



**UNIVERSIDAD MICHUACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y
MATERIALES**

**DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS
MATERIALES**

*Síntesis y Caracterización de Puntos Cuánticos de Perovskita de CsPbX_3
($X = \text{Br}$ y I) con Alta Eficiencia Cuántica con y sin Atmósfera Controlada
y de Nanomateriales de Perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ con Aplicaciones en
Celdas Fotovoltaicas*

**Tesis que para obtener el Grado de:
Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales**

Presenta
M.C. Hazael Ociel Ramírez Ferreira

Directora de Tesis:
Dra. Tzarara López Luke

Codirector de Tesis:
Dr. Isaac Zarazúa Macías



DEDICATORIA

A mis padres, Celina Ferreira Almanza y Jorge Trinidad Ramírez Salinas, por su apoyo durante todos estos años de formación académica y profesional, ya que sin él esto no sería posible y enseñarme a no desistir en las metas propuestas y fomentar la pasión por la investigación y la docencia

A mis hermanos, Carlos René Ramírez Ferreira y Jorge Alberto Ramírez Ferreira, por estar presente durante los momentos importantes de mi vida

A José Agustín Ortiz Rentería, por estar a mi lado y ser fundamental desde el comienzo de este proceso de formación como doctor, investigador y docente, al darme palabras de aliento y alentarme a ser un profesional mejor día con día

A mis abuelos, Oliva Almanza Villagómez, Graciela Salinas Esquivel, J. Trinidad Ferreira Ruiz y Fidel Ramírez Garibay, por ser un ejemplo para mí y que, aunque ya no estén aquí para celebrar el fin de este ciclo, siempre estarán presentes con sus enseñanzas a través de mis padres

A mis amigos, Francisco Enrique Sandoval Hernández y Nahat Alejandra Cárdenas Peñaloza, por siempre estar conmigo en esta y en otras etapas importantes en mi vida personal y profesional

A mi amiga y colega, Sharel Pamela Díaz Pérez, por ser parte fundamental en esta etapa como estudiante de doctorado y docente en Educación Superior, darme palabras de aliento y ser un ejemplo importante para mí como persona, investigadora y docente

A todas aquellas personas que conocí durante todo mi proceso de formación educativa, que estuvieron conmigo en este proceso



AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), donde he estudiado los programas de posgrado de Maestría y Doctorado durante los últimos años y sido formado como investigador

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales (IIMM), por aceptarme en el Programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales, durante los últimos 4 años

A la Coordinación de Investigación Científica (CIC) de la UMSNH, por el apoyo económico brindado durante este proceso para el desarrollo del presente proyecto doctoral

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), por la beca nacional otorgada para realizar los estudios de doctorado, lo cual fue fundamental para llegar a este punto

A la Dra. Tzarara López Luke, directora del presente proyecto de tesis, por su apoyo, consejo y asesoría durante este proceso de formación como doctor, así como por el uso del Laboratorio de Cerámicos y Materiales Avanzados, equipos y material durante el desarrollo del proyecto doctoral

Al Dr. Isaac Zarazúa Macías, codirector del presente proyecto de tesis, por su apoyo, consejo y asesoría durante este proceso de formación como doctor, así como por el uso de las Instalaciones del Centro Universitario de los Lagos (CULAGOS) durante los últimos años

A los profesores: Dr. Juan Zarate Medina, Dra. María Eugenia de la Salud Contreras García y Dr. Mario Armando Gómez Hurtado, por su apoyo como miembros de la mesa sinodal durante los procesos de evaluación dentro del Programa de Doctorado

Al Dr. Rubén Rodríguez Rojas, encargado de las Instalaciones del Posgrado del CULAGOS, por el apoyo con los equipos presentes en sus laboratorios, específicamente en el uso del simulador solar situado en el mismo



Al Dr. Víctor Hugo Romero Arellano, profesor-investigador del Centro Universitario de Tonalá (CUTONALA), por el apoyo en el uso de equipos ópticos dentro de sus instalaciones, específicamente el Espectrofotómetro UV-vis y el Espectrofluorímetro

Al Dr. Haggeo Desirena Enríquez, investigador del Centro de Investigaciones en Óptica (CIO), por el apoyo brindado para las mediciones de fotoluminiscencia de algunos estudios relacionados al presente proyecto

Al Dr. Gerardo Rosas Trejo, profesor-investigador del IIMM de la UMSNH, por el apoyo brindado en su laboratorio, así como las mediciones de absorción del Espectrofotómetro UV-vis a su cargo

Al Grupo de Trabajo de Nano-fotónica del IIMM, liderado por la Dra. Tzarara López Luke, especialmente a los compañeros: Dra. Ma del Socorro Aguilar Hernández, Dr. Humberto Emmanuel Sánchez Godoy, M.C. Anabel Herrera Rodríguez, M.C. Ana Rosa Aguilera Juárez y M.C. Iris Andrea Coria Zamudio, por su apoyo en el desarrollo del presente proyecto doctoral

A los estudiantes de licenciatura que tuve a mi cargo durante mi estancia como estudiante de doctorado dentro del IIMM: Ing. Marcos David Martiñón Blancas, Ing. Abraham Martínez Razo, Ing. Jeimmy Brigitte Aguilar Saldívar, C. Juan Erick Camacho Santos y C. Jaqueline Ayala Mercado

Finalmente, y no menos importante, a todos los integrantes de los Programas de Posgrado, estudiantes, profesores y trabajadores del IIMM, que fueron parte fundamental en este proceso



ÍNDICE DE CONTENIDO

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
ÍNDICE DE CONTENIDO	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABLAS	xiii
LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS	xiv
RESUMEN	xv
ABSTRACT	xvi
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Justificación	2
1.3 Objetivos	3
1.3.1 Objetivo general	3
1.3.2 Objetivos específicos	3
1.4 Hipótesis	4
1.5 Metas científicas y tecnológicas del proyecto	5
CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Puntos cuánticos	6
2.2 Materiales basados en Estructuras Tipo Perovskita	9
2.2.1 Clasificación de los materiales basados en Estructuras Tipo Perovskita	10
2.2.2 Factor de tolerancia de Goldschmidt	11
2.2.3 Métodos de síntesis de materiales basados en Estructuras Tipo Perovskita	11
2.3 Puntos cuánticos de perovskita	12
2.3.1 Propiedades de los puntos cuánticos de perovskita	13
2.4 Nano-hojas de perovskita	13
2.4.1 Propiedades de las nano-hojas	15
2.5 Métodos de síntesis de nanomateriales de perovskita	16
2.5.1 Método de Inyección en Caliente	17



2.6 Aplicaciones de los materiales basados en Estructuras Tipo Perovskita	19
2.6.1 <i>Aplicaciones de materiales basados en Estructuras Tipo Perovskita</i>	19
2.6.2 <i>Aplicaciones de puntos cuánticos de perovskita</i>	20
2.6.3 <i>Aplicaciones de nano-hojas de perovskita</i>	21
2.7 Energía fotovoltaica	22
2.7.1 <i>Radiación solar</i>	22
2.7.2 <i>Efecto fotoeléctrico y efecto fotovoltaico</i>	25
2.7.3 <i>Celdas solares</i>	27
2.7.4 <i>Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares</i>	28
2.8 Celdas solares de nanomateriales de perovskita	31
2.8.1 <i>Cambios en la estabilidad de perovskita</i>	31
2.9 Antecedentes del proyecto	33
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	37
3.1 Materiales	38
3.2 Síntesis por Inyección Coloidal en Caliente	38
3.3 Lavado de puntos cuánticos de perovskita de haluros de cesio y plomo (CsPbX_3)	39
3.4 Síntesis de puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3	41
3.5 Síntesis de puntos cuánticos de perovskita de CsPbI_3	41
3.6 Síntesis de puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$	41
3.6.1 <i>Evaluación del efecto de concentración del ion haluro</i>	41
3.7 Síntesis de nanoestructuras de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$	42
3.7.1 <i>Evaluación de diferentes parámetros en la síntesis de nano-hojas de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ y por el método de inyección caliente</i>	43
3.8 Técnicas de caracterización empleadas	43
3.8.1 <i>Caracterización estructural y morfológica</i>	44
3.8.2 <i>Caracterización óptica</i>	44
3.9 Fabricación de celdas solares de nanoestructuras de perovskita	45
3.9.1 <i>Corte del vidrio FTO</i>	45
3.9.2 <i>Técnica de desbaste sobre los vidrios FTO</i>	45
3.9.3 <i>Lavado de las muestras resultantes</i>	46
3.9.4 <i>Celdas solares de CsPbBr_3 por spin-coating</i>	47
3.9.5 <i>Celdas solares de CsPbBr_3 depositados por inmersión</i>	50



3.9.6 Depósito de películas de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$	52
3.9.7 Caracterización de los dispositivos y películas	53
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
4.1 Puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3	56
4.1.1 Evaluación del efecto de temperatura de reacción	56
4.1.2 Evaluación del efecto de la atmósfera de reacción	64
4.2 Puntos cuánticos de perovskita de CsPbI_3	68
4.2.1 Evaluación del efecto de la temperatura de reacción	68
4.2.2 Evaluación del efecto de la atmósfera de reacción	72
4.3 Puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$	75
4.3.1 Evaluación del efecto de concentración del haluro	75
4.4 Nanoestructuras de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$	82
4.4.1 Efecto de la atmósfera de N_2 en la formación de nano-hojas	83
4.4.2 Efecto de la relación molar (Cl/Br) en la formación de nano-hojas	88
4.4.3 Efecto del tiempo de reacción en la formación de nano-hojas	96
4.5 Caracterización y evaluación fotovoltaica de celdas solares de nanoestructuras de perovskita	100
4.5.1 Primer lote para celdas solares de CsPbBr_3	100
4.5.2 Segundo lote para celdas solares de CsPbBr_3	104
4.5.3 Pruebas preliminares para celdas solares de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$	109
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	115
5.1 Conclusiones	115
5.1.1 Puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3	115
5.1.2 Puntos cuánticos de perovskita de CsPbI_3	116
5.1.3 Puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$	117
5.1.4 Nanoestructuras de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$	118
5.1.5 Evaluación fotovoltaica de celdas solares de nanoestructuras de perovskita	119
5.2 Recomendaciones y Prospectivas a Futuro	120
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
PRODUCTOS OBTENIDOS	141
Artículos publicados	141
Congresos, Talleres y Cursos	141



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Longitudes de onda de emisión de puntos cuánticos de diferentes composiciones químicas en el rango visible del espectro electromagnético [43-46].	7
Figura 2.2. Variación de la posición de la energía de la banda prohibida de un semiconductor en función del tamaño de partícula [39].	8
Figura 2.3. Estructura de perovskita: a) Celda unitaria de la fase cúbica de perovskita. b) Red cristalina de perovskita con estructura CsPbX_3 [66].	9
Figura 2.4. Crecimiento bidimensional (2D) totalmente inorgánico CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) NC de perovskita a través del ensamblaje de nanobarras (NR) 1D correspondientes en condiciones solvo-térmicas. 2D CsPbX_3 perovskita nano-láminas (NPL) y nano-hojas (NH) con un tamaño lateral ancho en rango de $\sim 100 \text{ nm}$ a $\sim 1 \mu\text{m}$. Modificado de [110].	14
Figura 2.5. Micrografías de TEM de nano-hojas de perovskita mixta CsPbClBr_2 y CsPbBr_2I bajo iluminación UV [91].	15
Figura 2.6. Etapas de la síntesis de puntos cuánticos de perovskita por el método de Inyección Coloidal en Caliente [90].	18
Figura 2.7. Espectro electromagnético solar de longitudes de onda de 250 nm a $2.5 \mu\text{m}$ [4, 155].	23
Figura 2.8. Representación gráfica de la masa de aire (AM) en referencia a la corteza terrestre [3].	24
Figura 2.9. Representación esquemática de las diferentes distancias relativas de la luz solar que incide sobre la superficie de la Tierra [156].	24
Figura 2.10. Interacción de la radiación electromagnética con los electrones de un átomo [159].	27
Figura 2.11. Esquemas de las arquitecturas de la celda fotovoltaica de perovskita en configuraciones: a) mesoporosa n-i-p, b) planar n-i-p, c) planar p-i-n y d) mesoporosa p-i-n [161].	28
Figura 2.12. Parámetros fotovoltaicos obtenidos de una curva J-V [12, 19].	29
Figura 2.13. Esquema de la degradación de celdas solares de perovskita por varios factores [71, 162].	31
Figura 2.14. Evolución de la PCE de celdas solares de puntos cuánticos y de celdas solares de puntos cuánticos de perovskita [1, 77].	34
Figura 3.1. Síntesis de puntos cuánticos de perovskita de haluros de cesio y plomo (CsPbX_3) por el método de inyección coloidal en caliente [59, 129].	39
Figura 3.2. Lavado de puntos cuánticos de perovskita de haluros de cesio y plomo (CsPbX_3).	40
Figura 3.3. Síntesis de puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ por <i>Inyección Coloidal en caliente</i>	42
Figura 3.4. Síntesis de nano-hojas de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ por <i>Inyección Coloidal en caliente</i>	43
Figura 3.5. Corte de los sustratos de vidrio con película de FTO con dimensiones definidas.	45
Figura 3.6. Técnica de desbaste (etching) de los vidrios de FTO, utilizando Zn puro y HCl en solución.	46



Figura 3.7. Proceso de lavado de los vidrios de FTO, empleando un baño en ultrasonido..	46
Figura 3.8. Deposición de la capa compacta de TiO_2 por spray pirolisis para su posterior calcinación a 500°C	48
Figura 3.9. Deposición de la pasta de TiO_2 18NR-T por spin-coating y tratamiento térmico de las muestras con el depósito de TiO_2	48
Figura 3.10. Depósito de los puntos cuánticos de CsPbBr_3 por spin-coating	49
Figura 3.11. Sensibilización de celdas solares con puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3	51
Figura 3.12. Evaporadora utilizada para el depósito del contraelectrodo de aluminio.	51
Figura 3.13. Arquitectura de las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3	52
Figura 3.14. Arquitectura de las celdas solares de nanomateriales de perovskita.....	53
Figura 3.15. Simulador solar Oriel Instruments, marca VeraSol, empleado para el presente estudio.....	55
Figura 4.1. Puntos cuánticos de CsPbBr_3 (En orden de aparición: precipitado del precipitado, precipitado del sobrenadante y sobrenadante del sobrenadante) no irradiados con una fuente de luz ultravioleta, sintetizados a diferentes temperaturas de reacción: a) 130°C , b) 155°C y c) 180°C	57
Figura 4.2. Puntos cuánticos de CsPbBr_3 (precipitado y sobrenadante) irradiados con una fuente de luz ultravioleta ($\lambda_{\text{excitación}} = 395\text{-}400\text{ nm}$), sintetizados a diferentes temperaturas de reacción: a) 130°C , b) 155°C y c) 180°C	57
Figura 4.3. Puntos cuánticos de CsPbBr_3 sintetizados a diferentes temperaturas de reacción: 130°C , 155°C y 180°C : a) no irradiados e b) irradiados con luz ultravioleta ($\lambda_{\text{excitación}} = 395\text{-}400\text{ nm}$).....	57
Figura 4.4. Micrografías MEB mostrando los puntos cuánticos de CsPbBr_3 sintetizados a distintas temperaturas de reacción: 130°C (a,d,g), 155°C (b, e, h) y 180°C (c,f,i). Mostrando la distribución de tamaño (d-f) y la Espectroscopia EDS (g-i), reportando el porcentaje atómico de cada elemento detectado [83].....	58
Figura 4.5. Patrones de DRX de puntos cuánticos de CsPbBr_3 a diferentes temperaturas de reacción: a) 130°C , b) 155°C , c) 180°C	60
Figura 4.6. Espectros de IR de los puntos cuánticos de CsPbBr_3 sintetizados a distintas temperaturas de reacción: 130°C , 155°C y 180°C	61
Figura 4.7. Espectros de absorción UV-vis y de emisión de los puntos cuánticos de CsPbBr_3 a diferentes temperaturas: a) 130°C , b) 155°C y c) 180°C ($\lambda_{\text{excitación}} = 390\text{ nm}$).....	63
Figura 4.8. Gráficos de Tauc para puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 a diferentes temperaturas de síntesis: a) 130°C , b) 155°C y c) 180°C	64
Figura 4.9. Puntos cuánticos de CsPbBr_3 sintetizados por el método de Inyección Coloidal en Caliente sin atmósfera inerte a lo largo del tiempo [183].....	65
Figura 4.10. Micrografía MEB de la muestra CsPbBr_3 y su distribución de tamaño: a) Micrografía a 20,000X de puntos cuánticos de CsPbBr_3 sintetizados a una temperatura de reacción de 150°C . b) Histograma de distribución de tamaño de partícula obtenido de las mediciones de los puntos cuánticos de CsPbBr_3 [183].....	66
Figura 4.11. Patrón de difracción de puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 sintetizados por el método de Inyección Coloidal en Caliente en condiciones atmosféricas normales.	



