect on the ITO/PEDOT:PSS/MAPbI<sub>3</sub>/PCBM/Ag Inverted Organic Perovskite Photovoltaic Solar Cell Efficiency

Fabián Pino<sup>1,5</sup> · Isaac Zarazúa<sup>2</sup> · Alejandro Alatorre-Ordaz<sup>1</sup> · Guillermo Martínez-Rodríguez<sup>3</sup> · José Luis Cabellos<sup>4</sup> · Tzarara López-Luke<sup>5</sup>

Received: 29 November 2022 / Accepted: 17 May 2023  
© The Minerals, Metals & Materials Society 2023

### Abstract

We present a new statistical study to optimize the manufacturing conditions of hybrid perovskite-based photovoltaic cells (ITO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM/Ag). The parameters were varied at three levels; high, medium, and low, i.e., the rotation speed of the spin coating,  $\omega$ , to deposit the organic-inorganic perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) film, the concentration of the holes conductor polymer (PCBM),  $C$ , and the solvents, dimethyl sulfoxide, *N,N*-dimethylformamide, and diethyl-ether evaporation time,  $t$ . The best performing device obtained a  $J_{SC}$  of 19.04 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{OC}$  of 0.971 mV, with a fill factor, FF of 46.54%, resulting in a photovoltaic efficiency ( $\eta$ ) of 8.6%. These solar cell parameters were obtained with a medium-speed rotation at 4500 rpm, with a high concentration of PCBM (25 mg/mL), and leaving 10 min as the maximum evaporating time. Statistical analysis suggests this good performance is due to an optimum PCBM thickness layer, avoiding leakage and recombination processes and promoting fast charge carrier transport. At the same time, the perovskite layer is thick enough to promote good photogeneration without increasing the recombination processes, reaching an equilibrium between photogeneration, transport, and recombination.

**Keywords** Solar cell · organic inverted perovskite solar cell · MAPbI<sub>3</sub>

### Introduction

In the past few years, solar energy devices are offering a practical and sustainable solution to the challenge of the increase in global energy demand, and, compared to fossil fuels, solar energy is considered a key form of renewable energy in terms of reducing energy-related greenhouse gas

emissions and mitigating climate change<sup>1</sup>; hence, photovoltaic cells (PVC) are one of the best options to convert solar energy into electrical energy centered on the photovoltaic effect.<sup>2</sup>

Perovskite-based solar cell technology has shown the most growth, as well as the potential to compete with silicon technology.<sup>3</sup> Among the characteristics of this technology can be mentioned: (1) low processing cost, (2) wide absorption range,<sup>4</sup> (3) long diffusion length, nature of tolerance to nature,<sup>5</sup> (4) transport of ambipolar charging and feasibility for low temperatures,<sup>6–8</sup> (5) films can be made on both rigid and flexible substrates,<sup>9</sup> and (6) they have the versatility to be combined with silicon solar cells to increase efficiency.<sup>10</sup> This type of technology can be manufactured using already reported methodologies such as spin coating, SILAR,<sup>11</sup> and spray pyrolysis,<sup>12</sup> and can be made from readily available chemical products, such as organic halides (MA<sup>+</sup> (methylammonium), FA<sup>+</sup> (formamidinium)) or inorganic (Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>) and PbI<sub>2</sub>. Due to the high solubility in organic solvents, they allow scaling-up to large-volume manufacturing, such as roll-to-roll, of these precursors.<sup>13</sup>

✉ Tzarara López-Luke  
tzarara@umich.mx

<sup>1</sup> Department of Chemistry, University of Guanajuato, Cerro de la Venada S/N, 36040 Guanajuato, Mexico

<sup>2</sup> Centro Universitario de los Lagos, Universidad de Guadalajara, 47460 Lagos de Moreno, Jalisco, Mexico

<sup>3</sup> Department of Chemical Engineering, University of Guanajuato, 36050 Guanajuato, Mexico

<sup>4</sup> Universidad Politécnica de Tapachula, Carretera Tapachula a Puerto Madero Km 24, San Benito, Puerto Madero, 30830 Tapachula, Chiapas, Mexico

<sup>5</sup> Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Edificio U, Ciudad Universitaria, 58030 Morelia, Mich, Mexico

with a D2 phaser (Bruker). Scanning electron microscopy (SEM) characterization was carried out using a JSM-7800 instrument (JEOL).

## Results and Discussion

An experimentally designed Box Behnken was used to improve the solar cell performance. This experimental design was useful to reduce the number of experiments determining the influence of the solar cell fabrication parameters. Different variables were used (rotation speed, solvent

evaporation time, and polymer PCBM concentration), and 12 experimental runs were carried out. The response variables are shown in Table I. The predicted function was fitted using Minitab 18 statistical software.

## Photovoltaic Properties

The PCE ( $\eta$ ) was calculated using Eqs. (1) and (2), which are composed of three parameters: open-circuit voltage ( $V_{OC}$ ), related to energy levels alignment and recombination processes; short-circuit current density ( $J_{SC}$ ), associated with photogeneration and charge collection efficiency (internal quantum efficiency); and finally the fill factor (FF

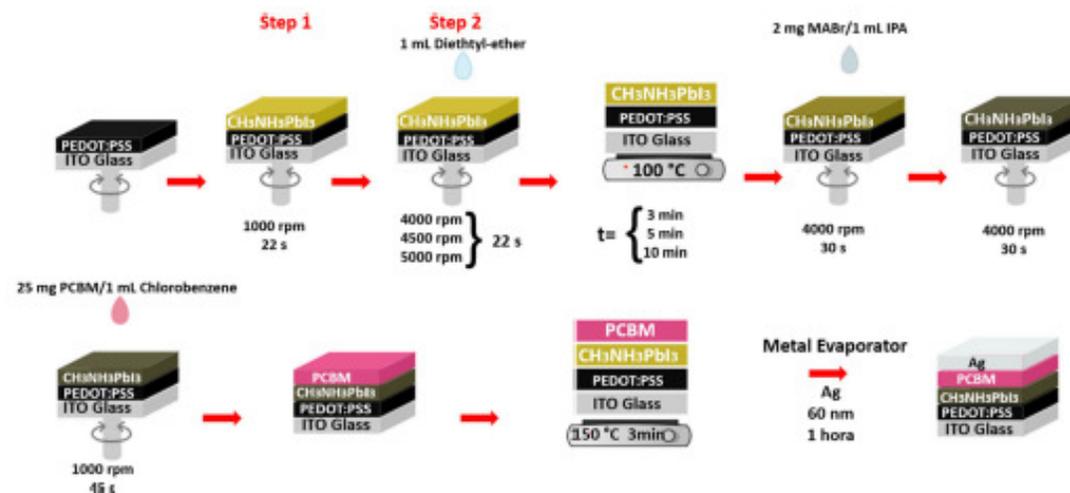


Fig. 1 Schematic of the fabrication of the MAPbI<sub>3</sub> perovskite device, with varying the rotation speed for the perovskite solution MAPbI<sub>3</sub> by drop casting,  $\omega$ , solvents evaporation time,  $t$ , and PCBM concentration, C.