Tarjeta cristalográfica anexa: PDF 00-054-0752 que corresponde a CsPbBr_3 fase cúbica [183].	67
Figura 4.12. Espectro de absorción UV-vis de los puntos cuánticos de CsPbBr_3 dispersados en n-hexano [183].	67
Figura 4.13. Espectro de emisión de los puntos cuánticos de CsPbBr_3 sintetizados a 150 °C. Fuente de excitación ($\lambda_{\text{excitación}}$) de 365 nm [183].	68
Figura 4.14. Micrografías MEB mostrando los puntos cuánticos de CsPbI_3 sintetizados a distintas temperaturas de reacción: a) 130 °C y b) 155 °C. Histogramas de los puntos cuánticos de CsPbI_3 sintetizados a distintas temperaturas de reacción: c) 130 °C y d) 155 °C. Espectros EDS de los puntos cuánticos de CsPbI_3 sintetizados a distintas temperaturas de reacción: e) 155 °C.	69
Figura 4.15. Espectros de IR de los puntos cuánticos de CsPbI_3 sintetizados a distintas temperaturas de reacción: 130 °C y 155 °C.	70
Figura 4.16. Espectros de absorción UV-vis y de emisión de los puntos cuánticos de CsPbI_3 a diferentes temperaturas: a) 130°C y b) 155°C. Fuente de excitación ($\lambda_{\text{excitación}}$) de 390 nm	72
Figura 4.17. Micrografía MEB de la muestra CsPbI_3 y su distribución de tamaño: a) Micrografía a 20,000X de puntos cuánticos de CsPbI_3 sintetizados a una temperatura de reacción de 150° C. b) Histograma de distribución de tamaño de partícula obtenido de las mediciones de los puntos cuánticos de CsPbI_3 [183].	73
Figura 4.18. Espectro de absorción UV-vis de los puntos cuánticos de CsPbI_3 dispersados en n-hexano [183].	74
Figura 4.19. Espectro de emisión de los puntos cuánticos de CsPbI_3 sintetizados a 150°C. Fuente de excitación ($\lambda_{\text{excitación}}$) de 365 nm [183].	74
Figura 4.20. Puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ a diferentes relaciones de Br/I irradiados con una fuente de excitación UV ($\lambda_{\text{excitación}} = 395\text{-}400$ nm): a) CsPbBr_3 . b) CsPbBr_2I . c) $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$. d) CsPbBrI_2 . e) CsPbI_3 .	75
Figura 4.21. Micrografías por MEB de puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ a diferentes relaciones de Br/I. a) CsPbBr_3 . b) CsPbBr_2I . c) $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$. d) CsPbBrI_2 . e) CsPbI_3 . Histogramas de puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ a diferentes relaciones de Br/I. f) CsPbBr_3 . g) CsPbBr_2I . h) $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$. i) CsPbBrI_2 . j) CsPbI_3 . Espectros EDS de puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ a diferentes relaciones de Br/I. k) CsPbBr_3 . l) CsPbBr_2I . m) $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$. n) CsPbBrI_2 . o) CsPbI_3 .	76
Figura 4.22. Patrones de DRX de puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ a diferentes relaciones de Br/I.	77
Figura 4.23. Espectros de IR de puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ a diferentes relaciones de Br/I.	79
Figura 4.24. Espectros de absorción UV-vis de los puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ a diferentes relaciones de Br/I.	80
Figura 4.25. Espectros de emisión de los puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ a diferentes relaciones de Br/I. Fuente de excitación ($\lambda_{\text{excitación}}$) de 470 nm	81
Figura 4.26. Nano-hojas de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$: a) no irradiados, b) e irradiados con luz UV.	83



Figura 4.27. Micrografías por MEB a 5,000X y 10,000X aumentos mostrando nano-hojas sintetizadas a una relación molar Cl/Br = 87:13 efectuadas a una temperatura de reacción igual a 150 °C con un tiempo de 5 min de reacción. (a, e, i) Lavada al instante, con atmósfera de N ₂ . (b, f, j) Lavada a 24h, con atmósfera de N ₂ . (c, g, k) Lavada al instante, sin atmósfera. (d, h, l) Lavada a 24h, sin atmósfera [192].	84
Figura 4.28. Micrografías por MEB del grosor promedio de la síntesis de nano-hojas, a una relación molar Cl/Br, 87:13 efectuadas a una temperatura de reacción igual a 150 °C con un tiempo de 5 min de reacción. (a, e) Lavada al instante, con atmósfera de N ₂ . (b, f) Lavada a 24h, con atmósfera de N ₂ . (c, g) Lavada al instante, sin atmósfera. (d, h) Lavada a 24h, sin atmósfera [192].	85
Figura 4.29. Micrografías por MEB en escala de grises y análisis de mapeo químico de rayos X mostrando la dispersión de los elementos Cl, Br, Pb y Cs en las nano-hojas y nano-cubos, además se muestra el análisis químico puntual (EDS) a una relación molar Cl/Br, 87:13 efectuadas a una temperatura de reacción igual a 150 °C con un tiempo de 5 min de reacción. (a, e, i) Lavada al instante, con atmósfera de N ₂ . (b, f, j) Lavada a 24h, con atmósfera de N ₂ . (c, g, k) Lavada al instante, sin atmósfera. (d, h, l) Lavada a 24h, sin atmósfera [192].	86
Figura 4.30. Espectros de IR de nano-hojas de perovskita de CsPbCl _x Br _{3-x} en condiciones de ambiente de N ₂ o sin él, con procesos de lavado a diferentes tiempos: 5 min y 24 h [192].	87
Figura 4.31. Espectros de absorción UV-vis de nano-hojas de perovskita de CsPbCl _x Br _{3-x} de muestras sintetizadas a 150 °C por 5 min de relación molar Cl/Br de 87:13: a) con atmósfera y b) sin atmósfera de N ₂ [192].	88
Figura 4.32. Micrografías por MEB de nano-hojas, variando la relación molar Cl/Br a una temperatura de 150 °C a 5 min. (a, e, i) Cl/Br 90:10. (b, f, j) Cl/Br 87:13. (c, g, k) Cl/Br 84:16. (d, h, l) Cl/Br 70:30 [192].	89
Figura 4.33. Micrografías por MEB del grosor promedio de la síntesis de nano-hojas, variando la relación molar a una temperatura de 150 °C a 5 min. (a, e) Cl/Br 90:10. (b, f) Cl/Br 87:13. (c, g) Cl/Br 84:16. (d, h) Cl/Br 70:30 [192].	90
Figura 4.34. Micrografías de la composición química por Espectroscopía de Energía dispersiva de rayos X (EDS) y mapeo de las nanoestructuras de la síntesis de nano-hojas variando la relación molar a una temperatura de 150 °C a 5 min. a,e,i) Cl/Br 90:10, b,f,j) Cl/Br 87:13, c,g,k) Cl/Br 84:16 y d, h, l) Cl/Br 70:30 [192].	90
Figura 4.35. Patrones de DRX de nano-hojas de perovskita de CsPbCl _x Br _{3-x} a diferentes relaciones de Cl/Br. Modificado de [192].	92
Figura 4.36. Espectros de IR de nano-hojas de perovskita de CsPbCl _x Br _{3-x} variando la relación molar de Cl/Br: a) 90:10, b) 87:13, c) 84:16 y d) 70:30 [192].	93
Figura 4.37. Espectros de absorción UV-vis de nano-hojas de perovskita de CsPbCl _x Br _{3-x} de muestras sintetizadas a 150 °C por 5 min, variando la relación molar de Cl/Br [192].	94
Figura 4.38. Espectros de emisión de nano-hojas de perovskita de CsPbCl _x Br _{3-x} sintetizadas a 150 °C por 5 min, variando la relación molar de Cl/Br. Fuente de excitación ($\lambda_{\text{excitación}}$) de 405 nm. Modificado de [192].	95
Figura 4.39. Micrografías por MEB de nano-hojas, a distintos tiempos de reacción a temperatura de 150 °C. a,d,g) Cl/Br 90:10 por 3 min, b,e,h) Cl/Br 90:10 por 5 min y c,f,i) Cl/Br 90:10 por 7 min [192].	96



Figura 4.40. Micrografías por MEB del grosor promedio de la síntesis de nano-hojas, a distintos tiempos de reacción a temperatura de 150 °C. a,d) Cl/Br 90:10 por 3 min, b,e) Cl/Br 90:10 por 5 min y c,f) Cl/Br 90:10 por 7 min [192].	97
Figura 4.41. Micrografías de la composición química por Espectroscopía de Energía dispersiva de rayos X (EDS) y mapeo de la síntesis de nano-hojas, a distintos tiempos de reacción a temperatura de 150 °C. a,d,g) Cl/Br 90:10 por 3 min, b,e,h) Cl/Br 90:10 por 5 min y c,f,i) Cl/Br 90:10 por 7 min [192].	98
Figura 4.42. Espectros de IR de nano-hojas de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ con una relación molar de Cl/Br de 90:10, variando el tiempo de reacción: a) 3, b) 5 y c) 7 min [192].	99
Figura 4.43. Espectros de absorción UV-vis de nano-hojas de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ de muestras sintetizadas a 150 °C con relación molar de Cl/Br de 90:10, variando el tiempo de reacción: 3, 5 y 7 min [192].	100
Figura 4.44. Celdas solares de puntos cuánticos de perovskita CsPbBr_3 sintetizados a 130°C sin contraelectrodo metálico: a) c-TiO ₂ sin spiro-OMeTAD, b) c-TiO ₂ con spiro-OMeTAD, c) c-TiO ₂ /m-TiO ₂ sin spiro-OMeTAD y d) c-TiO ₂ /m-TiO ₂ con spiro-OMeTAD	101
Figura 4.45. Celdas solares de puntos cuánticos de perovskita CsPbBr_3 sintetizados a 155°C sin contraelectrodo metálico: a) c-TiO ₂ sin spiro-OMeTAD, b) c-TiO ₂ con spiro-OMeTAD, c) c-TiO ₂ /m-TiO ₂ sin spiro-OMeTAD y d) c-TiO ₂ /m-TiO ₂ con spiro-OMeTAD	102
Figura 4.46. Celdas solares de puntos cuánticos de perovskita CsPbBr_3 sintetizados a 180°C sin contraelectrodo metálico: a) c-TiO ₂ /m-TiO ₂ sin spiro-OMeTAD y b) c-TiO ₂ /m-TiO ₂ con spiro-OMeTAD	102
Figura 4.47. Curva J-V de una celda solar de puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3	103
Figura 4.48. Curvas J-V (Arriba) y Cronoamperometría (Abajo) de celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos de CsPbBr_3 sintetizados a distintas temperaturas de reacción: 130 °C, 155 °C y 180 °C	104
Figura 4.49. Curva J-V (Izquierda) y Primera derivada dJ/dV (Derecha) con parámetros fotovoltaicos ideales para celdas solares de perovskita.	105
Figura 4.50. Primera derivada dJ/dV (Derecha) de celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos de CsPbBr_3 sintetizados a distintas temperaturas de reacción: 130 °C, 155 °C y 180 °C	107
Figura 4.51. Micrografías frontales de MEB correspondientes a celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos de CsPbBr_3 sintetizados a distintas temperaturas de reacción: a) 130 °C, b) 155 °C y c) 180 °C. Espectros EDS: 130 °C (d), 155 °C (e) y 180 °C (f).	107
Figura 4.52. Espectros de IR correspondientes a celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos de CsPbBr_3 sintetizados a 130 °C, 155 °C y 180 °C	108
Figura 4.53. Fotografías de los depósitos de nanopartículas de perovskita depositados por la técnica spin-coating: a) Vidrio FTO con 40 µL de muestra, b) Vidrio común con 40 µL de muestra, c) Vidrio FTO con 30 µL de muestra, d) Vidrio común con 30 µL de muestra y e) Vidrio FTO con 20 µL de muestra.	110
Figura 4.54. Micrografías de MEB de los depósitos de nanopartículas de perovskita depositados por la técnica spin-coating: a) Vidrio FTO con 40 µL de muestra, b) Vidrio común con 40 µL de muestra, c) Vidrio FTO con 30 µL de muestra, d) Vidrio común con 30 µL de muestra, e) Vidrio FTO con 20 µL de muestra. Espectros EDS correspondientes a cada	



muestra: f) Vidrio FTO con 40 μL de muestra, g) Vidrio común con 40 μL de muestra, h) Vidrio FTO con 30 μL de muestra e i) Vidrio común con 30 μL de muestra. Tabla anexa sobre los grosores medidos en cada muestra.	110
Figura 4.55. Micrografías de MEB de los fotoelectrodos ensamblados con la arquitectura: FTO/ SnO_2 / $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$. Micrografías frontales: a) CsPbBr_3 , b) CsPbBr_2I , c) $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$, d) CsPbBrI_2 , e) CsPbI_3 , f) FTO/ SnO_2 . Micrografías transversales: g) CsPbBr_3 , h) CsPbBr_2I , i) $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$, j) CsPbBrI_2 , k) CsPbI_3 y l) FTO/ SnO_2	111
Figura 4.56. Espectros EDS de las muestras frontales de los fotoelectrodos ensamblados con la arquitectura: FTO/ SnO_2 / $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$: a) CsPbBr_3 , b) CsPbBr_2I , c) $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$, d) CsPbBrI_2 , e) CsPbI_3 y f) FTO/ SnO_2	112
Figura 4.57. Espectros EDS de las muestras frontales de los fotoelectrodos ensamblados con la arquitectura: FTO/ SnO_2 / $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$: a) CsPbBr_3 , b) CsPbBr_2I , c) $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$, d) CsPbBrI_2 , e) CsPbI_3 y f) FTO/ SnO_2	112
Figura 4.58. Patrones de DRX de fotoelectrodos ensamblados con la arquitectura: FTO/ SnO_2 / $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$	113
Figura 4.59. Espectros de absorción UV-vis de fotoelectrodos ensamblados con la arquitectura: FTO/ SnO_2 / $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$	114



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Desarrollo tecnológico de las celdas solares [14, 15].....	2
Tabla 2.1. Radios de Bohr del excitón para distintos materiales semiconductores [51].	7
Tabla 3.1. Muestras sintetizadas correspondientes a los puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$	42
Tabla 3.2. Parámetros estudiados en la síntesis de nano-hojas de perovskita por el método de Inyección Coloidal en caliente	43



LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

QD	Punto cuántico
PQD	Punto cuántico de perovskita
NH	Nano-hojas, nano-láminas
PQDSC	Celda solar basada en puntos cuánticos de perovskita
CsPbBr ₃	Bromuro de cesio y plomo
CsPbI ₃	Yoduro de cesio y plomo
CsPbCl ₃	Cloruro de cesio y plomo
TiO ₂	Dióxido de titanio
SnO ₂	Dióxido de estaño
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
DRX	Difracción de Rayos X
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
UV-vis	Ultravioleta-visible
PDF	Archivo del patrón de difracción
FWHM	Ancho de pico a media altura
J	Densidad de corriente
V	Voltaje
R	Resistencia
J _{sc}	Densidad de corriente de cortocircuito
V _{oc}	Voltaje de circuito abierto
FF	Factor de llenado
PCE	Eficiencia de conversión energética
mA	Miliamperio
cm	Centímetro
V	Voltio
Ω	Ohm



RESUMEN

La energía fotovoltaica ha sido una importante tecnología renovable en los últimos años, debido a que la energía solar tiene un potencial significativo en comparación con otras fuentes renovables de energía. De esta manera, el desarrollo de celdas solares depende, entre muchos factores, del avance en la síntesis de materiales semiconductores que mejoren las eficiencias de conversión de energía y la estabilidad de estos dispositivos fotovoltaicos. Las celdas solares basadas en puntos cuánticos de perovskita (PQDSC, por su sigla en inglés) tienen un potencial de interés en este rubro, porque los puntos cuánticos de perovskita han jugado un rol esencial como materiales semiconductores. El presente trabajo tiene como objetivo sintetizar y caracterizar puntos cuánticos de perovskita de haluros de cesio y plomo (CsPbX_3 $\text{X}=\text{Br}$ y I) con y sin atmósfera controlada y nanomateriales de bromuro y cloruro de cesio y plomo ($\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$), mediante el método de Inyección Coloidal en Caliente, evaluando sus propiedades estructurales, ópticas y electrónicas para aplicaciones en celdas solares. Los nanomateriales de perovskita sintetizados fueron caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas y microscópicas. Por otro lado, se construyeron dispositivos fotovoltaicos usando puntos cuánticos de perovskita, los cuales fueron caracterizados con el fin de conocer cómo podría ocurrir los fenómenos que conllevan a la transferencia de carga dentro de los mismos. En conclusión, se lograron los objetivos previamente planteados y se pudo comprobar que los puntos cuánticos y nanomateriales de perovskita de haluros metálicos tienen propiedades adecuadas para la construcción de dispositivos fotovoltaicos como las celdas solares.

Palabras clave: perovskita, puntos cuánticos, haluros metálicos, dispositivos fotovoltaicos, celdas solares



ABSTRACT

Photovoltaics has been a crucial renewable technology in recent years because solar energy has enormous potential compared to other renewable sources. Although, the development of solar cells depends on semiconductor materials that improve their efficiency and stability. Perovskite quantum-dot solar cells (PQDSC) have an interesting potential in photovoltaics because halide perovskite quantum dots have played an essential role as semiconductors. This work aims to synthesize and characterize cesium lead halide perovskite quantum dots (CsPbX_3 $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) in inert and non-inert atmospheres and cesium lead halide perovskite nanomaterials ($\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$) by hot injection method, evaluating structural, optical and electrical properties in solar-cell applications. Different spectroscopic and microscopic techniques characterized synthesized-perovskite nanomaterials. On the other hand, photovoltaic devices were constructed using perovskite quantum dots, which were described to know how the phenomena that lead to charge transfer within them could occur. In conclusion, the previously stated objectives were achieved, and it was possible to prove that metal halide perovskite quantum dots and nanomaterials have suitable properties for constructing photovoltaic devices such as solar cells.

Keywords: perovskite, quantum dots, metal halides, photovoltaic devices, solar cells



CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Las fuentes renovables han ido tomando mayor relevancia en los últimos años. El elevado consumo de las fuentes tradicionales de energía ha llevado a una crisis energética global, que ha derivado en un incremento de la contaminación ambiental [1-6]. Por consiguiente, es indudable que exista una necesidad primordial en el desarrollo de estas tecnologías que confronten los problemas anteriormente mencionados [7, 8]. Ahora bien, de todas las energías renovables, la energía solar es indudablemente la opción más viable, debido que el Sol es una reserva energética inagotable, que puede ser aprovechada tanto como energía eléctrica como energía térmica, siendo de gran importancia para la humanidad a lo largo de su existencia [6, 9-12]. Cabe mencionar que la superficie de la Tierra puede recibir 1361 W/m^2 de irradiancia anual en la parte superior del planeta aproximadamente, lo que significa que la energía absorbida en una hora es más grande que la energía usada por todo el mundo cada año, destacando de esta manera la importancia del Sol como fuente de energía [13]. De esta manera, la energía fotovoltaica se define como la energía solar aprovechada para producir energía eléctrica mediante el uso de dispositivos fotovoltaicos, que hacen posible dicha conversión. Por ello, el desarrollo de estos dispositivos, específicamente de celdas solares, es una medida esencial que conlleva a la mitigación del impacto ambiental causado por la utilización de combustibles fósiles.

Desde la creación de la primera celda solar moderna de silicio (Si) monocristalino por Gerald Pearson, Daryl Chapin y Calvin Fuller en 1954 [5], el desarrollo tecnológico de las celdas solares ha avanzado rápidamente. La Tabla 1.1 muestra la evolución de las celdas solares a lo largo de las últimas décadas, distinguiéndose tres generaciones hasta la actualidad que va de acuerdo con el desarrollo de diferentes materiales semiconductores que tengan la función de foto generadores. Es decir, que las generaciones de celdas solares dependen principalmente del uso de materiales y el desarrollo tecnológico para su fabricación.



Tabla 0.1. Desarrollo tecnológico de las celdas solares [14, 15].

Generación	Descripción	Ventajas
Primera generación	Celdas solares fabricadas a base de silicio monocristalino y policristalino	Alta calidad, así como área superficial grande
Segunda generación	Celdas de película delgada, incluyendo silicio amorfo, CuSe, CIGS, GaAs y CdTe	La cantidad requerida de material es mucho menor.
Tercera generación	Celdas emergentes aún en fase de investigación. Incluye celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSCs), celdas solares de polímeros orgánicos (QSCs), celdas solares de perovskita (PSCs) y celdas solares basadas en puntos cuánticos (QDSSCs)	Se persigue un aumento de la eficiencia en comparación con las otras generaciones. Las eficiencias teóricas suelen ser mayores que las celdas de primera y segunda generación

1.1 Planteamiento del problema

La necesidad de obtener fuentes de energía limpias y emisores de luz eficientes ha adquirido mayor importancia en tiempos recientes, debido a la creciente demanda de energía de la población alrededor del mundo. Una alternativa de este tipo de fuentes de energía son las celdas solares de puntos cuánticos de perovskita, debido a su potencial competitivo con las celdas solares de silicio. Sin embargo, se tienen diferentes dificultades para obtener celdas solares eficientes, una de las cuales es el ensamblado de estos dispositivos, debido a la selección de los materiales adecuados que tengan sinergia con los puntos cuánticos y el control para obtener propiedades optoelectrónicas, morfológicas y estructurales de los puntos cuánticos que permitan su correcta implementación en dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos y maximice el rendimiento de dichos dispositivos. Por lo tanto, la determinación de las condiciones de síntesis de estos materiales es un punto crítico para el desarrollo de esta tecnología.

1.2 Justificación

El método de Inyección Coloidal en Caliente es uno de los métodos de síntesis más comunes para la obtención de puntos cuánticos, entre ellos puntos cuánticos de perovskita de haluros inorgánicos. Este método es versátil y efectivo, porque permite tener un alto nivel de control sobre el tamaño y la distribución de tamaño de los puntos cuánticos, modificando gran parte



de las variables que influyen en el proceso como la composición química, temperatura, tiempo y atmósfera de reacción, lo cual supone una alternativa económica para la adquisición de este tipo de nanomateriales con propiedades optoelectrónicas, morfológicas y estructurales ajustables para una gran variedad de aplicaciones, entre ellas la fabricación de dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos.

Una de las principales razones por las cuales es relevante el estudio del presente proyecto tiene que ver con los efectos de los puntos cuánticos de perovskita sobre las celdas solares, como puede ser: el transporte de cargas hacia el material selectivo a huecos (HTM) y la pasivación de la superficie de película de perovskita en bulto [16-18]. Por tanto, se puede aumentar la eficiencia y la estabilidad de las celdas solares de perovskita [19-28]. Otro punto importante que observar es que las interfases de todas las películas depositadas para la fabricación de las celdas solares son sumamente importantes para que el transporte de cargas se dé de manera continua y eficiente, lo cual traduce a eficiencias más altas y cercanas a la eficiencia teórica de este tipo de dispositivos [29, 30].

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar puntos cuánticos de perovskita de haluros de cesio y plomo (CsPbX_3 $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) con y sin atmósfera controlada y nanomateriales de perovskita de bromuro y cloruro de cesio y plomo ($\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$), mediante el método de Inyección Coloidal en Caliente, evaluando sus propiedades estructurales, ópticas y electrónicas para aplicaciones en celdas solares

1.3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar puntos cuánticos de perovskita de bromuro de cesio y plomo (CsPbBr_3) con y sin atmósfera controlada, así como variando la temperatura de reacción, así como variando la temperatura de reacción
- Sintetizar puntos cuánticos de perovskita de yoduro de cesio y plomo (CsPbI_3) con y sin atmósfera controlada, así como variando la temperatura de reacción



- Sintetizar puntos cuánticos de perovskita de yoduro y bromuro de cesio y plomo ($\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$), variando la concentración del haluro
- Sintetizar nanomateriales de perovskita de bromuro y cloruro de cesio y plomo ($\text{CsPbBr}_x\text{Br}_{3-x}$), variando la concentración del haluro, tiempo y atmósfera de reacción
- Caracterizar morfología y estructura de los puntos cuánticos de perovskita sintetizados, mediante los métodos de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)
- Caracterizar las propiedades ópticas de puntos cuánticos de perovskita sintetizados, mediante Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible (UV-vis) y Espectroscopia de Fluorescencia
- Construir celdas solares de dióxido de titanio (TiO_2) sensibilizada con puntos cuánticos de perovskita de bromuro de cesio y plomo (CsPbBr_3) con la siguiente arquitectura: FTO/ TiO_2 / CsPbBr_3 /spiro-OMeTAD/Metal
- Caracterizar las celdas solares de puntos cuánticos de perovskita de bromuro de cesio y plomo (CsPbX_3) con el fin de obtener los siguientes parámetros: Densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}), factor de llenado (FF) y eficiencia de conversión energética (PCE)
- Construir foto-electrodos de dióxido de estaño (SnO_2) sensibilizadas con puntos cuánticos de perovskita de yoduro y bromuro de cesio y plomo ($\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$) con la siguiente arquitectura: FTO/ SnO_2 / $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$
- Caracterizar los foto-electrodos de SnO_2 sensibilizados con puntos cuánticos de perovskita de yoduro y bromuro de cesio y plomo ($\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$), mediante DRX, MEB y UV-vis

1.4 Hipótesis

- Es posible sintetizar puntos cuánticos y nanomateriales de perovskita de haluros metálicos por el método de Inyección Coloidal en Caliente y comprobar sus



propiedades optoelectrónicas, morfológicas y estructurales a través de sus condiciones de síntesis para hacerlos viables en aplicaciones fotovoltaicas

1.5 Metas científicas y tecnológicas del proyecto

- Sintetizar puntos cuánticos de perovskita de haluros de cesio y plomo (CsPbX_3 , X= Br y I) por el método de Inyección Coloidal en Caliente con un tamaño menor a 20 nm
- Sintetizar puntos cuánticos de perovskita de bromuro de cesio y plomo (CsPbBr_3 , X= Br y I) con eficiencias cuánticas mayores a 80%, sin atmósfera controlada
- Sintetizar puntos cuánticos de perovskita de bromuro de cesio y plomo (CsPbBr_3 , X= Br y I) con eficiencias cuánticas mayores a 80%, con atmósfera controlada
- Sintetizar los nano-hojas de perovskita de bromuro y cloruro de cesio y plomo ($\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$) con espesores no mayores a 100 nm



CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo, se explica el marco referencial y los antecedentes correspondientes al presente trabajo, referente a la síntesis de nanoestructuras de perovskita, así como su aplicación en celdas solares.

2.1 Puntos cuánticos

Los puntos cuánticos son nanomateriales semiconductores inorgánicos, con morfologías definidas y tamaños variables que van generalmente entre los 2 a 20 nm. Los puntos cuánticos de calcogenuros han sido ampliamente estudiados [31-36]. Los calcogenuros son compuestos químicos formados por un anión perteneciente al grupo 16 (O, S, Se, Te, Po); siendo específico para los sulfuros, telurios y seleniuros. Existen varios ejemplos, los más comunes son: CdS, CdSe, PbS, PbSe, CdTe, PbTe, principalmente [2, 12, 37].

Este tipo de semiconductores presentan diversas propiedades, las cuales son aprovechadas en diferentes aplicaciones [12, 35, 36], las cuales son: alto coeficiente molar, momentos dipolares intrínsecos, ajuste de la banda prohibida a través del tamaño o composición química, elevados coeficientes de absorción. Principalmente esta última se enfoca en la generación de excitones múltiples, la cual ha motivado el desarrollo para la manufactura de celdas solares basadas sensibilizadas por puntos cuánticos (QDSSC) [19, 24, 34, 38]. El estudio de los puntos cuánticos como candidatos prometedores de captación y conversión de energía solar es relativamente reciente [2, 12, 19, 24, 26, 28, 29, 34, 37-42]. Se ha encontrado que este tipo de celdas tienen una máxima eficiencia teórica de 18.2% [1].

Los puntos cuánticos tienen, como principal propiedad óptica, la emisión de radiación electromagnética en un rango de 400 a 700 nm aproximadamente, desde el UV cercano hasta el infrarrojo (IR) cercano, cuando son excitados con una fuente de luz monocromática. La emisión de un color depende de la composición química del punto cuántico [31-33]. La Figura 2.1 muestra un diagrama donde se pueden apreciar los colores emitidos por una diversa cantidad de puntos cuánticos.

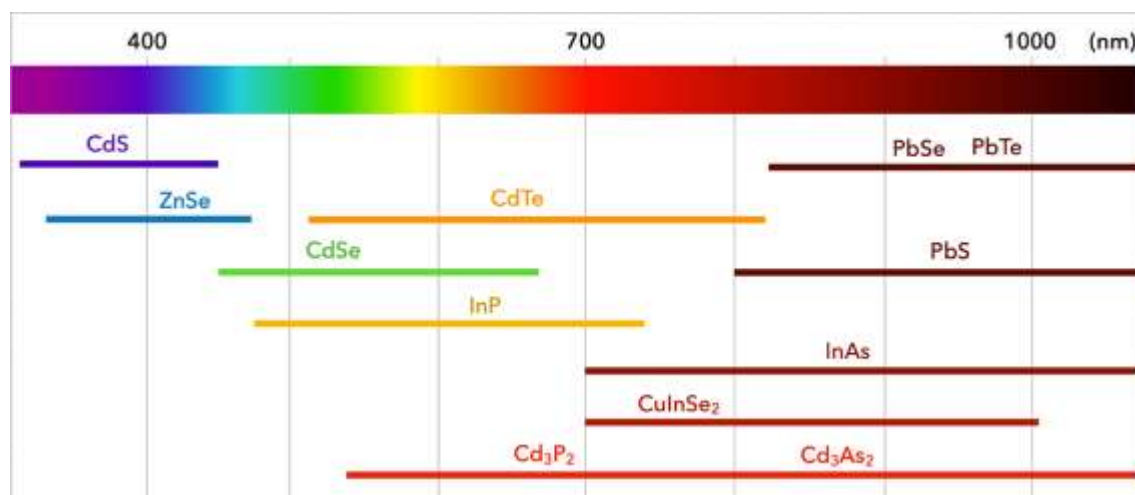


Figura 0.1. Longitudes de onda de emisión de puntos cuánticos de diferentes composiciones químicas en el rango visible del espectro electromagnético [43-46].

Los puntos cuánticos son caracterizados por presentar una propiedad conocida como confinamiento cuántico [47-50]. El confinamiento cuántico se da cuando el movimiento de los electrones se encuentra restringido en las tres direcciones en un plano x,y,z. Por esta razón, los puntos cuánticos son conocidos como nanomateriales cero-dimensionales (0D). Este fenómeno físico se da cuando el tamaño de la partícula es del orden del radio de Bohr del excitón de este tipo de nanomateriales [17, 49], a partir de esto se puede sintonizar la absorción y emisión con respecto al tamaño del material y su composición química [2]. La Tabla 2.1 muestra los radios de Bohr del excitón para distintos materiales semiconductores, que depende de la composición química y la temperatura.

Tabla 0.1. Radios de Bohr del excitón para distintos materiales semiconductores [51].

Semiconductor	Radio de Bohr del excitón (aB, nm)
Si	4.3
GaAs	12.5
CdTe	7.5
CsPbBr ₃	7.0
CdSe	5.6
CdS	3.0
ZnS	2.2
CuCl	0.7

Los puntos cuánticos se pueden sintetizar mediante diferentes métodos de síntesis. La elección del método es crucial para obtener una distribución de tamaño estrecha, que pueda

asegurar determinadas propiedades de acuerdo con la aplicación de este tipo de nanomateriales semiconductores. Por tanto, el control en las dos fases de la síntesis es crucial para la obtención puntos cuánticos: nucleación y crecimiento. En términos generales, la mejor condición es una rápida nucleación y un lento crecimiento [46]. Los métodos típicos son: hidrotermal, electroquímico, deposición química de vapor (CVD), electroquímico e Inyección coloidal en caliente [2, 31-33, 46, 52].

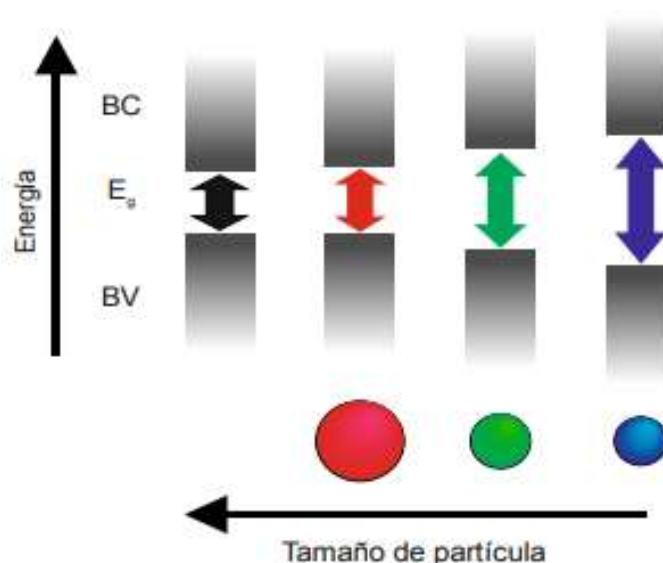


Figura 0.2. Variación de la posición de la energía de la banda prohibida de un semiconductor en función del tamaño de partícula [39].

Las propiedades particularmente diferenciadas de los puntos cuánticos han abierto distintas posibilidades para su aplicación en el desarrollo de diodos emisores de luz (LED, por sus siglas en ingles), celdas solares y marcadores fluorescentes en sistemas biológicos [43, 53-56]. Son considerados como átomos artificiales en los que los niveles de energía se discretizan como resultado del efecto de confinamiento, que a su vez es el resultado del tamaño nanométrico de las nanopartículas [12, 57, 58]. Es decir, la separación de los niveles de energía y el color de emisión se pueden ajustar controlando el tamaño de las nanopartículas [59]. La Figura 2.2 muestra una imagen donde se ilustra la sintonización de la banda prohibida, de acuerdo con el tamaño de partícula. Por tanto, la banda prohibida aumenta mientras el tamaño sea menor. Por lo que es de esperarse que, para los puntos cuánticos, esta diferencia sea mayor. El efecto de desplazamiento puede ser inducido mediante la

funcionalización química de la superficie externa de los puntos cuánticos, a través de la creación de dipolos moleculares [2, 37].

2.2 Materiales basados en Estructuras Tipo Perovskita

Es un grupo de materiales que presentan la estructura cristalina del mineral homónimo, nombrado de esta manera en honor al mineralogista Lev Perovski, que se compone de titanato de calcio (CaTiO_3) [60-64]. Este mineral conocido como *perovskita* fue descubierto por Gustav Rose en 1839 [65]. Se reconocen como un grupo de materiales, debido a que existe una diversidad de elementos que poseen una estructura cristalina similar al CaTiO_3 [58, 66]. En 1926, la estructura cristalina de perovskita fue descrita por Víctor Goldschmidt, quien propiamente describe sobre la estabilidad de la estructura cristalina con los elementos que participan en su conformación [67]. Más adelante, se ahondará en el factor de tolerancia establecido por Goldschmidt.

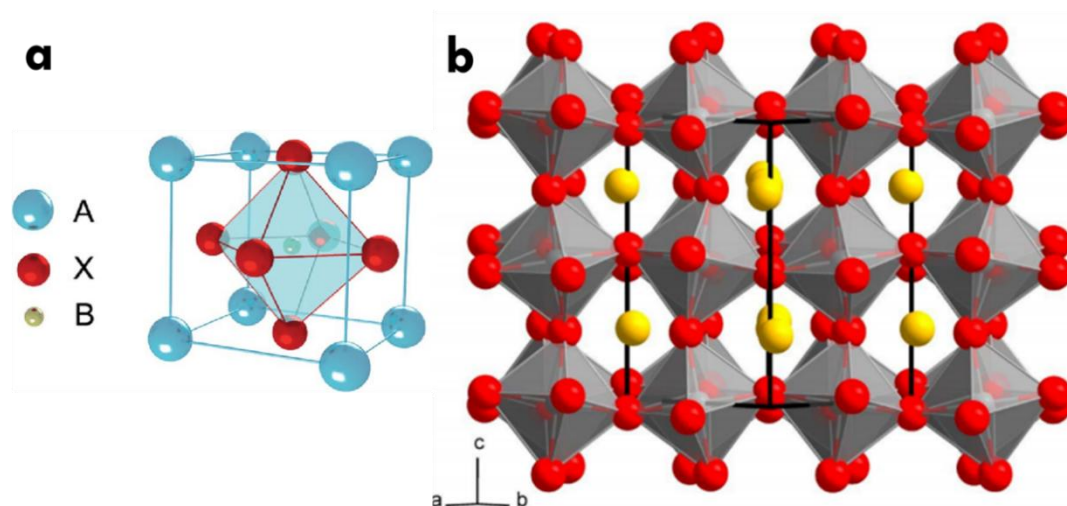


Figura 0.3. Estructura de perovskita: a) Celda unitaria de la fase cúbica de perovskita. b) Red cristalina de perovskita con estructura CsPbX_3 [66].

La estructura general de las estructuras de perovskita tiene la fórmula química ABX_3 (Figura 2.3); donde A^+ es un catión monovalente que puede ser un metal (Cs) o una molécula orgánica (metilamonio o formamidinio); B^{2+} es un catión divalente (Pb, Sn); y X^- es un anión que son elementos del grupo de los halógenos (Cl, Br, I), este tipo también puede ser ocupado por oxígeno (O) [60-64, 66].



2.2.1 Clasificación de los materiales basados en Estructuras Tipo Perovskita

Las estructuras de perovskita se clasifican de acuerdo con diferentes criterios. Para los fines del presente proyecto, se comentan dos criterios. El primer criterio es de acuerdo con su composición química en:

- **Óxidos:** Estas estructuras son las más estudiadas, incluyendo el mineral al que se le fue denominado por primera vez con el término perovskita. Se caracterizan por contener átomos de oxígeno como anión en su estructura cristalina. Estos materiales se caracterizan por su estabilidad, su diversidad estructural y sus excelentes propiedades fotocatalíticas. Los ejemplos más conocidos son: CaTiO_3 , LaCoO_3 , BiFeO_3 y SrTiO_3 [64, 68].
- **Haluros:** Estas estructuras se caracterizan por tener en su estructura un elemento dentro del grupo de los halógenos. Este anión únicamente pueden ser Cl, Br y I. Estos elementos hacen que este tipo de estructuras tengan propiedades diferentes en comparación con los óxidos, lo que conlleva a otro tipo de aplicaciones. Ahora bien, el sitio A suele ser ocupado principalmente por metales y moléculas orgánicas que le confieren estabilidad a la estructura, sobre estas últimas suelen ser dos en concreto: metilamonio (MA, CH_3NH_3) y formamidinio [FA, $\text{CH}_3\text{-C(=NH)-NH}_2$], las cuales conforman estructuras estables como: yoduro de metilamonio (MAPI) y yoduro de formamidinio (FAPI). Los cationes que ocupan el sitio B son: Pb, Sn, Bi, principalmente [24, 61, 69, 70]. Los ejemplos más comunes son CsPbCl_3 , CsPbBr_3 , CsPbI_3 , MAPI y FAPI.