**Table I** Design of experimental Box Behnken for PSC of MAPbI<sub>3</sub>, for three variables  $\omega$ ,  $t$  and C, and response variables  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$ , FF and  $\eta$ .

N	$\omega$ (rpm)	T (min)	C (mg/ml)	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
1	4500	5	15	16.5	0.97	42	6.63
2	4500	5	20	19.3	1.00	43.8	6.83
3	4500	10	15	16.2	0.97	41.9	5.47
4	5000	10	20	18.9	1.00	43.1	7.83
5	4000	5	25	18.3	1.00	42.8	7.83
6	5000	10	25	14.7	0.88	46.1	6.05
7	5000	3	20	18.7	0.99	42.8	7.56
8	4500	10	25	19	0.97	46.5	8.61
9	5000	5	25	14.7	0.88	46.2	5.96
10	4000	10	15	11.2	0.92	50.7	5.19
11	5000	3	15	13.3	0.87	41.1	5.19
12	4000	10	25	22.7	0.90	41.9	8.51

),<sup>38</sup> which provides information on how far the cell is from its ideal behavior due to energy losses during load transport, related to the energy losses in the solar cell (electron leakage, recombination of electron-hole, and resistance to the flow of charge carriers).

For the calculation of PCE ( $\eta$ ) is needed as the incident irradiance,  $P_{in}$  ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ), and the FF is calculated according to:

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} V_{oc}} \tag{1}$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \tag{2}$$

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \tag{3}$$

Table I shows the conditions for the fabrication of PCS ( $\omega$ ,  $t$ , and  $C$ ), as well as the response values for current density,  $J_{sc}$ ; open-circuit voltage,  $V_{oc}$  and fill factor, FF; which are the result of the design of the proposed experiments. Each one of the experiments were carried out in triplicate and fabricated on different days, to eliminate the influence of more factors that could affect them, such as environmental conditions, (temperature and relative humidity).<sup>39</sup> The best results were those obtained with the conditions of experiment 8, high rotation speed,  $\omega = 4500\text{rpm}$ , medium evaporation time,  $t = 10\text{min}$ , and high concentration,  $C = 25\text{mg/mL}$ .

Table I show 12 experiments consisting varying the rotation speed of the spin-coating machine for the deposition of the perovskite film,  $\omega$  (rpm), antisolvent diethyl-ether evaporation time,  $t$  (min), and concentration of the hole transport polymer materials (PCBM),  $C$ (mg/mL) and their photovoltaic parameters.

The three parameters mentioned were varied at three different levels,  $\omega$ (4000, 4500 ,and 5000 rpm),  $t$ , (3, 5, and 10 min), and  $C$ , (15, 20, and 25 mg/mL), and the experiments measured the photovoltaic parameters showing values for  $J_{sc}$ , 11.2–22.7 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$ , 0.87 – 1 mV, FF, 41.1–50.7, and efficiencies,  $\eta$ , 5.1 – 8.6%.

The IPCE (IPCE) provides a measure of how many electrons are photogenerated for each incident photon at a given wavelength ( $\lambda$ ), and can be determined from the short-circuit photocurrent ( $J_{sc}$ ) and irradiance at each wavelength ( $P_{\lambda}$ ), using the expression<sup>37</sup>:

$$IPCE (\%) = 1240 \times \frac{J_{sc} (\text{A cm}^{-2})}{\lambda (\text{nm}) \times P_{\lambda} (\text{W cm}^{-2})} \times 100 \tag{4}$$

The efficiency of a solar cell is determined by how well it absorbs and converts the incoming sunlight to electric current,

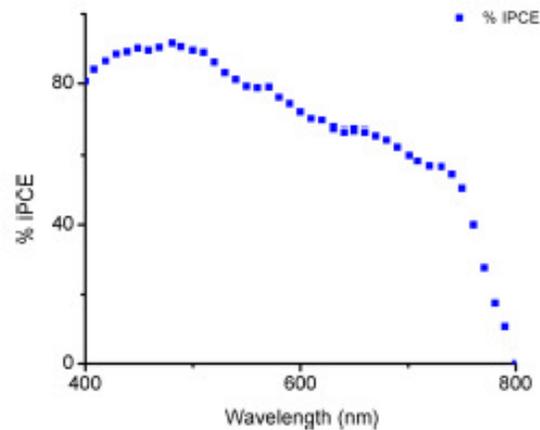


Fig. 2 Incident photon-to-current electric (IPCE) characterization of ITO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PC<sub>61</sub>BM/Ag PSC.

and several factors are involve in it, the band gap of the material,<sup>40</sup> optical confinement,<sup>41</sup> type of doping,<sup>42</sup> surface passivation,<sup>43</sup> and the thickness layers.<sup>44</sup> Figure 2 shows the IPCE characterization for CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-based PSC, from which it can be seen that the PCS device absorbs between 54 and 92% of the main absorption range, which is located mainly between 400 and 750 nm, and when the wavelength is located at 400 nm, the PCS absorbs at 80%, while at 750 nm, the absorption is equal to 50%, with the PCS presenting the highest percentage of absorption, 92%, at 480 nm.

### Efficiency Calculation

Following the definition for the calculation of the efficiency of a photovoltaic cell,<sup>38</sup> and with the equations found from the regression of the response values, an approximation of a mathematical model is proposed, allowing the prediction of the behavior of the photovoltaic cell in a range bounded by the selected parameters.

The statistical analysis resulted in a standard deviation,  $\sigma = 1.56\%$  and variance = 2.4.

Performing a polynomial regression to fit the data obtained from the response values shown in Table II for  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , a second-order function is obtained depending on the concentration of the PCBM and  $C$ .

$J_{sc}$ , Short-circuit current:

$$J_{sc} = -0.128 C^2 + 5.5655 C - 40.918 \tag{5}$$

$V_{oc}$ , Open-circuit voltage

$$V_{oc} = -0.0028 C^2 + 0.1095 C - 0.0927 \tag{6}$$

FF, Fill factor

$$FF = 0.4411r + 41.129 \quad (7)$$

This package of equations is very useful for the reduction of experimentation time and reagent use, as well as for decreasing the costs of the fabrication of devices of this type.

To corroborate the validity of the polynomial regression, a comparison between the experimental efficiency ( $\eta_E$ ) and the predicted efficiency ( $\eta_T$ ) was carried out to calculate the residues as (Residue =  $\eta_E - \eta_T$ ), and the differences were within 0.08 – 1.06% (see Table II). The observed differences between the experimental and predicted elimination percentages are closely related to the participation of insignificant variables in the analysis.

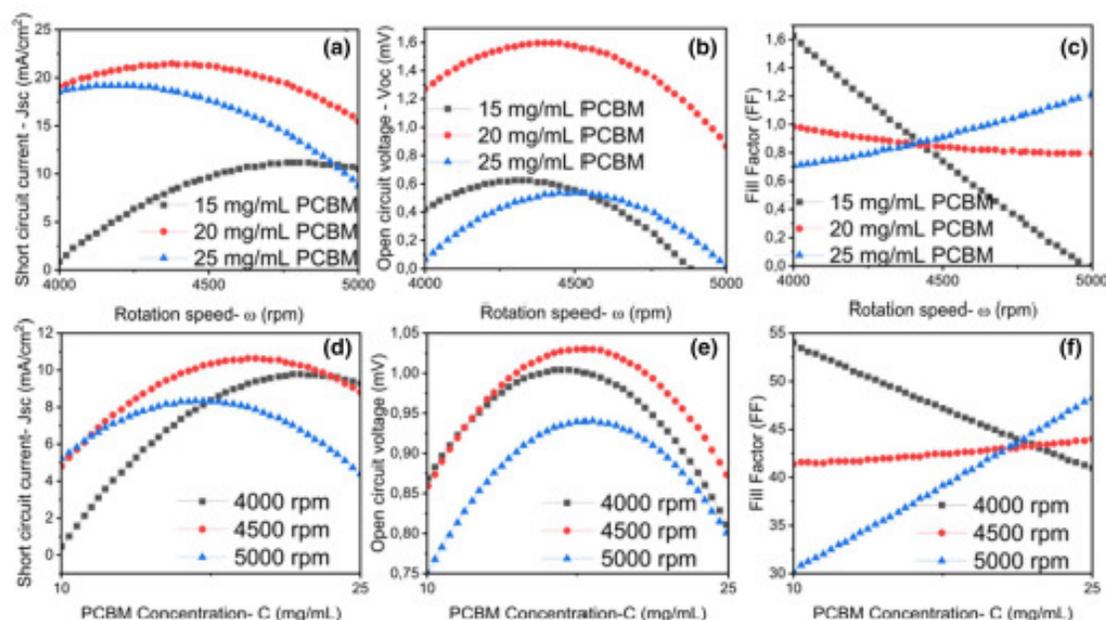
According with the results of Table I, polynomial regressions of the photovoltaic parameters were fitted (see Fig. 3). Analyzing the  $J_{SC}$  behavior as a function of the perovskite speed deposition at fixed PCBM concentrations (Fig. 3a), it was observed that  $J_{SC}$  always shows quadratic trends, with maximum position and intensity. At low PCBM concentrations (black

circles) and high rotation speed (4755rpm), a local maximum  $J_{SC}$  is obtained (14.1mA/cm<sup>2</sup>); meanwhile, at medium to low PCBM concentrations, the best  $J_{SC}$  were obtained at lower rpm, with the best performance with 20mg/mL of PCBM and 4500rpm ( $J_{SC} = 20.64\text{mA/cm}^2$ ). The effect of the PCBM at fixed perovskite deposition speed (Fig. 3d) was that similar trends were observed, where the current quadratically depends on the PCBM concentration with the maximum of the curve influenced by the speed deposition obtaining the highest  $J_{SC}$  (21.26 mA/cm<sup>2</sup>) at 21mg/mL and 4500 rpm.

$J_{SC}$  was modulated by the balance of three general processes. First, light absorption, which can be tuned by changing the thickness of the perovskite film, hence, it is affected by  $\omega$ ; second, charge carrier transport, which is influenced by the thickness of the photogenerator and transporting layers; and third, recombination processes, which are promoted by the defects in the crystals (in this sense, thicker materials could mean more recombination), and the quality of the ETL/perovskite and perovskite/

**Table II** Residues of the efficiencies between experimental and predicted ( $\% \eta_E - \% \eta_T$ ) of the ITO/PEDOT:PSS/MAPbI<sub>3</sub>/PCBM/Ag PVSC

$\% \eta_E$	6.63	6.83	5.47	7.83	7.83	6.05	7.56	8.61	5.96	5.19	5.19	8.51
$\% \eta_T$	5.58	7.77	6.07	6.97	7.55	6.86	7.47	8.14	6.37	5.95	5.27	8.04
Residue (%)	1.06	0.95	0.59	0.85	0.29	0.81	0.08	0.46	0.41	0.76	0.08	0.48



**Fig. 3** Influence of rotation speed for perovskite solution MAPbI<sub>3</sub> drop casting on response variables (a)  $\omega$  vs  $J_{SC}$ , (b)  $\omega$  vs  $V_{OC}$ , and (c)  $\omega$  vs FF, and the influence of PCBM concentration on response variables (d)  $C$  vs  $J_{SC}$ , (e)  $C$  vs  $V_{OC}$ , and (f)  $C$  vs FF.

HTL interphases. As the PCBM does not contribute to the light absorption process, the results suggested that changes in the concentration of the polymer change the balance between the recombination and transport processes. Where a low concentration of PCBM results in a bad recombination/transport balance (probably due to the bad quality of the perovskite/PCBM interphase that limits the interphase charge injection and promotes the recombination processes), resulting in small diffusion lengths, it requires a thinner perovskite film (higher  $\omega$ ) to obtain extractable charge carriers. On the other hand, concentrated PCBM (20 mg/mL) results in a lesser recombination process which results in larger diffusion lengths allowing thicker perovskite films. However, with higher PCBM concentrations (25 mg/mL),  $J_{sc}$  is reduced, probably by a recombination/transport issue inside the PCBM layer.<sup>45</sup>

For  $V_{oc}$ , analysis (Fig. 3b and e) indicates that  $V_{oc}$  follows a similar trend compared with  $J_{sc}$  but with a much higher dependence on PCBM concentration, reaching its maximum performance at  $C = 20$  mg/mL and  $\omega = 4400$  rpm.  $V_{oc}$  is limited by a photogeneration/recombination balance. In the experiments, photogeneration is controlled by the perovskite film thickness, as previously studied.<sup>46,47</sup> Then, these results reinforce the observations on  $J_{sc}$ , and it suggests that, at low or high PCBM concentration, it promotes recombination processes. The first, probably due to a bad polymer film quality, and the second may be caused by a too thick polymer film, which indicates the need for a moderating PCBM concentration (around 20 mg/mL) to reduce the recombination processes and allow better cell performances.