El segundo criterio de clasificación es de acuerdo con la estructura química del catión A:

- **Haluros metálicos:** El catión A puede ser un metal alcalino, alcalinotérreo o lantánido. El elemento más común que ocupa el sitio A es Cs.
- **Haluros organometálicos de plomo:** Los cationes A es de naturaleza orgánica. Los más utilizados son metilamonio o formamidinio.



2.2.2 Factor de tolerancia de Goldschmidt

Los requerimientos de tamaño relativos para la estabilidad de los iones en la estructura cúbica son rigurosos. De esta manera, es posible tener otras estructuras cristalinas estables con simetrías inferiores, las más comunes para estructuras de perovskita son tetragonal, trigonal u ortorrómbica. La distorsión se debe precisamente a los tamaños relativos de los iones [60-62, 71]. De esta manera, la ley de Goldschmidt muestra la relación que los iones deben tener entre sí para mantener la estabilidad de la estructura cristalina (Ec. 2.1). Este factor de tolerancia fue propuesto por Víctor Goldschmidt, como se mencionó anteriormente [67].

$$t = \frac{R_A + R_B}{\sqrt{2} (R_B + R_X)} \quad (\text{Ec. 0.1})$$

Donde R_A , R_B y R_X son los radios iónicos de A, B y X, respectivamente. Si el factor tiene un valor de 1, la estructura de perovskita es cubica. Por consiguiente, usualmente el catión A se encuentra coordinado con 12 átomos del anión X y el catión B con 6 átomos del anión X. Sin embargo, debido a las distorsiones que provocan los iones involucrados, el factor suele tomar valores que estén dentro del rango de 0.75 y 1, trayendo como consecuencia que la estructura se transforme a tetragonal, ortorrómbica y romboédrica. Un factor que tenga un valor por debajo de 0.75, implica que la relación de radios, de los iones presentes, no presenta compatibilidad con la estructura de perovskita.

2.2.3 Métodos de síntesis de materiales basados en Estructuras Tipo Perovskita

Los métodos de síntesis utilizados para sintetizar este tipo de materiales suelen ser métodos cerámicos convencionales basados en reacciones de fase sólida a altas temperaturas [64, 72]. Estos métodos tienen algunos inconvenientes: falta de homogeneidad de los materiales, presencia de defectos que interfieren con la luminiscencia, contaminación de especies químicas en la molienda y el calentamiento, rugosidad que puede ser un inconveniente si son utilizados como recubrimientos, principalmente [73].

Una manera de resolver estos inconvenientes y mejorar la pureza en la síntesis de estos materiales es mediante la propuesta de los siguientes métodos: coprecipitación, hidrotermal, reacciones en estado sólido, métodos químicos húmedos, sol-gel, microondas,



preparaciones en fase gaseosa, método de inyección coloidal en caliente, método Pechini, etc. [64, 74-76]. Estos métodos son propuestas para sintetizar materiales de estructuras de perovskita en bulto y a nivel nanométrico.

2.3 Puntos cuánticos de perovskita

Los puntos cuánticos de perovskita (PQD, por su sigla en inglés) son materiales semiconductores con una elevada eficiencia luminiscente. Tienen umbral bajo, una longitud de onda ajustable, una emisión estrecha estimulada estable, alta eficiencia cuántica y un espacio de banda directo útil para una variedad de dispositivos optoelectrónicos. Estos semiconductores son materiales basados en estructuras de perovskita, y pueden ser haluros inorgánicos o híbridos organometálicos, principalmente [29, 40, 52, 63, 77-81].

A lo largo de los últimos años, se han descubierto diferentes tipos de puntos cuánticos de perovskita como, por ejemplo: CsPbCl_3 , CsPbBr_3 , CsPbI_3 , MAPbBr_3 , MAPbI_3 (MAPI), FAPbBr_3 , FAPbI_3 (FAPI), entre otros [18, 19, 21, 29, 40, 42, 77, 79, 82-86]. Adicionalmente a los puntos cuánticos con composiciones químicas mencionadas, también existen puntos cuánticos de perovskita de haluros con iones combinados, estos iones suelen ocupar cualquiera de los tres sitios característicos a la estructura de perovskita [80]. De esta forma, existen dos casos que se mencionan a continuación. El primero son puntos cuánticos de perovskita de haluros organometálicos con cationes divalentes combinados ($\text{CsPb}_{1-x}\text{M}_x\text{Br}_3$, $\text{M} = \text{Sn}^{2+}$, Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}). El segundo son puntos cuánticos de perovskita de haluros metálicos combinados ($\text{CsPbX}_x\text{X}'_{3-x}$, $\text{X}, \text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). En resumen, Swarnkar *et al.* (2017) ilustraron las posibles combinaciones de elementos que pueden dar lugar a puntos cuánticos de perovskita [87], los cuales son menos variados en comparación con los materiales basados en estructuras de perovskita, pero demostraron diferentes funciones para estos sistemas cristalinos donde clasificaron a los elementos químicos involucrados en cuatro categorías: iones dopantes [87-90], libres de plomo [91], tolerantes a defectos [59, 91] y pares plasmónicos [92].



2.3.1 Propiedades de los puntos cuánticos de perovskita

Como se ha mencionado a lo largo del presente trabajo, las propiedades de los puntos cuánticos de perovskita le dan potencial en diferentes aplicaciones, que lo diferencian de los materiales basados en estructuras de perovskita en bulto [28, 93-96]. A continuación, se mencionan:

- **Propiedades estructurales:** Incluyen cristalinidad, tamaño de cristalito, densidad de dislocación, tensión de la red cristalina, que conllevan a la morfología y al tamaño de los puntos cuánticos, que dependiendo de la composición química varían en un rango de tamaños menores a los 15 nm aproximadamente, siendo definido precisamente por el factor de tolerancia de Goldschmidt y el radio de Bohr de los elementos que conforman la estructura de perovskita [54, 69, 79, 97, 98].
- **Propiedades ópticas:** Incluyen altas eficiencias cuánticas, emisión estrecha en el rango visible, así como una banda prohibida sintonizable [19, 40, 52, 55, 78-80, 91, 92, 99-102].
- **Propiedades electrónicas:** Para este caso, la densidad de estados electrónicos es la principal propiedad electrónicas de los puntos cuánticos de perovskita [47, 59, 99, 103, 104].

2.4 Nano-hojas de perovskita

Las nano-hojas de perovskita (2D) tienen un espesor de 1 a 100 nm, en cuanto a su estructura y composición química, se pueden combinar y sintetizar con diferentes haluros para adaptar sus propiedades, como la longitud de onda de emisión, logrando así ajustarse en un rango aproximado de 380 a 600 nm para aplicaciones específicas [105-115].

La Figura 2.4 muestra nanobarras de CsPbCl_3 y CsPbBr_3 sintetizados a 160 °C en atmósfera controlada por el método solvotermal. Las nanobarras (1D) cambiaron a nano-láminas (2D) después de tratamientos de 2 a 3 h. Las nano-hojas (NH) se pueden obtener con un tiempo prolongado de tratamiento solvo-térmico de 3 y 5 h, respectivamente, con una

distribución de tamaño lateral relativamente amplio centrado aproximadamente en 600 nm [110].

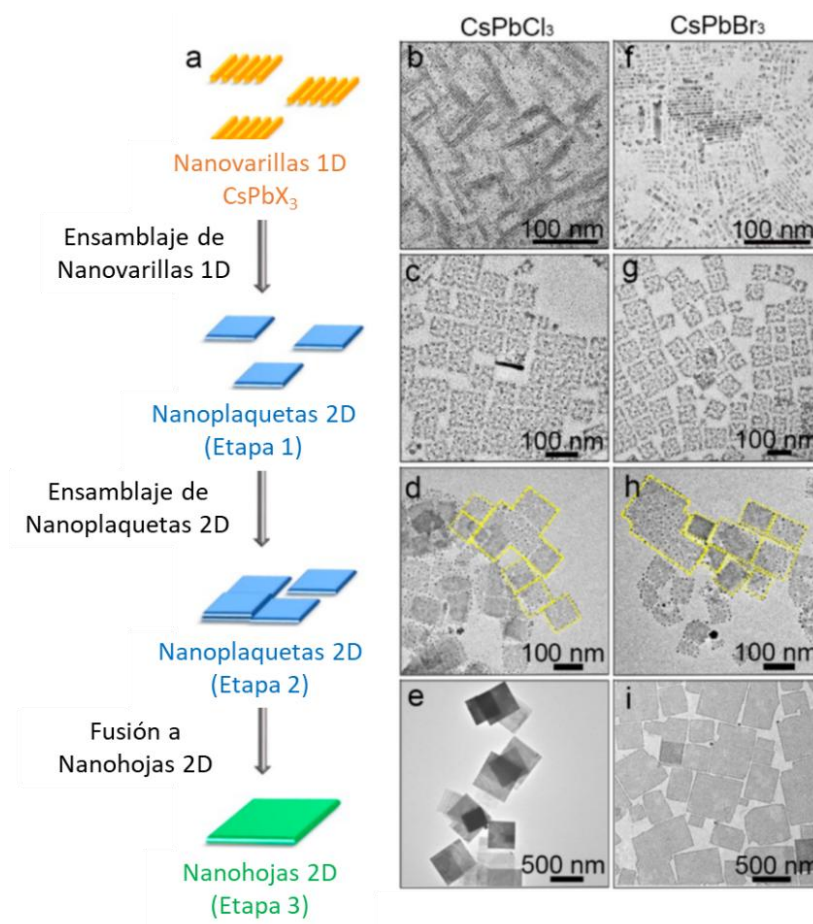


Figura 0.4. Crecimiento bidimensional (2D) totalmente inorgánico CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) NC de perovskita a través del ensamblaje de nanobarras (NR) 1D correspondientes en condiciones solvo-térmicas. 2D CsPbX_3 perovskita nano-láminas (NPL) y nano-hojas (NH) con un tamaño lateral ancho en rango de ~ 100 nm a ~ 1 μm . Modificado de [110].

La Figura 2.5 muestra nano-cristales de perovskita mixta con morfología de nano-hojas sintetizadas de una temperatura de reacción de 60 a 150 °C, con un tiempo de reacción de 5 minutos [91]. Se pueden lograr nano-hojas más grandes controlando las condiciones de reacción y a pesar de su gran tamaño presenta alta luminiscencia tanto en estado coloidal como en seco, así como también al tener dimensiones laterales uniformes, permite identificar sus fases cristalinas con mayor facilidad mediante DRX, las nano-hojas fueron aplicadas en fotodetectores exhibiendo un tiempo de respuesta rápido.

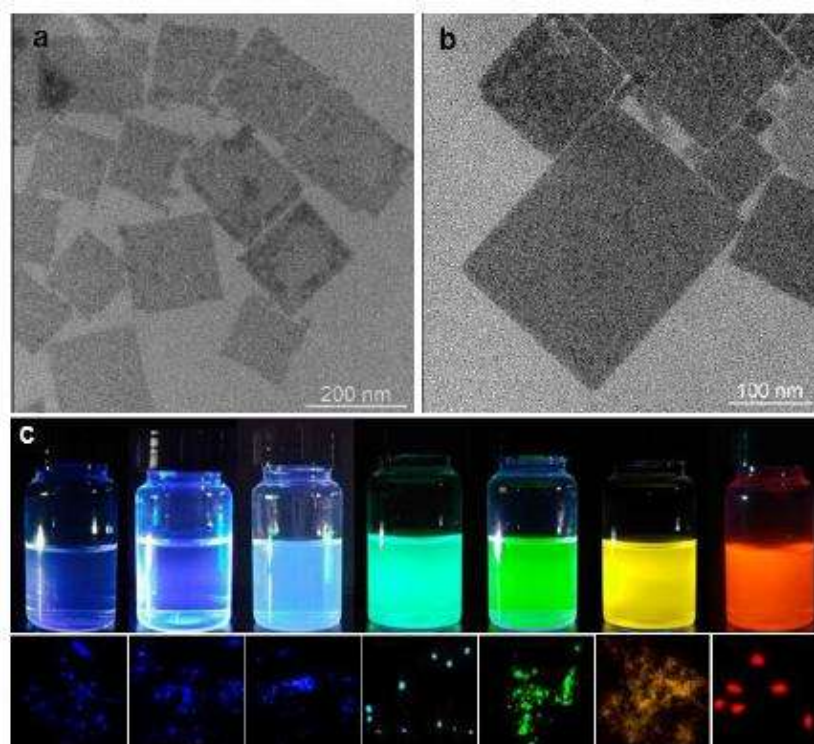


Figura 0.5. Micrografías de TEM de nano-hojas de perovskita mixta CsPbClBr_2 y CsPbBr_2I bajo iluminación UV [91].

2.4.1 Propiedades de las nano-hojas

Desde un punto de vista teórico y práctico, los materiales de perovskita tienen muchas propiedades interesantes. Algunas de las propiedades de estos materiales incluyen magnetorresistencia, ferroelectricidad, efecto fotovoltaico y fotoluminiscencia [105, 107-109, 111, 112]. Sus propiedades se utilizan principalmente para su aplicación en: sensores, electrodos, diodos emisores de luz (LED) y celdas solares.

- **Eléctricas:** Respuesta de un material ante un campo eléctrico; estos materiales pueden presentar propiedades eléctricas como la conductividad, superconductividad, polarización y piezoelectricidad [116]. Ejemplos: BiFeO_3 , SrTiO_3 , EAPbI_3 (EA: etilamonio)
- **Ópticas:** Comportamiento del material en presencia de ondas luminosas, lo que permite clasificar el material en función de su apariencia, ya que se clasifica como



material transparente, translúcido y opaco si permite el paso de la luz y es claramente visible a través de la superficie [117]. Ejemplos: YAlO_3 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

- **Magnéticas:** Respuesta del material al ser sometido a un campo magnético, entre las respuestas más destacados son los fenómenos de ferromagnetismo y el antiferromagnetismo [118]. Ejemplos: PbCrO_3 , LaMnO_3 y $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$.

Las propiedades de este tipo de materiales dependen netamente de los átomos utilizados en su construcción, teniendo la posibilidad de alcanzar comportamientos multiferroico el cual se le atribuye al material con dos o tres comportamientos ferroicos simultáneos como ferromagnetismo, ferroelectricidad y ferroelasticidad. Este comportamiento dependerá de los átomos que ocupen las diferentes posiciones en la estructura ABX_3 , en la que la posición A juega un papel importante en el modelado de la estructura de la subred, influyendo mucho en las propiedades de luminiscencia del material. Por otro lado, la posición B determina las propiedades magnéticas, porque la posición puede ser compartida con algunos elementos de transición, que respectivamente presentan electrones desapareados en los orbitales d, proporcionando así un orden de espín diferente, lo que hace que el material reduzca su resistencia colosal. De esta forma, se pueden encontrar diferentes comportamientos, como el Fe^{3+} tiene ferromagnetismo y el Mn^{2+} tiene antiferromagnetismo [119].

Finalmente, la elección del haluro tiene una gran influencia en la brecha energética entre las bandas de valencia y conducción [20, 112, 120].

2.5 Métodos de síntesis de nanomateriales de perovskita

La diversidad de la naturaleza química de los puntos cuánticos trae consigo una gran variedad de métodos de síntesis, los cuales condicionan las propiedades ópticas de estos materiales semiconductores, entre las cuales destacan: alto grado de absorción, emisión y absorción de luz que se ajusta al tamaño de los puntos cuánticos, alto rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY) y buena foto-estabilidad [2, 33, 52, 61, 63, 74, 79, 103, 107, 108, 121, 122]. El control de tamaño de los puntos cuánticos resultados depende de la aplicación de agentes surfactantes y solventes adecuados. Por consiguiente, la investigación en torno al



efecto que estas sustancias ejercen sobre los materiales sintéticos es igual de relevante que sus posibles aplicaciones.

Comúnmente las rutas de síntesis utilizadas para fabricar nanomateriales de perovskita, principalmente puntos cuánticos coloidales, suelen clasificarse en dos grupos: arriba hacia abajo (top-down, en inglés) y abajo hacia arriba (bottom-up, en inglés). Los primeros consisten en fabricar los puntos cuánticos a partir de materiales en bulto mediante molienda y exfoliación. Los segundos se categorizan a su vez en métodos de calentamiento, precipitación y síntesis in-situ. Los métodos de calentamiento son: Inyección Coloidal en caliente, solvothermal, sonicación y microondas. Los métodos de precipitación se clasifican en re-precipitación asistida de ligando (LARP, por su sigla en inglés), micro-emulsión y ionización controlada con solvente polar. Finalmente, los métodos de síntesis in-situ implican la síntesis de estos nanomateriales sobre sustratos de diferente naturaleza, usualmente la síntesis se facilita al depositar los precursores sobre el sustrato por spin-coating, lo que facilita el control del espesor de la película de nanomateriales de perovskita [52, 63, 79].

De todos los métodos de síntesis mencionados, el método de Inyección Coloidal en Caliente provee a los puntos cuánticos de propiedades optoelectrónicas interesantes, que resultan de utilidad para los objetivos previamente planteados en el presente trabajo.

2.5.1 Método de Inyección en Caliente

El método de síntesis utilizado en el presente proyecto para la obtención de nanoestructuras de perovskita de haluros de cesio y plomo (CsPbX_3) es por *Inyección Coloidal en caliente*, el cual consiste en la inyección rápida de las sustancias precursoras en un rango de temperatura de 130 a 200°C [59]. En el caso de puntos cuánticos de perovskita de haluros metálicos, los precursores consisten en haluros de plomo (PbX_2), sustancias precursoras del catión A y agentes ligantes como el ácido oleico y oleilamina [59, 70, 77, 90, 102, 123, 124]. Los enfoques actuales para sintetizar puntos cuánticos monodispersos se basan principalmente en el trabajo de LaMer y Dinegar [125], que describieron cómo la producción de coloides monodispersos depende de una nucleación rápida seguida del crecimiento

controlado de los núcleos existentes. Usando este enfoque, Murray *et al.* (1993) introdujeron el método de *Inyección coloidal en caliente* de puntos cuánticos de sulfuro de cadmio (CdS), seleniuro de cadmio (CdSe) y telurio de cadmio (CdTe) [126]. Este método es particularmente efectivo porque ofrece un alto nivel de control sobre el tamaño de partículas y la distribución de tamaño que permite una rápida nucleación separada de una fase de crecimiento (Figura 2.6), teniendo en cuenta las variables que afectan el tamaño de los puntos cuánticos principalmente son: la temperatura, la concentración de surfactantes y el tiempo de reacción [90, 127-129]. Ahora bien, Protesescu *et al.* (2015) desarrollaron este método para obtener puntos cuánticos coloidales de estructuras de perovskita de haluros metálicos [59]. Los coloides son menos solubles en solventes comunes, que pueden ser aplicados para este tipo de materiales, lo que complica el procesamiento en soluciones. Por otro lado, la solución coloidal provee ventajas en sus propiedades ópticas y electrónicas.