In contrast, FF analysis indicates an almost linear behavior of this parameter with the studied factors, showing a positive correlation between PCBM concentration and the perovskite deposition spin speed; i.e., high PCBM concentrations and high rotation speeds are required to increase the FF and low PCBM concentrations and low rotation speeds are needed to obtain high FF, obtaining better results with the latter combination (Fig. 3c and f). This parameter is limited by three factors: shunt currents, promoted by the imperfections in the films; the series resistance, related to the charge transport in the contacts; and the ideality factor related to the kind of recombination processes. A much-detailed analysis of these processes is necessary to understand the origin of the FF variations; however, the results indicate that, a high PCBM concentration results in thick polymer layers that promote higher series resistance, an issue that is aggravated when the perovskite film is also thick (i.e., when the perovskite film is deposited at a low speed rotation,  $\omega$ ). Meanwhile, low-PCBM concentration results in a thin layer that, combined with thin perovskite films, promotes the shunt currents, resulting in a relatively low FF. However, this defect could be completely exceeded

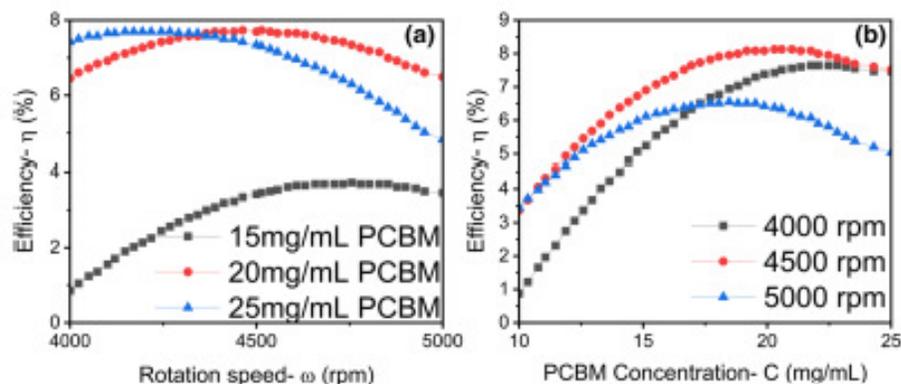
by making thicker perovskite films. At a lower PCBM concentration, 15 mg/mL, FF decreases very rapidly as the rotation speed increases, otherwise, at 25 mg/mL of PCBM, FF increases, while at 20 mg/mL of PCBM, FF remains stable.

Summarizing, thin polymer films result in an increase of recombination and shunt processes that limits the FF and  $V_{oc}$ , and forces to make thinner perovskite films to obtain extractable currents but relatively low photocurrents. Meanwhile, too thick polymer films could increase the series resistance and increase the recombination paths inside this layer, severely reducing the  $V_{oc}$ . Thus, a moderated PCBM concentration is recommended to obtain better photovoltaic parameters, while the perovskite thickness must be optimized to get better device performance. However, there is not a spin deposition condition that maximizes the three parameters at the same time, so to choose the best conditions for a PVSC fabrication, the efficiency of the studied factors ( $\omega$ ,  $t$  and  $C$ ) must be analyzed.

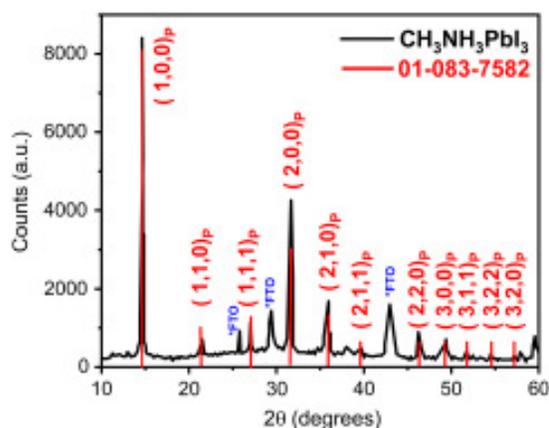
Figure 4 shows the influence of the parameters on PVSC efficiency. In Fig. 4a, it can be seen that, at low concentration (15 mg/mL), the solar cell efficiency is lower compared with medium and high concentrations (20 and 25 mg/mL); however, in the range of 4250–4750 rpm, the efficiency increases when the rotation speed increases, but, after exceeding this speed (4750 rpm), the efficiency decreases. Figure 4b shows the effect of the PCBM concentration, and it can be seen that this parameter has the most influence on the solar cell efficiency at 4000 rpm and increasing PCBM concentration. Low efficiencies were obtained when the rotation speed was set to 4500 rpm, while, on increasing the polymer concentration, the efficiency increased, reaching its maximum at 20 mg/mL of PCBM, and subsequently decreasing. At 5000 rpm and increasing polymer concentration, the efficiency curve shows a decreasing behavior. It was observed that the curve trends were like those obtained for  $J_{sc}$  (see Fig. 3a and d), indicating that it was the principal parameter limiting the efficiency when the PCE is dominated by the photogeneration/recombination balance given by a thickness of the perovskite layer of 200 nm and the PCBM concentration.

## Structural and Morphology Characterization

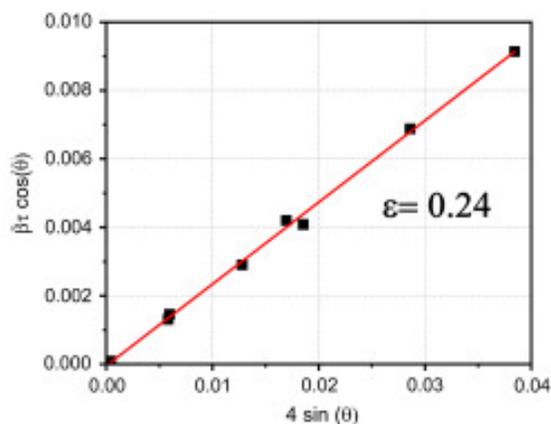
Figure 5 presents the x-ray diffraction spectrum for the sample that was prepared as follows: it was deposited on the glass/FTO MAPbI<sub>3</sub> at medium speed, (4500 rpm), evaporating the antisolvents during 10 min using a high concentration (25 mg/L) of PCBM. The film shows sharp and strong peaks centered at 14.8°, 21.5°, 26.5°, 31.8°, 35°, 39.1°, 43.5°, 48.9°, 52°, 55°, and 58° corresponding to the planes (1 0 0), (1 1 0), (1 1 1), (2 0 0), (2 1 0), (2 1 1), (2 2 0), (3 0 0), (3 1 1), (2 2 2), and (3 2 0), respectively, for a tetragonal perovskite structure,<sup>48,49</sup> with JPCD card number



**Fig. 4** (a) Effect of rotation speed for depositing the perovskite solution MAPbI<sub>3</sub> by drop casting on the efficiency,  $\omega$  vs  $\eta$ . (b) PCBM concentration effect on efficiency,  $C$  vs  $\eta$ .