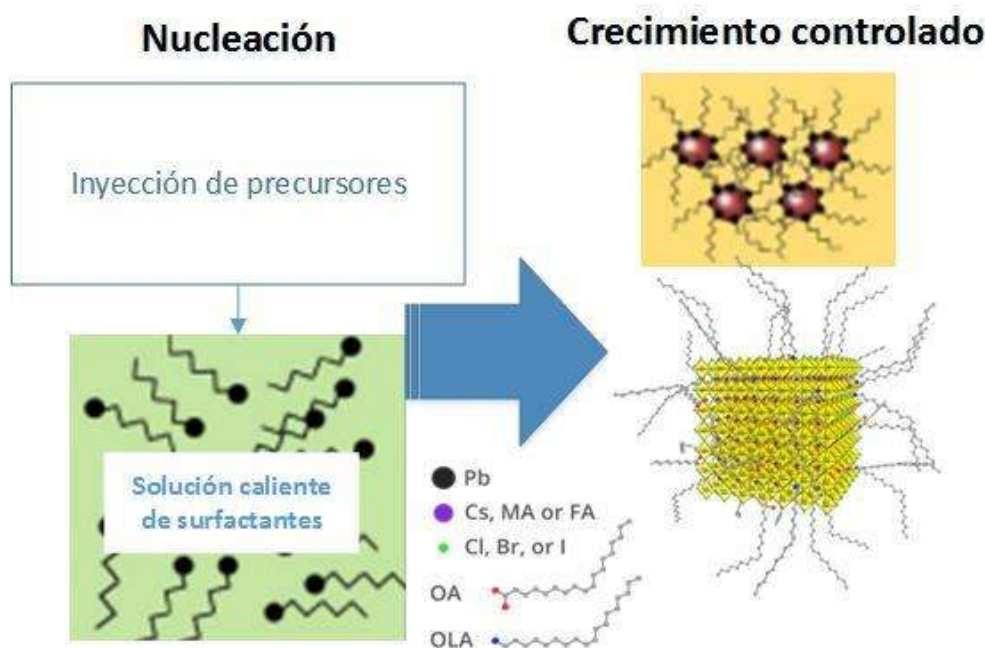


Figura 0.6. Etapas de la síntesis de puntos cuánticos de perovskita por el método de Inyección Coloidal en Caliente [90].

Cabe destacar que los agentes surfactantes previenen la agregación de partículas. No obstante, la adsorción y desorción es rápida en la superficie del nanocristal bajo condiciones de temperatura superiores de 140 °C, lo que hace posible la adición de átomos de la

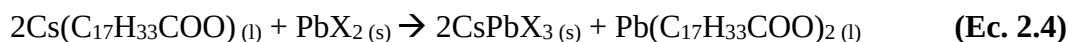
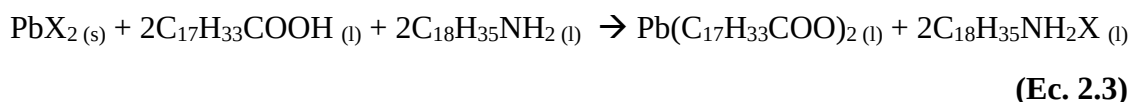
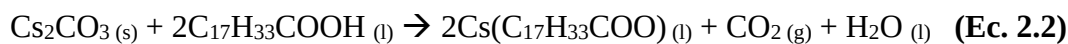


nanopartícula bajo crecimiento controlado. Esto trae como consecuencia el control de la distribución de tamaño. Durante la inyección, la concentración de los precursores en la mezcla decrece abruptamente debido a la formación de la partícula. Mientras que la temperatura decrece desde que los precursores son inyectados en temperatura ambiente. Estos factores frenan los eventos de nucleación del material mismo. El uso de surfactantes con diferentes afinidades de enlace a la superficie del nanocristal permite un excelente control del tamaño del cristal, distribución de tamaño y morfología. La temperatura máxima de trabajo en este método es de 350 °C, por lo que se requieren altos puntos de ebullición para el solvente y los agentes surfactantes utilizados. Para evitar la oxidación de los precursores, es importante llevar a cabo la reacción en una atmosfera inerte. Cuando la temperatura de la mezcla no es tan alta, se obtienen buenos resultados que requieren altas presiones en la atmósfera de la síntesis.

Zhang *et al.* propusieron las vias de síntesis de puntos cuánticos de perovskita de haluros metálicos por el método de *Inyección Coloidal en Caliente* [85, 130]. Existen tres reacciones que involucran tres procesos diferentes:

1. La formación de oleato de cesio (Ec. 2.2)
2. Preparación de la solución precursora de plomo (Ec. 2.3)
3. Inyección del oleato de cesio a la solución precursora de plomo (Ec. 2.4)

Por tanto, las ecuaciones químicas que involucran este proceso son las siguientes:



2.6 Aplicaciones de los materiales basados en Estructuras Tipo Perovskita

2.6.1 Aplicaciones de materiales basados en Estructuras Tipo Perovskita

Los materiales basados en estructuras de perovskita presentan propiedades electrónicas y ópticas únicas que son de gran interés en diversas aplicaciones [22, 47, 131-133]. Las



estructuras de perovskita de óxidos metálicos tienen potencial en diferentes aplicaciones, debido a su variedad de composiciones químicas como: capacitores de película delgada, memorias no volátiles, celdas fotoelectroquímicas, electrocatálisis, fotocátalisis, dispositivos láser, sensores, transductores, así como dispositivos fotovoltaicos [64, 74, 134]. Por otro lado, las estructuras de perovskita de haluros metálicos son materiales optoelectrónicos que han atraído mucho interés como capas absorbentes en celdas solares con eficiencias de conversión energética que pueden superar el 20% [59, 77, 86, 102, 135].

2.6.2 Aplicaciones de puntos cuánticos de perovskita

Los puntos cuánticos tienen muchas aplicaciones, debido a la fluorescencia tan fuerte y estable con emisión y absorción sintonizable [10, 101]. Las principales aplicaciones de los puntos cuánticos son: iluminación eficiente de energía, energía fotovoltaica y formación de imágenes biológicas [9, 17-19, 23, 28-31, 40, 42, 77, 79, 80, 82, 86, 88, 102, 127, 135-145].

- **Diodos emisores de luz (LEDs):** Los puntos cuánticos tienen aplicaciones en dispositivos emisores de luz orgánicos e inorgánicos, como lo son los dispositivos electroluminiscentes, ya que son utilizados en la iluminación o bien en conjunción con diodos semiconductores inorgánicos emisores de luz (LEDs), o como un reemplazo y/o complemento a uniones de polímeros conductores en las películas delgadas de los LEDs [9, 80, 88, 92, 103].
- **Biomedicina:** Los puntos cuánticos son excelentes candidatos para la biodetección debido a sus propiedades físicas y ópticas únicas y a la posibilidad de adherir diversas biomoléculas a su superficie [146]. Los puntos cuánticos de perovskita han sido usados en el etiquetado biológico y la obtención de imágenes celulares tanto in vitro como in vivo [140]. Las propiedades ópticas únicas de puntos cuánticos y sus propiedades de superficie que se pueden adaptar para la biocompatibilidad y heteroconjugación, los hacen excelentes candidatos como etiquetas fluorescentes para aplicaciones biológicas. En aplicaciones biomédicas, los puntos cuánticos se han aplicado para el diagnóstico y tratamiento de enfermedades, la bioimagen, la administración de fármacos, los tejidos artificiales y los biomarcadores [147].



- **Celdas Solares:** Los puntos cuánticos han recibido una atención creciente con respecto al sistema de recolección de energía solar debido a la posibilidad de generación de excitones múltiples, la facilidad de control del nivel de energía y el proceso basado en la solución [148]. La eficiencia de las celdas solares ha aumentado rápidamente y ha alcanzado más del 16% [1]. Los puntos cuánticos son buenos candidatos en la fabricación de celdas solares de alta eficiencia [1]. Los puntos cuánticos absorben longitudes de onda de energías más altas que su banda prohibida y las convierten en un solo color, lo que se puede utilizar para aumentar la gama de longitudes de onda absorbidas por la celda fotovoltaica y con ello aumentar su eficiencia [149]. La tercera generación de celdas solares usa entre otras posibilidades las superficies con puntos cuánticos [18, 19, 23, 24, 26, 29, 40, 42, 77, 82, 86, 135, 142, 143, 150]. Las películas de puntos cuánticos cumplen los requisitos de los sistemas eficientes de captación de energía solar en términos de propiedades ópticas y eléctricas [151]. Como los coeficientes de absorción de los puntos cuánticos son aproximadamente de 10^6 cm^{-1} , una película de sólo unos cientos de nanómetros es lo suficientemente gruesa como para absorber la luz solar en el rango de la banda prohibida de los puntos cuánticos [146]. Además, la banda prohibida de un punto cuántico se puede ajustar fácilmente variando su tamaño y forma, por lo que se puede conseguir la banda prohibida deseada. Por consiguiente, se puede aprovechar una amplia gama espectral de espectro en las celdas solares basadas en puntos cuánticos [148].

2.6.3 Aplicaciones de nano-hojas de perovskita

Los materiales con estructura de perovskita organometálicos han tenido un impacto positivo en el campo de la energía renovable, ya que son consideradas como un material prometedor en celdas solares debido a su bajo costo y alta eficiencia. En este caso las celdas solares de película delgada permiten alcanzar eficiencias significativas, hasta de 21% aproximadamente con relación a las celdas solares de silicio. Este rendimiento se atribuye a sus características como un coeficiente de absorción muy alto, un amplio rango de absorción espectral, una mayor longitud de difusión, entre otras. Sin embargo, se han llevado a cabo investigaciones



para corregir el problema de degradación de perovskita y conocer las causas de su baja estabilidad, lo cual impide su aplicación al aire libre [106].

Las excelentes propiedades optoelectrónicas, combinado con las grandes dimensiones laterales, hacen de estas nano-hojas de perovskita inorgánicas estructuras eficientes para una amplia gama de dispositivos funcionales, incluidos fotodetectores, diodos emisores de luz, celdas solares y fotocátalisis [91, 109].

Los fotodetectores basados en nano-láminas de CsPbBr_3 también han demostrado, que exhiben una alta relación eléctrica con un tiempo rápido de respuesta [91, 108].

2.7 Energía fotovoltaica

Se define como la transformación directa de la radiación electromagnética en electricidad mediante dispositivos fotovoltaicos conocidos como celdas solares. En el siguiente apartado, se mencionan conceptos importantes para entender este fenómeno físico.

2.7.1 Radiación solar

La radiación comprende un conjunto de ondas electromagnéticas que presentan diferente energía de acuerdo con la longitud de onda que éstas presenten. El Sol emite radiación electromagnética que comprende la región del ultravioleta (UV), visible e IR, similar a un cuerpo negro a 5800 K [152]. El espectro de luz solar recibido en la Tierra abarca desde los 250 a 2500 nm aproximadamente [4]. La distribución de la irradiancia total para cada región es: 7.2% de luz ultravioleta, 47.2% de luz visible y 45.6% de luz IR [153].

La importancia de la radiación solar radica en su aprovechamiento mediante la utilización de celdas solares que se encargan de transformar la energía solar en energía eléctrica. Ahora bien, solamente una porción de la energía solar llega a la Tierra, la Figura 2.7 muestra la irradiancia espectral emitida del Sol hacia la Tierra, dicho espectro es comparado con la emisión de un cuerpo negro. De esta manera, se comprueba que el 47.2% de la energía solar es radiación visible, así como su irradiancia máxima se presenta a una longitud de onda de 555 nm (Figura 2.7).

La atmósfera ejerce una influencia en la irradiancia solar, pues la radiación se ve reducida a una masa de aire AM 1.5. La masa de aire es la longitud normalizada del camino tomado por la luz a través de la atmósfera a la ruta más corta posible, es decir, cuando el sol está directamente vertical [3, 4, 154]. Por consiguiente, la masa de aire cuantifica la reducción en la irradiancia medida a través de la atmósfera y es absorbido por el aire y el polvo. La masa de aire viene definida por el ángulo del cenit (Ec. 2.5)

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

Donde θ es el ángulo de la vertical. La Figura 2.8 muestra la manera en la que se mide la masa de aire, donde se esquematiza su definición al representar la proporción de la atmósfera que la luz debe atravesar antes de golpear la Tierra en relación con la longitud del camino vertical. La Ec. 2.5 muestra una relación que no considera la curvatura de la Tierra, suponiendo que la atmósfera es una capa plana y horizontal, debido a esto la masa de aire no tiene una longitud uniforme de la trayectoria atmosférica cuando el Sol está cerca del horizonte.

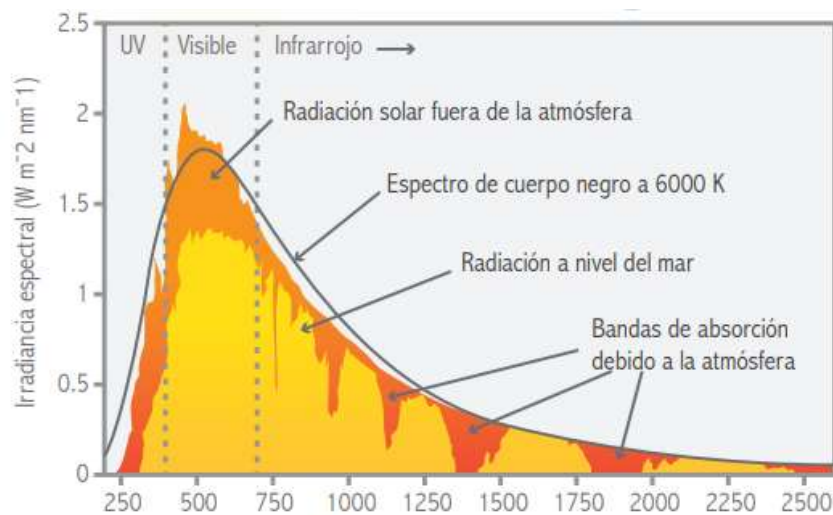


Figura 0.7. Espectro electromagnético solar de longitudes de onda de 250 nm a 2.5 μm [4, 155].

La Figura 2.9 muestra una representación esquemática de las condiciones con relación a la distancia recorrida a un ángulo de 11° de inclinación de la Tierra con respecto al Sol para

diferentes masas de aire: AM0, AM1 y AM1.5. De acuerdo con la Ec. 2.5, el ángulo del cenit solar para las condiciones de la AM1.5 es 48.2° [156].

Con el objetivo de reducir los cálculos se utilizan parámetros estándar. En conclusión, la AM 1.5 es el espectro estándar en la superficie de la Tierra, siendo el parámetro más utilizado en investigaciones relacionadas con energía solar. Por tanto, la intensidad del haz directo es de $846 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ y de la irradiancia global estimada es de $930 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Este último valor se redondea a $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ [154].

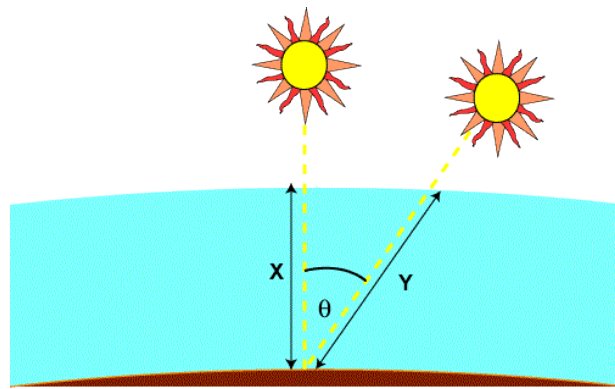


Figura 0.8. Representación gráfica de la masa de aire (AM) en referencia a la corteza terrestre [3].

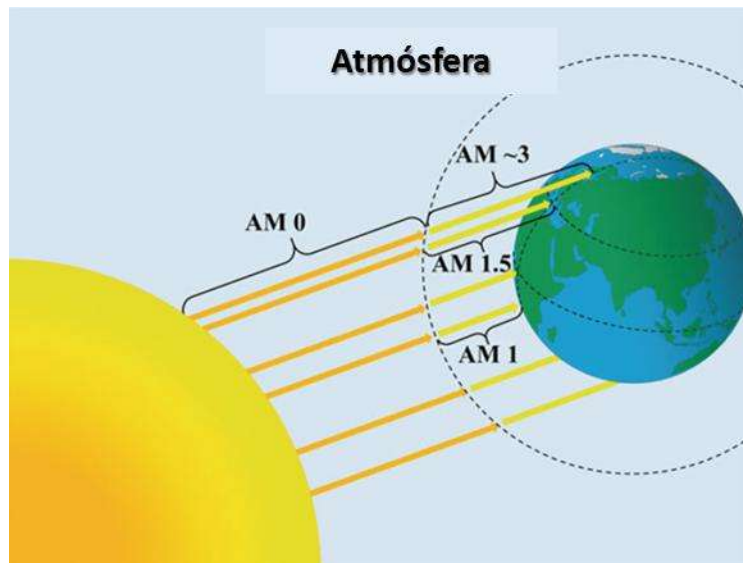


Figura 0.9. Representación esquemática de las diferentes distancias relativas de la luz solar que incide sobre la superficie de la Tierra [156].



2.7.2 Efecto fotoeléctrico y efecto fotovoltaico

El efecto fotoeléctrico fue descubierto por Edmund Becquerel mediante experimentos usando placas de selenio [157], lo que se observó fue que la exposición de luz a dicho material trae como consecuencia la aparición de una tensión en los bordes del semiconductor. Por consiguiente, “es un fenómeno que consiste en la emisión de electrones de la superficie de un material conductor o semiconductor, debido a la incidencia de un haz de luz de alta frecuencia que incide sobre la superficie” [9, 57]. La condición clave para que se presente el efecto fotoeléctrico en un material es que la radiación electromagnética incidente tiene que presentar una energía igual o superior a la brecha de banda prohibida presente en dicho material [157]. Becquerel propuso una configuración de dos placas paralelas, la cual únicamente una fue expuesta a la radiación electromagnética, la emisión de electrones superó la banda de conducción, generando un arco eléctrico con la otra placa que no fue expuesta directamente [9].

La comprensión de este fenómeno fue posible cuando Albert Einstein publicó sus trabajos relacionados con el efecto fotoeléctrico, mediante la introducción de la Física Cuántica al introducir el concepto de fotón y el comportamiento onda-partícula de la luz. Este trabajo le valió el Premio Nobel Física [9].

La interacción de los fotones, que componen la radiación electromagnética, con la materia trae como consecuencia que los electrones, que se encuentran presentes en el nivel de valencia de los átomos, aumenten su energía (Figura 2.10). La excitación de los electrones provoca un salto a niveles de mayor energía a su estado fundamental. Esta transición trae consigo la generación de un hueco en la banda de valencia, debido al electrón excitado que avanzó a un nivel de energía superior. Sin embargo, los electrones se relajan con el fin de llegar al estado de mínima energía, lo que trae como consecuencia la emisión de radiación electromagnética con una energía específica. Estas relajaciones son graduales, es decir, emiten fotones de determinada frecuencia hasta el estado fundamental. Las características de los haces emitidos dependen de la naturaleza de los haces absorbidos por el material [157]. Ahora bien, los pares hueco-electrón generados pueden ser ocupados por electrones que se



encuentran dentro de la estructura interna del material. A este fenómeno se le conoce como *recombinación del par hueco-electrón* [43].

Por otro lado, el efecto fotovoltaico es una aplicación del efecto fotoeléctrico, dentro del cual se aprovecha la diferencia de potencial generado por los pares hueco-electrón para establecer un flujo de corriente eléctrica [14]. Para que exista la generación de corriente eléctrica es necesario extraer los electrones liberados con el objetivo de evitar su recombinación con los huecos, mediante la creación de una diferencia de potencial a través de la unión de dos semiconductores que se encuentren en contacto con electrodos en ambos lados.

En resumen, se presenta efecto fotovoltaico cuando se genera una diferencia de potencial entre dos puntos de un material semiconductor cuando en éste incide radiación electromagnética. Las celdas solares aprovechan el efecto fotovoltaico al transformar la energía solar a energía eléctrica, siendo una de las alternativas más relevantes como un recurso renovable de energía [19]. La extracción de electrones es posible mediante la integración de semiconductores dopados en la configuración de las celdas solares; estos se encuentran unidos, lo que permite el flujo de electrones y huecos a través de ambos semiconductores dopados.

El efecto fotovoltaico es posible cuando el semiconductor de tipo n , el cual se encuentra en unión con el semiconductor de tipo p , es irradiado. La energía de los fotones es transferida a electrones presentes en la banda de valencia, los cuales quedan libres incrementando la carga negativa sobre la superficie de este semiconductor. En una celda solar, ambos semiconductores se encuentran conectados en un circuito, por lo que la diferencia de potencial aparece entre ambos extremos. A medida que aumenta la radiación, también se incrementa la diferencia de potencial, esto se debe a que las diferencias en las propiedades electrónicas de cada semiconductor fomentan a que electrones y huecos se muevan en direcciones opuestas dentro del dispositivo. Al incrementar la presencia de pares hueco-electrón, es posible extraer la corriente eléctrica producida [9, 14, 158]

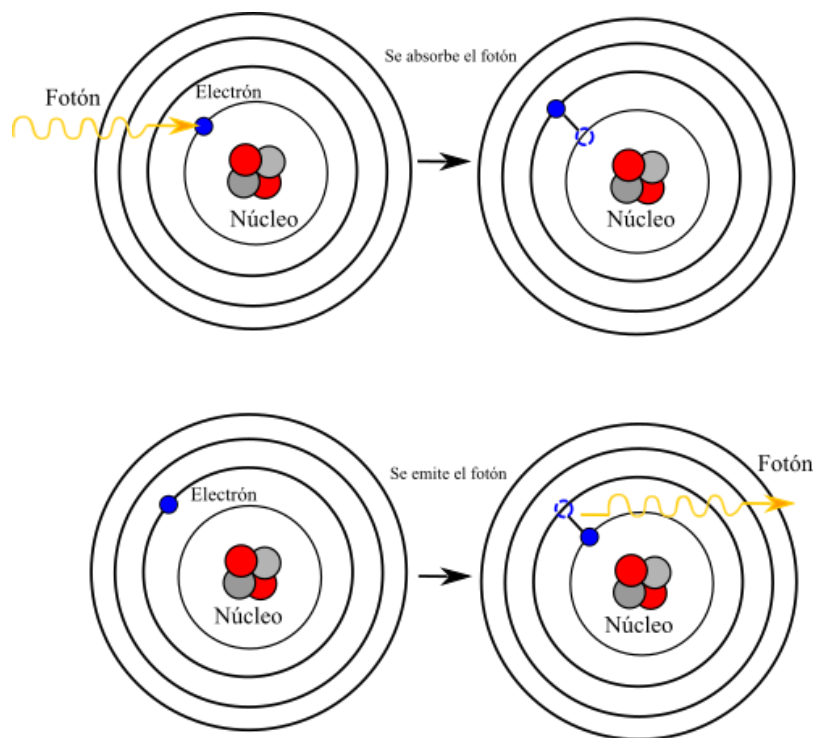


Figura 0.10. Interacción de la radiación electromagnética con los electrones de un átomo [159].

2.7.3 Celdas solares

Una celda solar es un dispositivo que provee una importante ventaja en la conversión de energía solar a energía eléctrica. Dicha conversión se basa en el efecto fotovoltaico, lo cual es un recurso conveniente que ha causado una evolución en el desarrollo y producción masiva de energía eléctrica a bajo costo. Cabe aclarar que la conversión no produce ninguna sustancia contaminante en el proceso, lo cual convierte esta tecnología renovable como la más prometedora con respecto a las otras existentes [6, 12, 14, 160]. Sin embargo, el impacto ambiental se encuentra en el procesamiento de los materiales para la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos.

Es necesario mencionar que existen tres configuraciones en celdas solares de perovskita (Figura 2.11). Ahora bien, el primer componente consiste en un sustrato de contacto transparente, usualmente FTO, el cual actúa como ánodo. El segundo es el semiconductor dopado de tipo *p*, que se encuentra unido con el semiconductor dopado de tipo *n*. El circuito se cierra con el contacto con un cátodo al otro extremo. La radiación solar entra en contacto por el lado del semiconductor dopado de tipo *n*, donde se parte de la

reacción fotoquímica, generándose pares hueco-electrón [14, 58]. En resumen, las configuraciones dependen de si el material transportador de electrones (ETM) o el material transportador de huecos (HTM) se depositan sobre el sustrato conductor (FTO). De esta manera, la configuración n-i-p es la más común para este tipo de celdas solares.

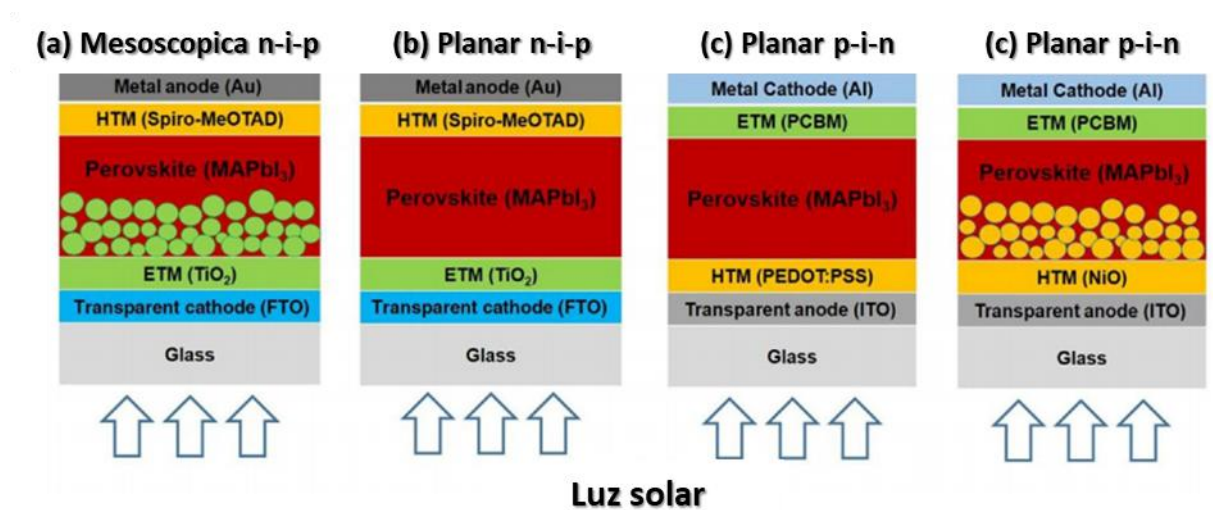


Figura 0.11. Esquemas de las arquitecturas de la celda fotovoltaica de perovskita en configuraciones: a) mesoporosa n-i-p, b) planar n-i-p, c) planar p-i-n y d) mesoporosa p-i-n [161].

La corriente eléctrica es generada por el flujo de los portadores de carga presentes en la celda fotovoltaica. Por tanto, dicha corriente se mantiene estable siempre y cuando incidan fotones provenientes de la radiación solar. Cabe destacar que cuanto mayor número de fotones exciten el semiconductor, mayor potencial es generado. Los parámetros fotovoltaicos de una celda fotovoltaica específica son definidos por las características del material semiconductor, como de las películas transportadoras de electrones y de huecos [162].

2.7.4 Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares

La corriente eléctrica inducida por la radiación luminosa implica dos procesos. El primero implica la foto generación mediante la absorción de fotones de la celda solar. Los pares hueco-electrón generados inducen no solo la diferencia de potencial, también existen procesos simultáneos que son indeseables como la recombinación de carga de los pares hueco-electrón generados. El segundo es la colección de portadores de carga, lo cual aumenta si se utilizan películas que separen electrones y huecos [162-164].

La caracterización fotoquímica de las celdas es una herramienta útil para determinar la eficiencia de conversión de energía, un parámetro que expresa la conversión de energía solar a energía eléctrica. Es por ello por lo que la curva J-V es una técnica ampliamente usada para obtener variables de interés que derivan en el cálculo de la eficiencia cuántica (Figura 2.12). Estos parámetros son: Densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), voltaje a circuito abierto (V_{oc}), factor de llenado (FF) y eficiencia de conversión energética (PCE, por su sigla en inglés).

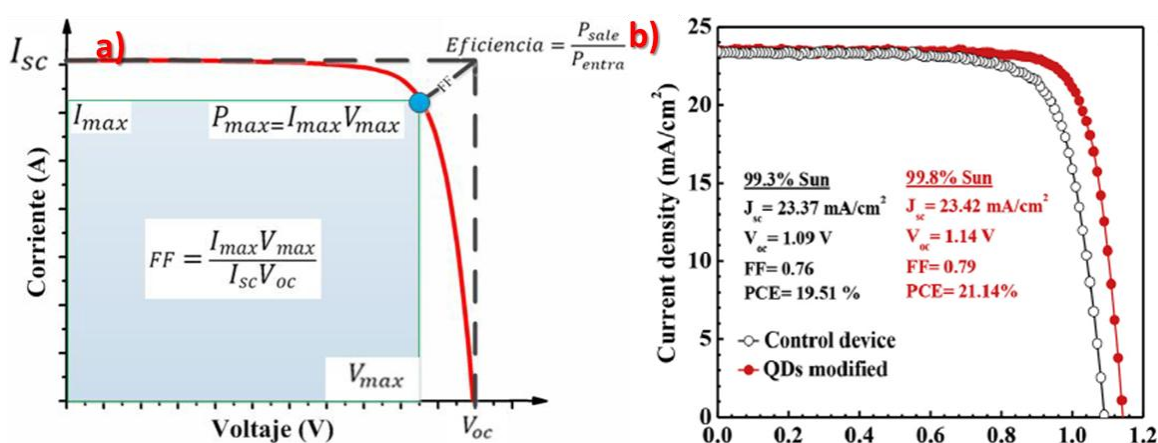


Figura 0.12. Parámetros fotovoltaicos obtenidos de una curva J-V [12, 19].

2.9.4.1 Densidad de corriente de corto circuito (J_{sc})

Es la corriente, por unidad de área, que pasa a través de la celda fotovoltaica cuando el voltaje es cero. Por consiguiente, cuando la celda se encuentra en corto circuito, siendo definida por la eficiencia cuántica externa, que a su vez depende de la absorción del material, la eficiencia de separación, transporte y recolección de carga de los dispositivos. Cabe destacar que la J_{sc} es proporcional a la foto-generación.

2.9.4.2 Voltaje a circuito abierto (V_{oc})

Es el voltaje cuando la densidad de corriente es cero en una celda fotovoltaica. El V_{oc} está determinado por la diferencia de energía máxima que puede existir entre electrones y huecos extraídos. Existe una dependencia entre el voltaje de circuito abierto y la banda prohibida, el factor de llenado y la eficiencia cuántica.



2.9.4.3 Factor de llenado (FF)

Es la tasa entre los electrones foto generados en la banda de conducción y los electrones inyectados a la película transportada de electrones. En otras palabras, determina cuánta pérdida existe de la generación de los pares hueco-electrón a la extracción de los portadores de carga. Es estimado mediante la relación de las superficies de potencia máxima (P_m) y el producto de J_{sc} y V_{oc} (Ec. 2.6).

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc} * J_{sc}} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

La influencia de la resistencia en serie y la resistencia de Shunt causa que el FF se modifique de acuerdo con la magnitud que éstas puedan tener en el sistema.

2.9.4.4 Eficiencia de conversión energética (PCE)

Este parámetro se define como una medida de la cantidad de energía solar que cae sobre la superficie del dispositivo para convertirse en electricidad. En otras palabras, representa la relación entre la densidad de potencia máxima, obtenida de la celda fotovoltaica, y la irradiancia (P_i). La potencia es definida por el producto entre la densidad de corriente (J) y el voltaje. Por consiguiente, la P_m implica el valor máximo de este producto (M_{ax} y V_{max}). De otra manera, la eficiencia cuántica puede ser descrita en términos de J_{sc} , V_{oc} y FF (Ec. 2.7).

$$PCE = \frac{P_m}{P_i} = \frac{J_{sc} * V_{oc} * FF}{P_i} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

La Figura 2.12 indica los parámetros fotovoltaicos típicos en este tipo de celdas solares. Las curvas J-V y de potencia máxima muestran una diferencia a comparación de las curvas mostradas anteriormente. Se puede destacar que la potencia máxima es inferior en las celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos. Por consiguiente, se justifica porque las eficiencias son menores.

2.8 Celdas solares de nanomateriales de perovskita

Estos dispositivos fotovoltaicos tienen potencial en términos de PCE en comparación con celdas solares de primera y segunda generación, debido a las propiedades anteriormente descritas. A continuación, se mencionan aspectos importantes de este tipo de dispositivos.

2.8.1 Cambios en la estabilidad de perovskita

Aunque se reportan eficiencias teóricas altas para celdas solares basadas en estructuras de perovskita, la principal limitante de estos materiales es la facilidad con la cual se pueden degradar. Esto se encuentra condicionado a la naturaleza química de las estructuras de perovskita, por lo que en condiciones ambientales no es difícil que éstas al degradarse presenten cambios significativos relacionados a los parámetros fotovoltaicos que sujeten a un tiempo de vida relativamente corto que dificulte su comercialización a gran escala. Por consiguiente, es necesario conocer las vías de degradación de este grupo de materiales con el fin de tomar medidas para prologar su tiempo de vida útil.



Figura 0.13. Esquema de la degradación de celdas solares de perovskita por varios factores [71, 162].

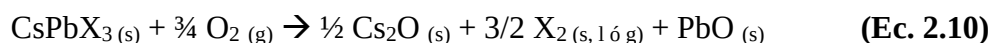
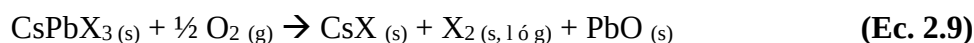
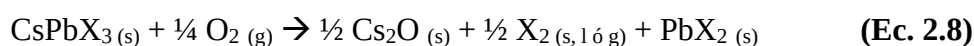


La Figura 2.13 muestra un esquema que resume las principales vías de degradación de las celdas solares basadas en materiales con estructura de perovskita. De estos factores, se ha demostrado que la exposición prolongada de luz UV sobre la estructura de perovskita, ha mantenido la estructura sin cambios apreciables, aunque se forman especies oxidadas de Cs que conlleva a la alteración de sus propiedades electrónicas [165]. Sin embargo, este comportamiento se continúa estudiando.

Tsvetkov *et al.* (2020) mostraron los posibles mecanismos de degradación de perovskita de haluros de cesio y plomo (CsPbX_3), comparándose con las rutas que muestran la descomposición de perovskita de haluro de plomo y metilamonio (MAPbX_3). La naturaleza del catión A^+ muestra la estabilidad de dicho grupo de materiales. La descomposición depende de la presencia de distintos gases en diferentes concentraciones, así como de la naturaleza química del CsPbX_3 , donde el radio del anión X^- juega un papel interesante [166].

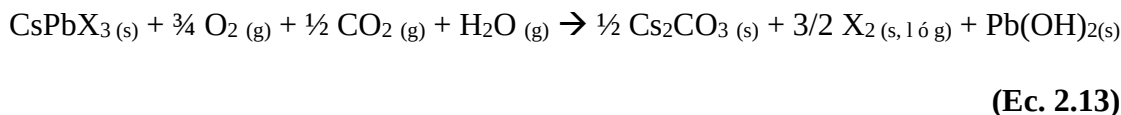
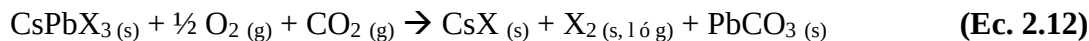
Cabe aclarar que, de acuerdo con la naturaleza cristalina y los defectos existentes en la misma, la estabilidad también recae en la naturaleza del halógeno presente en la estructura de perovskita. De esta manera, dentro del grupo CsPbX_3 , la estabilidad aumenta de la siguiente forma: $\text{CsPbCl}_3 > \text{CsPbBr}_3 > \text{CsPbI}_3$. Las ecuaciones químicas (Ec. 2.8 a 2.17) que demuestran los mecanismos de degradación de CsPbX_3 se agrupan de acuerdo con la presencia de tres gases diferentes: oxígeno (O_2), dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O). Las reacciones químicas mencionadas a continuación (Ec. 2.8 a 2.17) no son posible para CsPbCl_3 ; debido a la termodinámica de dicha reacción que, al no ser espontanea, es imposible de llevarse a cabo si no se adiciona energía al sistema [166].

O_2 :

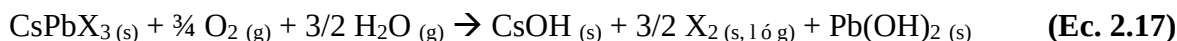
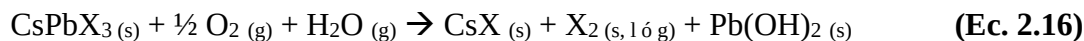


CO_2 :

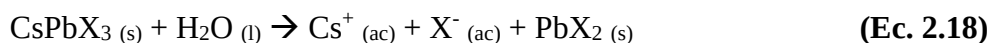




H₂O:



Por último, existe una reacción de descomposición que coincide con estructuras de perovskita de haluros organometálicos, específicamente de MAPbX₃, la cual tiene que ver con la descomposición por medio de agua (Ec. 2.18). En presencia de ésta, existe disociación de los iones presentes en la estructura, así como la formación de sales de haluro de plomo (PbX₂).