**Fig. 5** X-ray diffraction spectra of tetragonal perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> phase deposited on FTO glass prepared at 4500 rpm, 25 mg/ml of PCBM, and 10 min of solvent evaporation time.



**Fig. 6** Williamson-Hall plot of size-lattice strain of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite.

01-083-7582. The FTO shows peaks centered at 26.9°, 29.5, and 43.1 (Fig. 6).

Williamson-Hall plotting is a method for obtaining the size and lattice strain broadening by considering  $\beta_{\tau}$  as the FWHM (rad) of the XRD peaks as a function of  $2\theta$ . The lattice strain,  $\epsilon$ , was obtained from the slope fitted to the  $4\sin(\theta)$  vs  $\beta_{\tau} \cos(\theta)$  plot, and the particle size,  $D$ , was obtained from Eq. (8), where  $K$  is a constant value of 0.9 and  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ <sup>30</sup>:

$$\beta_{\tau} * \cos\theta = 4\epsilon \sin\theta + \frac{K\lambda}{D} \quad (8)$$

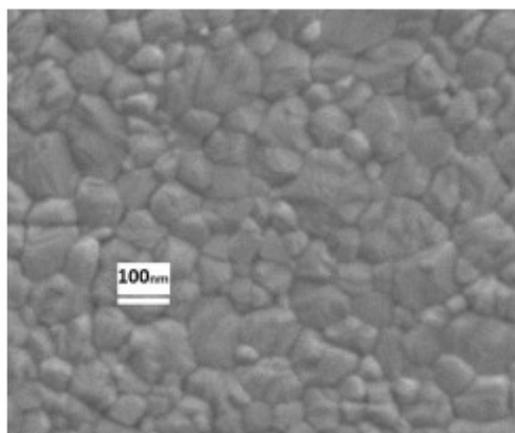
The lattice strain for the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite film was  $\epsilon = 0.24$ , which was obtained at a low temperature (100°C) and the calculated grain size was  $D = 203.5 \text{ nm}$ ,

which matches with the grain size in the SEM micrography shown in Fig. 7.

Figure 7 shows an SEM image of the perovskite MAPbI<sub>3</sub> layer, in which the average crystal size was 200 nm. This film obtained had characteristics similar to those reported in the literature.<sup>51</sup>

## Conclusions

Three parameters have been studied that are considered to influence the fabrication process of an inverted hybrid-perovskite photovoltaic cell following the structure ITO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM/Ag, the thickness of the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> film, the evaporation time of the solvents, and the concentration of the PCBM polymer. According to the



**Fig. 7** Scanning electron microscopy image of perovskite ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) film on ITO prepared with 4500 rpm of rotation speed for perovskite solution  $\text{MAPbI}_3$  by drop casting, 10 min of solvent evaporation time, and 25 mg/mL for PCBM concentration.

results of statistical analysis, the rotation speed for the deposition of the perovskite film,  $\omega$ (rpm), and the concentration of the PCBM polymer,  $C$ (mg/mL), were the parameters that had the greatest influence on the response variables ( $J_{\text{SC}}$ ,  $V_{\text{OC}}$ , and FF), as well as in  $\eta$ . The best conditions to assemble the perovskite photovoltaic cell were the rotation speed for the depositing of the  $\text{MAPbI}_3$  layer of 4500 rpm, a solvent evaporation time of 10 min, and a PCBM polymer concentration layer of 25 mg/mL PCBM. The best fabricated photovoltaic solar cell reached an efficiency of 8.6%, and showed great stability, and could absorb between 60 and 90% in the range of 400–750 nm from the visible light spectrum.

**Acknowledgments** Special thanks to CONACyT for Fabian Pino PhD scholarship, 2019 UC-MEXUS- CONACyT collaborative grants, and CIC-UMSNH 2022.

**Conflict of Interest** The authors declare that they have no conflict of interest.

## References

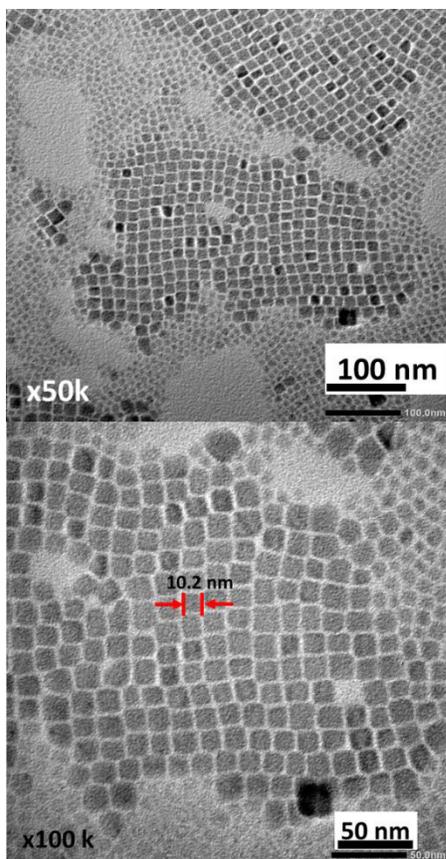
1. J.I. Kwak, S.H. Nam, L. Kim, and Y.J. An, Potential environmental risk of solar cells: current knowledge and future challenges. *J. Hazard. Mater.* 392, 122297 (2020).
2. C.R. Kalaiselvi, N. Muthukumarasamy, D. Velauthapillai, M. Kang, and T.S. Senthil, Importance of halide perovskites for next generation solar cells—a review. *Mater. Lett.* 219, 198 (2018).
3. S.A. Olakeru, J.K. Kirui, D. Wamwangi, K.T. Roro, and B. Mwaki-kunga, Perovskite solar cells: the new epoch in photovoltaics. *Sol. Energy* 196, 295 (2020).
4. V. Gonzalez-Pedro, E.J. Juarez-Perez, W.S. Arsyad, E.M. Barea, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, and J. Bisquert, General working principles of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  perovskite solar cells. *Nano Lett.* 14(2), 888 (2014).
5. J. Bisquert, Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer. *J. Phys. Chem. B.* 106(2), 325 (2002).
6. J. Huang, Y. Shao, and Q. Dong, Organometal trihalide perovskite single crystals: A next wave of materials for 25% efficiency photovoltaics and applications beyond? *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 3218 (2015).
7. K. Leo, Signs of stability. *Nat. Nanotechnol.* 10, 574 (2015).
8. Z. Song, S.C. Wathage, A.B. Phillips, and M.J. Heben, Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications. *J. Photon. Energy* 6, 022001 (2016).
9. Y. Li, L. Meng, Y. Yang, G. Xu, Z. Hong, Q. Chen, J. You, G. Li, Y. Yang, and Y. Li, High-efficiency robust perovskite solar cells on ultrathin flexible substrates. *Nat. Commun.* 7, 10214 (2016).
10. M.H. Futscher, and B. Ehrler, Efficiency limit of perovskite/Si tandem solar cells. *ACS Energy Lett.* 1, 863 (2016).
11. A. Chauhan, A.K. Shrivastav, and A. Oudhia, Synthesis and characterization of ambient-processed  $\text{FTO}/\text{ZnO}/\text{CsPbBr}_3/\text{2CWC}$  perovskite solar cell deposited by SILAR method. *Opt. Mater.* 130, 112575 (2022).
12. I. Tantis, M.V. Dozzi, L.G. Bettini, G.L. Chiarello, V. Dracopoulos, E. Selli, and P. Lianos, Highly functional titania nanoparticles produced by flame spray pyrolysis. Photoelectrochemical and solar cell applications. *Appl. Catal. B Environ.* 182, 369 (2016).
13. L.A. Howard, T. Abzieher, I.M. Hossain, H. Eggers, F. Schackmar, S. Ternes, B.S. Richards, U. Lemmer, and U.W. Paetzold, Coated and printed perovskites for photovoltaic applications. *Adv. Mater.* 26, 1806702 (2019).
14. S. Liu, R. Guo, and F. Xie, The effects of organic cation rotation in hybrid organic-inorganic perovskites: a critical review. *Mater. Des.* 221, 110951 (2022).
15. H. Kim, J. Løe, B. Kim, H.R. Byun, S.H. Kim, H.M. Oh, S. Baik, and M.S. Jeong, Enhanced stability of  $\text{mapbI}_3$  perovskite solar cells using poly(p-chloro-xylylene) encapsulation. *Sci. Rep.* 9, 15461 (2019).
16. D. Esparza, I. Zarazúa, T. López-Luke, A. Cerdán-Pasarán, A. Sánchez-Solis, A. Torres-Castro, I. Mora-Sero, and E. De La Rosa, Effect of different sensitization technique on the photoconversion efficiency of CdS quantum dot and CdSe quantum rod sensitized  $\text{TiO}_2$  solar cells. *J. Phys. Chem. C* 119, 13394 (2015).
17. Q. Dong, Electron-hole diffusion length > 175 Nm. *Sci. Express* 43210, 1 (2015).
18. S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J.P. Alcocer, T. Leijtens, L.M. Herz, A. Petrozza, and H.J. Snaith, Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science* 342, 341 (2013).
19. S. Bai et al., High-performance planar heterojunction perovskite solar cells: preserving long charge carrier diffusion lengths and interfacial engineering. *Nano Res.* 7, 1749 (2014).
20. S. De Wolf, J. Holovsky, S.J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F.J. Haug, J.H. Yum, and C. Ballif, Organometallic halide perovskites: sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 1035 (2014).
21. Q. Lin, A. Armin, R.C.R. Nagiri, P.L. Burn, and P. Meredith, Electro-optics of perovskite solar cells. *Nat. Photon.* 9, 106 (2015).
22. A. Jangjyot, and S. Matloub, Optical simulation and design of high-absorption thin-film perovskite halide solar cells based on embedded quadrilateral cluster nanoparticles. *Sol. Energy* 242, 10 (2022).