2.9 Antecedentes del proyecto

La conversión de energía mediante la utilización de recursos renovables es un tema de interés, debido a la escasez de recursos fósiles y el impacto ocasionado en los ecosistemas terrestres y acuáticos por su consumo. De este modo, la energía fotovoltaica se ha vuelto una opción relevante al ser la fuente de energía renovable más prometedora por sus características interesantes como ser una reserva inagotable, contribuyendo en menor medida a la huella de carbono. En este sentido, las celdas solares han ido evolucionando, conforme la investigación sobre este tema ha ido incrementando exponencialmente con la motivación de mejorar las limitantes de las celdas solares a base de silicio, las cuales son costosas por el procesamiento del silicio y tienen eficiencias máximas de 28%, lo cual significa un área de mejora significativa para la fabricación de celdas solares con eficiencias de conversión más altas [1]. Por consiguiente, se han estado desarrollando celdas solares que utilizan materiales

semiconductores diversos, que son útiles para convertir la energía lumínica proveniente del Sol a energía eléctrica. Esta evolución se ve plasmada a lo largo de las tres generaciones de celdas solares que existen hasta la actualidad y, con ello sus eficiencias de conversión energética, el cual es un factor sumamente importante para la evaluación de celdas solares (Figura 2.14). De estas tecnologías, sobresalen las celdas solares de perovskita, las cuales tienen eficiencia teórica de 34% [167, 168]. La eficiencia real de este tipo de celdas ha ascendido de 3.8% [133] hasta llegar a 25.2% [169]. Por otro lado, las celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos de perovskita han logrado una eficiencia de conversión equivalente a 14.61% [42]. Por consiguiente, se ha convertido en la tecnología fotovoltaica con mayor desarrollo en la última década. Las altas eficiencias y bajos costos de producción han hecho de las celdas de perovskita una alternativa de interés para su incorporación en el mercado comercial.

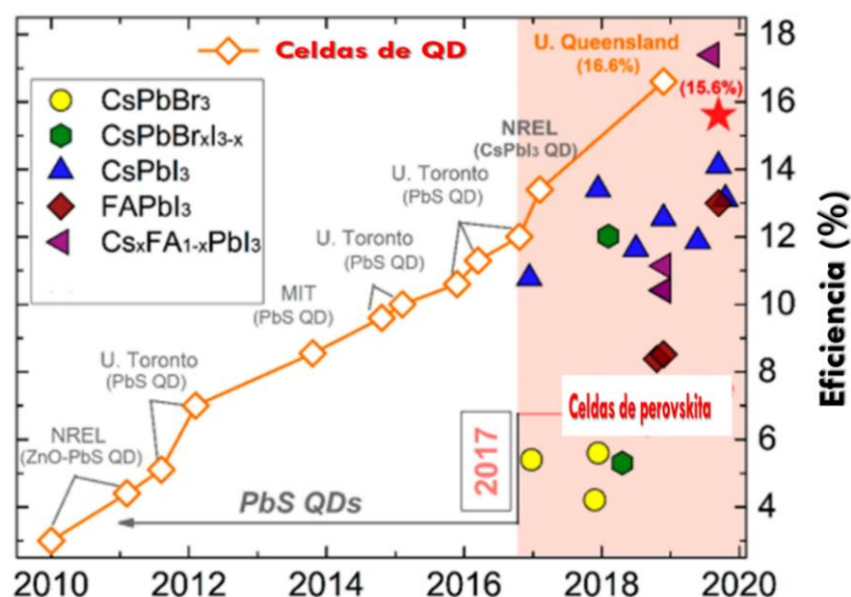


Figura 0.14. Evolución de la PCE de celdas solares de puntos cuánticos y de celdas solares de puntos cuánticos de perovskita [1, 77].

Un aspecto relevante para el presente proyecto ha sido la evolución de la investigación de celdas solares de perovskita, lo cual es indicativo del avance de la tecnología fotovoltaica utilizando este grupo de nanomateriales [71]. Es importante notar que conforme se han ido estudiando los puntos cuánticos de perovskita, se han obtenido eficiencias de celdas solares



de puntos cuánticos de perovskita más altas, lo cual está relacionado directamente con los aspectos centrados en la fabricación de este tipo de dispositivos fotovoltaicos.

Ahora bien, a continuación, se explican los estudios previos que han tenido influencia directa para el desarrollo del presente proyecto, los cuales se dividen en dos partes: estudios relacionados con la síntesis de puntos cuánticos y nanomateriales de perovskita, así como estudios relacionados al ensamble de los dispositivos fotovoltaicos.

Protesescu *et al.* (2015) aplicaron el método de síntesis de inyección caliente aplicado a puntos cuánticos de perovskita de haluros. Este método es especialmente para obtener muestras estables de puntos cuánticos coloidales con propiedades ópticas útiles con aplicaciones fotovoltaicas [59].

Los trabajos en materia de celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos han ido progresando a lo largo de los años [1]. Los estudios que se han dedicado específicamente a la aplicación fotovoltaica de puntos cuánticos de haluros de perovskita son relativamente recientes [16, 18, 86, 102, 143, 170]. Por consiguiente, hasta el momento los estudios de Hu *et al.*, [42] han logrado una eficiencia de conversión equivalente a 14.61%, mediante el uso de puntos cuánticos de CsPbI_3 , donde es necesario estudiar la estabilidad para verificar la conveniencia de este material en estos dispositivos fotovoltaicos. Por otro lado, es necesario mencionar la eficiencia máxima de las celdas solares de perovskita en bulto ha ido aumentando en los últimos años, la cual es de 21.1% en la actualidad [1].

La tendencia actual de fabricación de este tipo de celdas emergentes se refleja en el acondicionamiento de los materiales de perovskita para lograr aumentar eficiencia y estabilidad de este tipo de dispositivos. Este acondicionamiento implica la utilización de agentes aditivos sobre las películas de perovskita para mejorar eficiencia y estabilidad de éstas mediante la pasivación de la superficie. Específicamente, se ha empezado a utilizar puntos cuánticos de perovskita para mejorar la interfase de las películas de perovskita con la capa transportadora de huecos (HTL) [19-24, 26-28, 150]. De estos estudios, Akin *et al.* [19] obtuvieron celdas solares de perovskita, donde se modificó la interfase con puntos cuánticos de $\text{CsPbBr}_{1.85}\text{I}_{1.15}$, donde el spiro-OMeTAD es el material transportador de huecos, donde los



puntos cuánticos pasivaron la superficie de la película de perovskita. Como consecuencia de este proceso, el voltaje a circuito abierto aumentó. No obstante, existen otros estudios donde la estabilidad de la película ha mejorado de manera significativa [23], donde se mejora la extracción de carga, mejorando la posición de la banda de valencia entre la película de perovskita y spiro-OMeTAD.

Otros estudios se han enfocado en la adecuación de la cristalinidad de los materiales con estructuras de perovskita para garantizar propiedades adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas. Por ejemplo, la introducción de cationes a películas de triyoduro de formamidinio y plomo (FAPbI₃) para garantizar una fase cristalina (α -FAPbI₃) útil para celdas solares [171-174].



CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo, se describe la experimentación realizada para llegar al objetivo general, del cual se deriva la síntesis y caracterización de puntos cuánticos y nanomateriales de perovskita de haluros metálicos, así como su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. A continuación, se presenta la manera en que se cumplieron los objetivos específicos planteados. La propuesta experimental se estructuró, de acuerdo con la composición química de los puntos cuánticos y nanomateriales de perovskita, de la siguiente manera:

- Síntesis de puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3
 - Evaluación del efecto de la temperatura de reacción
 - Evaluación del efecto de la atmósfera de reacción
- Síntesis de puntos cuánticos de perovskita de CsPbI_3
 - Evaluación del efecto de la temperatura de reacción
 - Evaluación del efecto de la atmósfera de reacción
- Síntesis de puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$
 - Evaluación del efecto de la concentración del ion haluro
- Síntesis de nanoestructuras de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$
 - Evaluación del efecto de la atmósfera de reacción
 - Evaluación del efecto de la concentración en la relación Cl/Br
 - Evaluación del efecto del tiempo de reacción
- Fabricación de celdas solares de nanoestructuras de perovskita
 - Primer lote para celdas solares de perovskita de CsPbBr_3
 - Segundo lote para celdas solares de perovskita de CsPbBr_3
 - Pruebas preliminares para celdas solares de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$



3.1 Materiales

Los agentes químicos utilizados fueron: carbonato de cesio (Cs_2CO_3 , 99%), ácido oleico (OA, 90%), 1-octadeceno (ODE, 99%), cloruro de plomo (PbCl_2 , 99%), bromuro de plomo (PbBr_2 , 99.999%), yoduro de plomo (PbI_2 , 99%), oleilamina (OLA, 90%), acetato de metilo (MeOAc , 99.5%), trioctilfosfina (TOP, 97%); los cuales son de la marca de Sigma-Aldrich y n-hexano (C_6H_{14} , 95%) de MEYER. Para la construcción de dispositivos fotovoltaicos, se utilizaron zinc puro (Zn, 99-9%), aluminio (Al, 99.999%) di-isopropoxido de titanio en bis-acetilacetato ($[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, 75% en isopropanol), acetato de etilo anhidro (EtOAc , 99.8%), cloruro de estaño ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 90%), tiourea ($\geq 99\%$), 2,20,7,70-tetrakis [N,N-di(4-metofenil)amino]-9,90-spirobifluoreno (spiro-OMeTAD, $\text{C}_{81}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_8$, 99%), clorobenceno anhidro ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 99.8%), bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (Li-TFSI, 99.95%), 4-tertbutilpiridina ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$, 96%), los cuales son de Sigma-Aldrich. Ácido clorhídrico (HCl , 36.5-38%) y acetona (99.5%) de la marca Karal. Tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, 98%) de la marca Fluka. Agua desionizada, etanol absoluto (Et-OH , 99.5%) y acetonitrilo (99.9%) de Fisher Scientific. Pasta de TiO_2 18 NR-T (99%) de la marca de GreatCellSolar. Finalmente, los vidrios con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) fueron TEC-15 fueron de MTI.

3.2 Síntesis por Inyección Coloidal en Caliente

El método de Inyección Coloidal en Caliente se basó principalmente en el trabajo propuesto por Protesescu *et al.* [59] y Vighnesh *et al.* [129]. La síntesis consistió en dos etapas fundamentales (Figura 3.1), en las cuales el solvente utilizado es 1-octadeceno (ODE) y los agentes surfactantes empleados son ácido oleico (OA) y oleilamina (OLA).

En la primera etapa se sintetizó el precursor del catión A, para este caso, oleato de cesio, a partir de Cs_2CO_3 , el cual fue mezclada bajo agitación a 120 °C en condiciones de vacío hasta la completa dilución de la sal de cesio, lo cual se confirmó al tornarse de un color marrón (Figura 3.1, inciso 2). Esta solución se mantuvo a 100 °C, en ambiente de N_2 , para su posterior inyección a la solución precursora de plomo (Figura 3.1, inciso 3).

En la segunda etapa se sintetizó el precursor del catión B, a partir de una sal de plomo (PbCl_2 , PbBr_2 y/o PbI_2 dependiendo del punto cuántico de perovskita deseado) en ODE. Esta solución fue calentada a 120°C en ambiente de N_2 (Figura 3.1, inciso 4). Después fueron agregados OA y OLA con el fin de facilitar la dilución. Una vez disuelta la sal de plomo se elevó hasta la temperatura de reacción deseada (T_R). Posteriormente, se inyectó la solución de oleato a la solución de plomo (Figura 3.1, inciso 5), cambiando de color de manera inmediata, por lo que se frenó la reacción en baño de hielo por 5 s (Figura 3.1, inciso 6). Por último, la solución coloidal fue lavada como se muestra a continuación [123, 170].

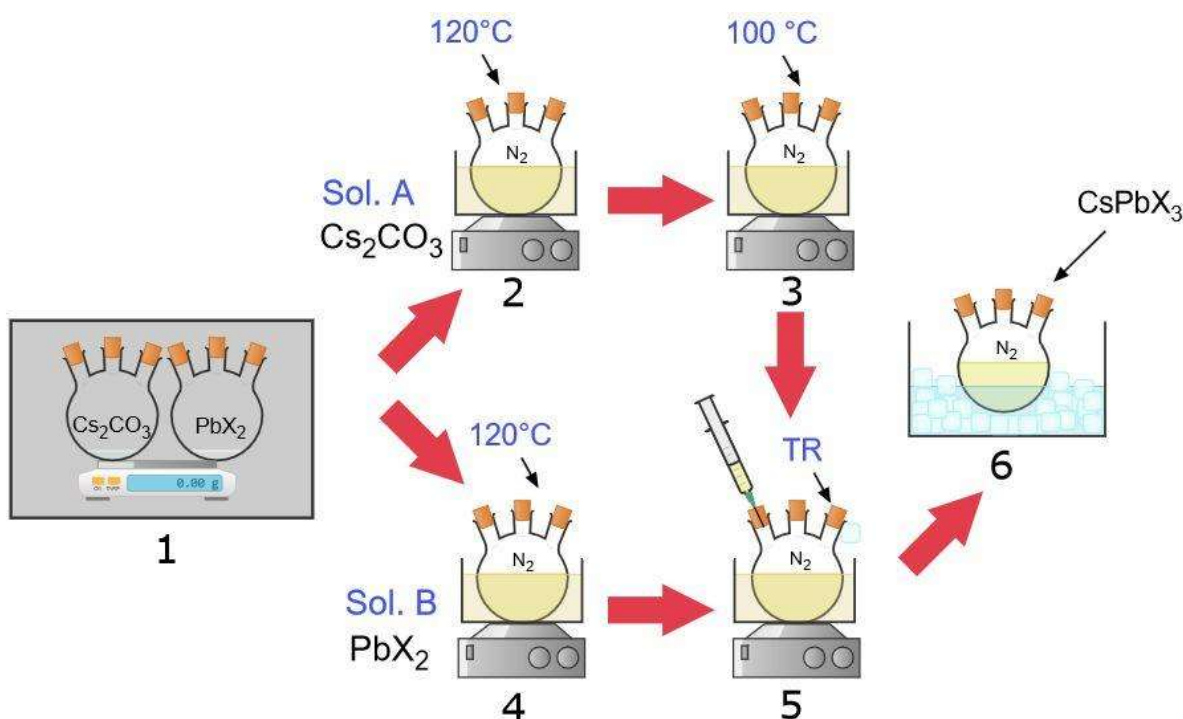


Figura 0.1. Síntesis de puntos cuánticos de perovskita de haluros de cesio y plomo (CsPbX_3) por el método de inyección coloidal en caliente [59, 129].

3.3 Lavado de puntos cuánticos de perovskita de haluros de cesio y plomo (CsPbX_3)

Una vez realizada la síntesis por Inyección Coloidal en Caliente, la solución coloidal fue centrifugada a 4,000 rpm por 5 minutos (Figura 3.2, inciso 1). El precipitado fue tratado con acetato de metilo en una relación de volumen de 2:1 con respecto a la solución coloidal de

puntos cuánticos de perovskita (MetOAc:Puntos Cuánticos) (Figura 3.2, inciso 2). Una vez mezclada la solución, fue centrifugada a las mismas condiciones.

El producto resultante fue dispersado en hexano en una relación de volumen 1:1 (Figura 3.2, inciso 3). La mezcla fue almacenada inmediatamente en condiciones de oscuridad y bajo refrigeración (Figura 3.2, inciso 4). Estas condiciones se mantuvieron constantes a lo largo de todas las evaluaciones realizadas a lo largo del presente proyecto.

Las muestras lavadas fueron caracterizadas por diferentes técnicas y utilizadas en celdas solares.

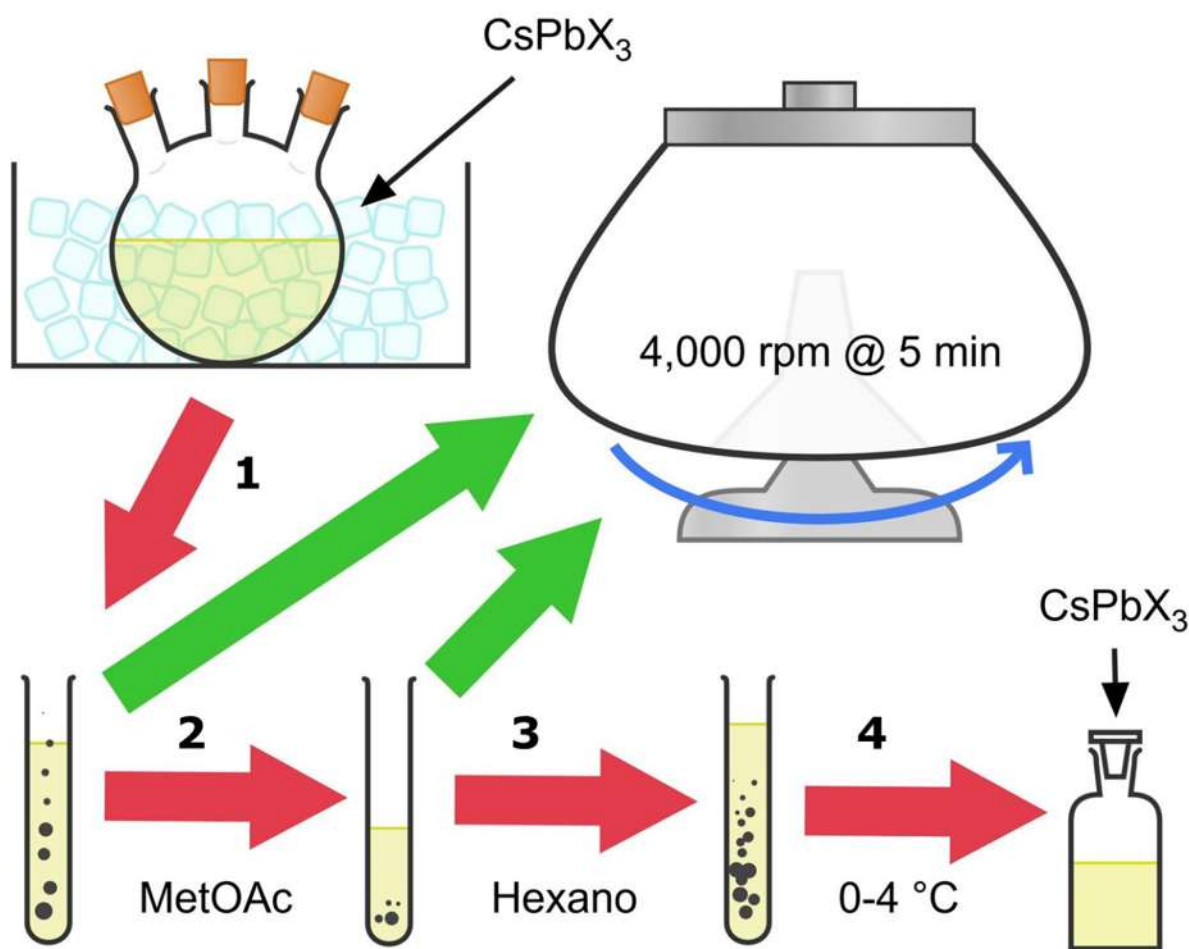


Figura 0.2. Lavado de puntos cuánticos de perovskita de haluros de cesio y plomo (CsPbX_3).