23. J.H. Noh, S.H. Im, J.H. Heo, T.N. Mandal, and S.J. Seok, Nano Lett. 2013, 13, 1764–1769.Pdf. *Nano Lett* 13, 1764 (2013).
24. A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J.T.W. Wang, S.D. Stranks, H.J. Snaith, and R.J. Nicholas, Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites. *Nat. Phys.* 11, 582 (2015).
25. K. Galkowski et al., Determination of the exciton binding energy and effective masses for methylammonium and formamidinium lead tri-halide perovskite semiconductors. *Energy Environ. Sci.* 9, 962 (2016).
26. S. Sánchez, L. Pfeifer, N. Vlachopoulos, and A. Hagfeldt, Rapid hybrid perovskite film crystallization from solution. *Chem. Soc. Rev.* 50, 7108 (2021).
27. D.T. Moore, H. Sai, K.W. Tan, D.M. Smilgies, W. Zhang, H.J. Snaith, U. Wiesner, and L.A. Estroff, Crystallization kinetics of organic-inorganic trihalide perovskites and the role of the lead anion in crystal growth. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 2350 (2015).
28. R.K. Raman, S.A. Gurusamy Thangavelu, S. Venkataraj, and A. Krishnamoorthy, Materials, methods and strategies for encapsulation of perovskite solar cells: from past to present. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 151, 111608 (2021).
29. L. Contreras-Bernal, S. Ramos-Terrón, A. Riquelme, P.P. Boix, J. Idigoras, I. Mora-Seró, and J.A. Anta, Impedance analysis of perovskite solar cells: a case study. *J. Mater. Chem. A* 7, 12191 (2019).
30. T. Minemoto, and M. Murata, Device modeling of perovskite solar cells based on structural similarity with thin film inorganic semiconductor solar cells. *J. Appl. Phys.* 116(5), 054505 (2014).
31. C. Mombblona, O. Malinkiewicz, C. Roldán-Carmona, A. Soriano, L. Gil-Escrig, E. Bandiello, M. Scheepers, E. Edri, and H.J. Bolink, Efficient methylammonium lead iodide perovskite solar cells with active layers from 300 to 900 Nm. *APL Mater.* 2, 081504 (2014).
32. I. Zarzúa, S. Sidhik, T. Lopéz-Luke, D. Esparza, E. De La Rosa, J. Reyes-Gomez, I. Mora-Seró, and G. Garcia-Belmonte, Operating mechanisms of mesoscopic perovskite solar cells through impedance spectroscopy and J-V modeling. *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 6073 (2017).
33. M.S. Hasan, J. Alom, M. Asaduzzaman, M.B. Ahmed, M.D. Hossain, A. Saem, J. Masud, J. Thakare, and M.A. Hossain, Recent criterion on stability enhancement of perovskite solar cells. *Processes* 10, 1408 (2022).
34. D. Zhang, D. Li, Y. Hu, A. Mei, and H. Han, Degradation pathways in perovskite solar cells and how to meet international standards. *Commun. Mater.* 3, 58 (2022).
35. P. Roy, N. Kumar Sinha, S. Tiwari, and A. Khare, A review on perovskite solar cells: evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status. *Sol. Energy* 198, 665 (2020).
36. S. Ghosh, S. Mishra, and T. Singh, Antisolvents in perovskite solar cells: importance, issues, and alternatives. *Adv. Mater. Interfaces* 7, 2000950 (2020).
37. A. Kongkanand, K. Tvrđý, K. Takechi, M. Kuno, and P.V. Kamat, Quantum dot solar cells. tuning photoresponse through size and shape control of CdSe-TiO<sub>2</sub> architecture. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 4007 (2008).
38. M. Wright, and A. Uddin, Organic-inorganic hybrid solar cells: a comparative review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 107, 87 (2012).
39. R. Herrera Salcedo, Modelado y caracterización de paneles fotovoltaicos, 84 (2013)
40. A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (Wiley, 2011).
41. P. Peumans, A. Yakimov, and S.R. Forrest, Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *J. Appl. Phys.* 93, 3693 (2003).
42. Physics and Properties of Semiconductors-A Review, *In Physics of Semiconductor Devices* (Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons Inc, 2006), pp.5–75.
43. J. Melskens, B.W.H. van de Loo, B. Maccio, L.E. Black, S. Smit, and W.M.M. Kessels, Passivating contacts for crystalline silicon solar cells: from concepts and materials to prospects. *IEEE J. Photovolt.* 8, 373 (2018).
44. T. Ouslimane, L. El-taya, L. Elmaimouni, and A. Benami, Impact of absorber layer thickness, defect density, and operating temperature on the performance of MAPbI<sub>3</sub> solar cells based on ZnO electron transporting material. *Heliyon* 7, e06379 (2021).
45. A.A. Nurunnizar, P. Wulandari, H. Bahar, F. Fitriawati, M. Khalil, and R. Hidayat, The influences of interfacial recombination loss on the perovskite solar cell performance studied by transient photovoltage spectroscopy. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 135, 106095 (2021).
46. H. Heidarzadeh, A. Rostami, and M. Dolatyari, Management of losses (thermalization-transmission) in the Si-QDs inside 3C-SiC to design an ultra-high-efficiency solar cell. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 109, 104936 (2020).
47. A.A. Sutanto et al., 2D/3D perovskite engineering eliminates interfacial recombination losses in hybrid perovskite solar cells. *Chem* 7, 1903 (2021).
48. Y. Kumar, K.C. Sanal, T.D. Perez, N.R. Mathews, and X. Mathew, Band offset studies in MAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells using x-ray photoelectron spectroscopy. *Opt. Mater.* 92, 425 (2019).
49. Z. Shao, S. You, X. Guo, J. Xiao, J. Liu, F. Song, H. Xie, J. Sun, and H. Huang, Temperature-dependent photoluminescence of Co-evaporated MAPbI<sub>3</sub> ultrathin films. *Results Phys.* 34, 105326 (2022).
50. V.S. Vinila and J. Isac, *Synthesis and Structural Studies of Superconducting Perovskite GdBa<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>10.5+δ</sub> Nanosystems*, in Design, Fabrication, and Characterization of Multifunctional Nanomaterials (Elsevier, 2022), p. 319–341.
51. C.H. Chiang, and C.G. Wu, Film grain-size related long-term stability of inverted perovskite solar cells. *ChemSusChem* 9, 2666 (2016).

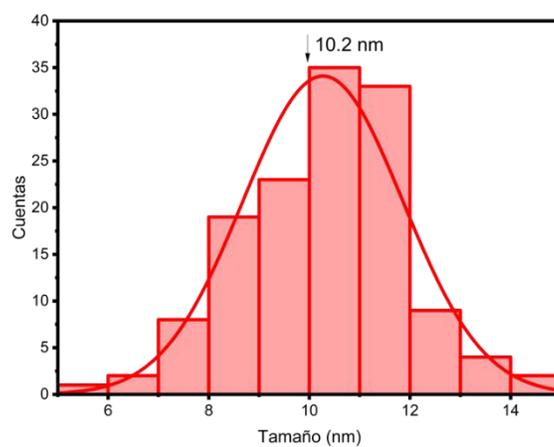
**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

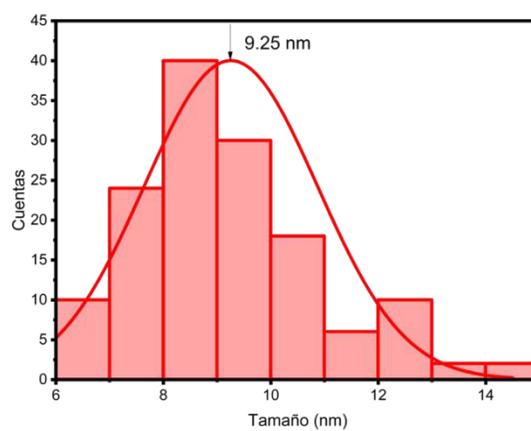
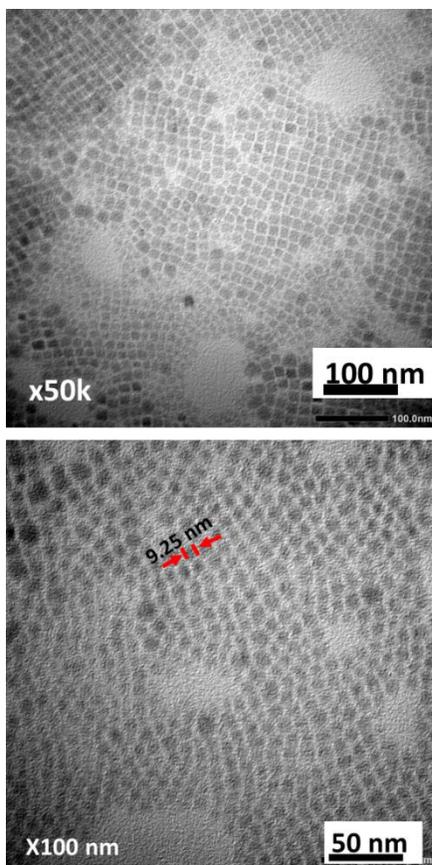
## ANEXO 2. Distribución de tamaños de los puntos cuánticos de CsPbI<sub>3</sub>



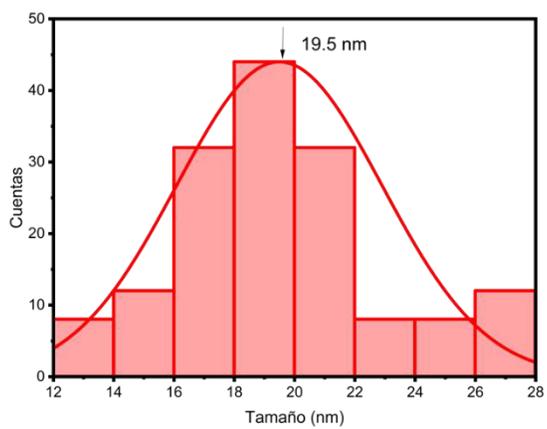
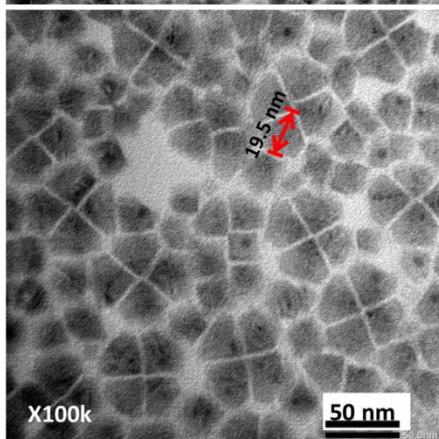
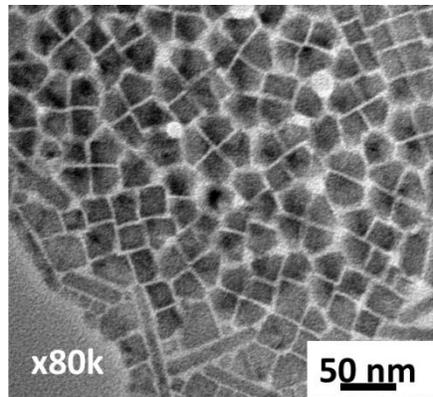
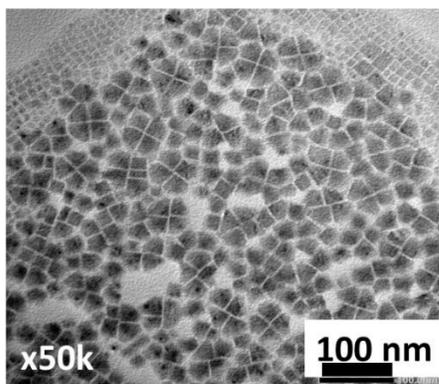
### QDs CsPbI<sub>3</sub>



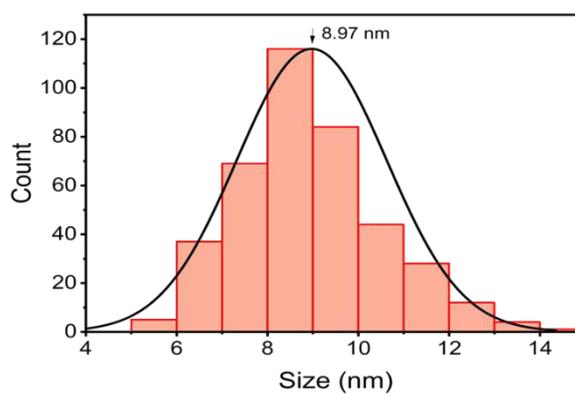
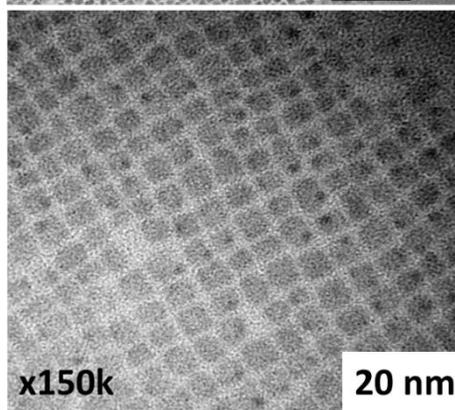
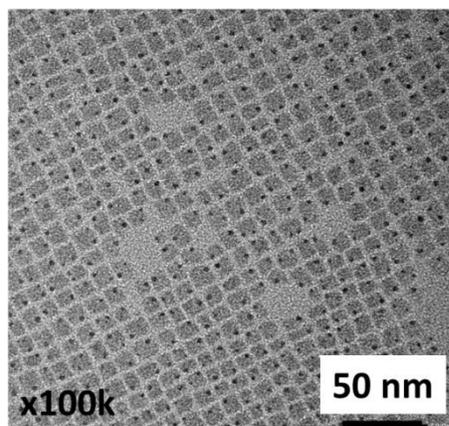
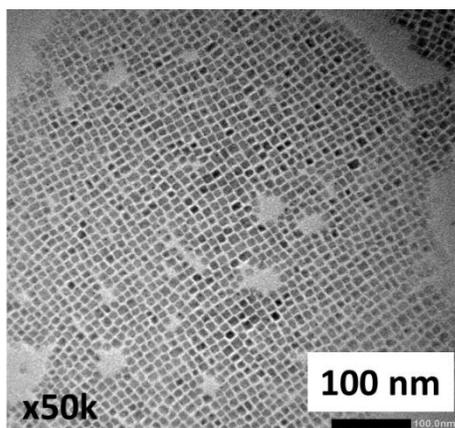
### ANEXO 3. Distribución de tamaño de los puntos cuánticos FAPbI<sub>3</sub>



**ANEXO 4. Distribución de tamaños para los puntos cuánticos de  $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ .**



**ANEXO 5. Distribución de tamaños de los puntos cuánticos de CsPbBr<sub>3</sub>.**



**ANEXO 6. Estadísticas de los valores respuesta de la celda solar de estructura ITO/ SnO<sub>2</sub>/ QDs de Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub>/ Spiro-OMETAD/Au.**