3.4 Síntesis de puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3

Siguiendo el protocolo descrito en la Sección 3.2, se sintetizaron puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 , usando como precursor de la solución A Cs_2CO_3 y de la solución B PbBr_2 . En esta síntesis se estudió el efecto de la temperatura de reacción (T_R , Figura 3.1, inciso 5), probando la reacción a 130, 155 y 180 °C.

Por otro lado, se estudió el efecto de la atmósfera de reacción en la síntesis de CsPbBr_3 por Inyección Coloidal en Caliente, por lo que la preparación de las soluciones A y B fue llevada a cabo en presencia de aire, es decir, fue realizada en condiciones normales de presión y temperatura.

3.5 Síntesis de puntos cuánticos de perovskita de CsPbI_3

Siguiendo el protocolo descrito en la Sección 3.2, se sintetizaron puntos cuánticos de perovskita de CsPbI_3 , usando como precursor de la solución A Cs_2CO_3 y de la solución B PbI_2 . En esta síntesis se estudió el efecto de la temperatura de reacción (T_R , Figura 3.1, inciso 5), probando la reacción a 130, 155 y 180 °C.

Por otro lado, se estudió el efecto de la atmósfera de reacción en la síntesis de CsPbI_3 por Inyección Coloidal en Caliente, por lo que la preparación de las soluciones A y B fue llevada a cabo en presencia de aire, es decir, fue realizada en condiciones normales de presión y temperatura.

3.6 Síntesis de puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$

3.6.1 Evaluación del efecto de concentración del ion haluro

Siguiendo el protocolo descrito en la Sección 3.2, se sintetizaron puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$, usando como precursor de la solución A Cs_2CO_3 y de la solución B PbBr_2 y PbI_2 . En esta síntesis se estudió el efecto de la concentración del ion haluro Br/I (Figura 3.3), probando la reacción con diferentes composiciones químicas de acuerdo con la

relación de ambos haluros: CsPbBr_3 , CsPbBr_2I , $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$, CsPbBrI_2 y CsPbI_3 (Tabla 3.1) [107, 123, 170].

Tabla 0.1. Muestras sintetizadas correspondientes a los puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$

No. Experimento	Composición química	Relación Br/I
1	CsPbBr_3	100% Br, 0% I
2	CsPbBr_2I	66.67% Br, 33.33% I
3	$\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$	50% Br, 50% I
4	CsPbBrI_2	33.33% Br, 66.67% I
5	CsPbI_3	0% Br, 100% I

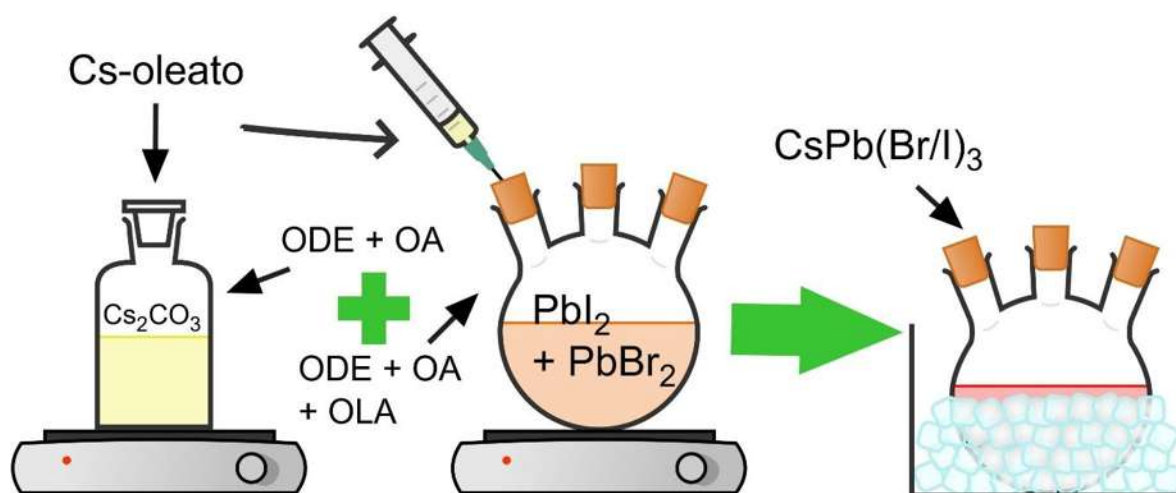


Figura 0.3. Síntesis de puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ por *Inyección Coloidal en caliente*.

3.7 Síntesis de nanoestructuras de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$

Se ha estudiado a lo largo del presente documento, las nanoestructuras de perovskita tienen potencial aplicación en dispositivos fotovoltaicos como materiales foto-generadores. En estudios previos realizados dentro de nuestro grupo de investigación [175], se han logrado avances significativos en la síntesis de materiales nanoestructurados tipo perovskita. Siguiendo este estudio, en el presente trabajo se buscó optimizar las condiciones en la síntesis por Inyección Coloidal en caliente, mediante la evaluación de diferentes parámetros en la misma (Tabla 3.2): ambiente inerte, relación de Cl/Br y tiempo de reacción.

Tabla 0.2. Parámetros estudiados en la síntesis de nano-hojas de perovskita por el método de Inyección Coloidal en caliente

Parámetros de síntesis	Variaciones
Ambiente de N ₂	Con y sin N ₂
Relación de Cl/Br	90:10, 87:16, 84:16, 70:30
Tiempo de reacción	3, 5 y 7 min

3.7.1 Evaluación de diferentes parámetros en la síntesis de nano-hojas de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ y por el método de inyección caliente

En condiciones similares a como se ha explicado el método de síntesis empleado en la Sección 3.7, se prepararon las dos soluciones precursoras para la síntesis de puntos cuánticos de perovskita (Figura 3.4). Se utilizaron las siguientes sales precursoras de plomo: PbCl_2 y PbBr_2 . Primeramente, se evaluó la influencia del ambiente inerte sobre la síntesis. Después se varió la relación de Cl/Br. Finalmente, se evaluó el tiempo de reacción. Además de los solventes previamente mencionados, se utilizó trioctilfosfina (TOP) para facilitar la dilución de PbCl_2 en ODE [77, 107, 170].

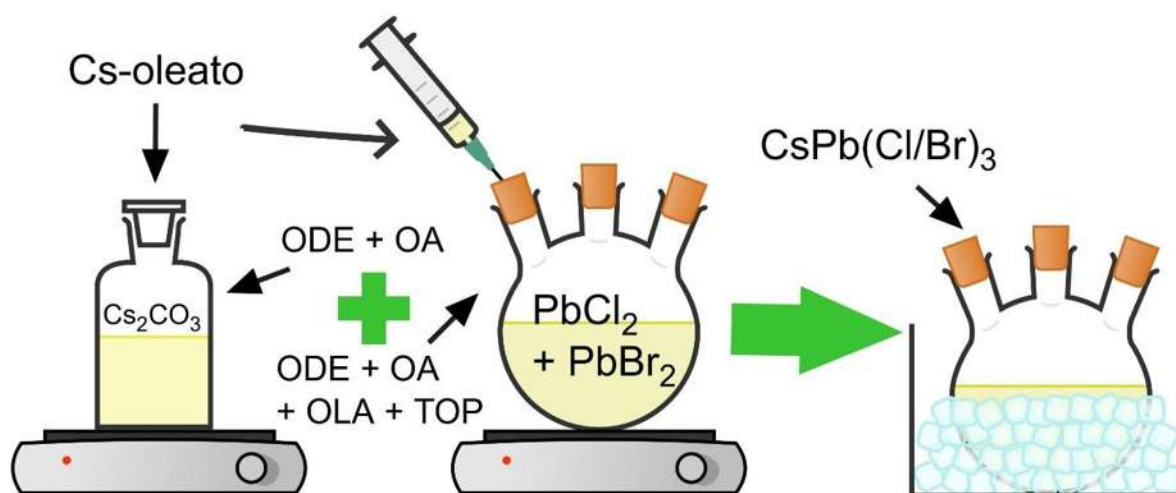


Figura 0.4. Síntesis de nano-hojas de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ por Inyección Coloidal en caliente.

3.8 Técnicas de caracterización empleadas

Para comprobar la naturaleza de los puntos cuánticos de perovskita y los nanomateriales de perovskita sintetizados, fue necesario realizar diversas técnicas espectroscópicas y



microscópicas que corroboren que efectivamente se obtuvieron puntos cuánticos. En este apartado, se explican las técnicas de caracterización utilizadas durante el presente proyecto.

3.8.1 Caracterización estructural y morfológica

Las técnicas de caracterización empleadas para conocer las propiedades estructurales y morfológicas del producto obtenido fueron las siguientes:

- **Difracción de rayos X (DRX):** Bruker, D8 Advance. Bruker, D2 Phaser. Fuente de radiación Cu K α , con una longitud de onda λ de 1.5406 Å en un rango de 10-80°. Esta técnica se utilizó con el objetivo de conocer si efectivamente presenta la estructura de perovskita, comprobar cuántas fases cristalinas existen, tamaño de cristalito y grado de cristalinidad, respectivamente.
- **Microscopia Electrónica de Barrido (MEB):** Microscopio de emisión de campo JEOL JSM-7600F, donde también se realizó análisis químico semicuantitativo por Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, por su sigla en inglés). Esta técnica se utilizó con el fin de visualizar las propiedades morfológicas y superficiales, realizar mediciones del tamaño y comprobar que existen los elementos presentes en los puntos cuánticos de perovskita.
- **Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)** (Bruker, Tensor 27 en un rango de 4000-400 cm⁻¹). Esta técnica se utilizó para verificar si el lavado empleado a las muestras es el más adecuado. Esto se debe a que las vibraciones moleculares características de ciertos grupos funcionales orgánicos están presentes, incluyendo los agentes ligantes y el solvente no polar utilizado para su re-dispersión.

3.8.2 Caracterización óptica

Estas técnicas de caracterización sirven para verificar las propiedades ópticas del producto obtenido. Es decir, la absorción y emisión, respectivamente. A continuación, se mencionan:

- **Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible (UV-vis):** Espectrofotómetro VE -5100UV, en un rango de 200-1000 nm. Con el objetivo de conocer a qué longitud de onda absorben los puntos cuánticos de perovskita.

- **Espectroscopia de Fluorescencia:** Acton Spectra Pro-2300 con monocromador 2150i. Stellarnet Sistema Espectrofluorímetro, F600-Y-VIS-NIR, en un rango de 450-800 nm. Con el fin de conocer la longitud de onda de emisión de los puntos cuánticos de perovskita.

3.9 Fabricación de celdas solares de nanoestructuras de perovskita

Con el propósito de probar la viabilidad de estos materiales para aplicaciones fotovoltaicas, se fabricaron dispositivos, probando spin-coating e inmersión como métodos de depósito. Independientemente del método de depósito, los sustratos se prepararon siguiendo el siguiente procedimiento.

3.9.1 Corte del vidrio FTO

De los vidrios con películas de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, Kaivo, 100 mm x 100 mm x 1.6 mm), se obtuvieron muestras de 2.5 cm, las cuales fueron montadas en una plantilla y cortadas con un cortador de vidrio lubricado con aceite. Las muestras fueron lavadas con agua y jabón con el objetivo de eliminar cualquier residuo que pueda comprometer la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos (Figura 3.5).

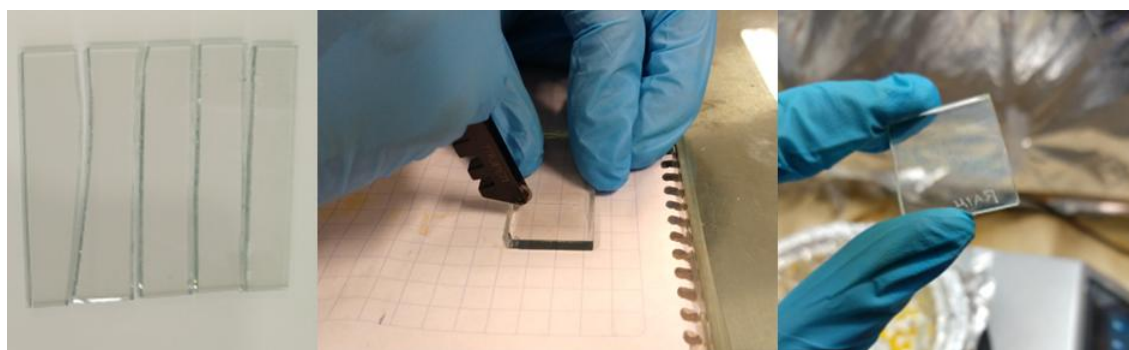


Figura 0.5. Corte de los sustratos de vidrio con película de **FTO** con dimensiones definidas.

3.9.2 Técnica de desbaste sobre los vidrios FTO

Este tratamiento se aplicó a los vidrios con el objetivo de reducir los cortos circuitos. Para llevar a cabo este proceso, es necesario remover una porción de la película de FTO mediante una reacción de desbastado con zinc metálico (Zn) y ácido clorhídrico (HCl).

Fueron tratados grupos de 4 muestras a la vez (Figura 3.6). Se enmascaró la superficie del vidrio al cual no se le desea remover la película transparente con cinta mágica (Scotch 3M). La superficie descubierta, aproximadamente 5 mm de alto, fue cubierta con zinc en polvo para posteriormente depositar por goteo una solución de HCl al 2 M. La reacción de óxido-reducción mostrada en la Ec 3.1 fue inmediata, removiendo así el óxido de estaño.

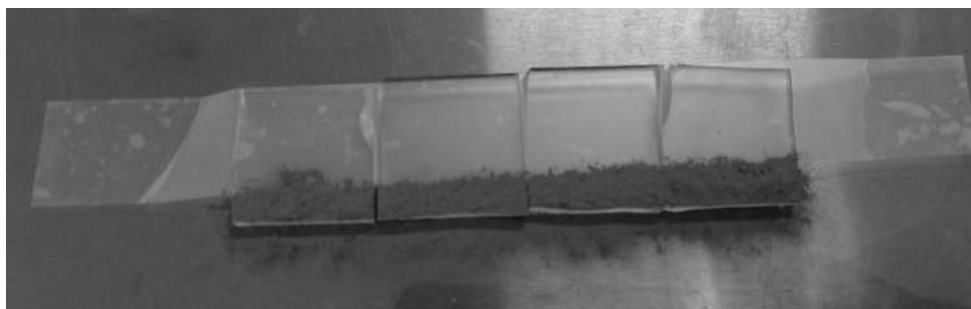
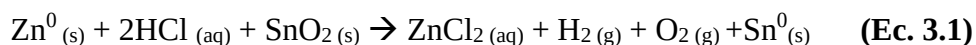


Figura 0.6. Técnica de desbaste (etching) de los vidrios de FTO, utilizando Zn puro y HCl en solución

3.9.3 Lavado de las muestras resultantes

Rápidamente, se lavaron las muestras para quitar los residuos de la técnica de desbastado (Figura 3.7). De esta manera, se tuvieron que realizar varios procesos de lavado, tomando en cuenta que se debió tener mucho cuidado para evitar dañar la película de FTO.



Figura 0.7. Proceso de lavado de los vidrios de FTO, empleando un baño en ultrasonido.



El primer proceso comprendió una mezcla de agua y jabón de uso común. Posteriormente, con agua desionizada y jabón. El tercer proceso comprendió de etanol absoluto. Finalmente, en el cuarto proceso se lavó con una solución 1:1 de etanol y acetona en baño ultrasónico por 15 minutos.

3.9.4 Celdas solares de CsPbBr_3 por spin-coating

Se prepararon un total de 46 muestras de los sustratos preparados correspondientes a muestras de puntos cuánticos de CsPbBr_3 sintetizados a diferentes temperaturas de reacción: 130, 155 y 180 °C.

3.9.4.1 Deposición de la capa compacta de TiO_2 por spray-pirolisis

Una vez lavados los vidrios, se secaron con aire comprimido y se funcionalizaron mediante exposición a luz UV por 10 minutos.

Una vez terminado dicho tiempo, fueron colocadas en la parrilla de calentamiento, donde se fue aumentando la temperatura gradualmente hasta llegar a 500°C. En este punto, se esperó 15 minutos, previo al rocío con la solución precursora de TiO_2 . A la par, se preparó dicha solución, utilizando 0.5 mL de di-isopropóxido de titanio en bis-acetilacetato en 19.5 mL de etanol absoluto hasta obtener una solución al 0.05 M.

Se colocó la solución precursora en un aspersor para cromatografía de 20 mL para ser rociado con un sistema conectado a un compresor de aire, a una presión de 5 psi en reposo, bajando a 3 psi durante el rocío. El rocío se realizó a intervalos de 4 segundos con descansos de 30 segundos por ciclo. Se realizaron entre 30 a 40 ciclos, dependiendo principalmente de varios factores como la presión, el volumen del contenedor y precisión de los disparos.

Una vez terminado el último ciclo, se dejó reposar por 15 minutos a 500°C. Posteriormente, se apagó la parrilla y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Las muestras fueron almacenadas en cajas de Petri para su posterior uso. Este proceso fue repetido hasta obtener la capa compacta de TiO_2 para las muestras disponibles (Figura 3.8).



Figura 0.8. Deposición de la capa compacta de TiO_2 por spray pirolisis para su posterior calcinación a 500°C .

3.9.4.2 Deposición de la capa mesoporosa de TiO_2 por spin-coating

Debido a la disponibilidad de los puntos cuánticos de perovskita generados, se depositaron en algunos vidrios capa mesoporosa de TiO_2 . Por consiguiente, se preparó una solución de la pasta de TiO_2 18 NR-T en etanol absoluto, en una relación en peso de 1:5 (TiO_2 :etanol). Dicha solución se mantuvo en constante agitación hasta su utilización. Para los depósitos por el método de spin-coating, se utilizó un Spin-coater Modelo VTC-100B.



Figura 0.9. Deposición de la pasta de TiO_2 18NR-T por spin-coating y tratamiento térmico de las muestras con el depósito de TiO_2 .

De esta manera, se prepararon 12 vidrios para depositar esta solución de TiO_2 por la técnica de spin-coating a 2000 rpm por 10 s. Posteriormente, las muestras fueron calcinadas en la mufla, mediante el siguiente programa: de 25 a 370°C a una velocidad de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ por 10 minutos. Se subió la temperatura a 500°C a una velocidad de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y se mantuvo a esta temperatura por 30 minutos. Finalizada la calcinación, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente por al menos 5 horas (Figura 3.9).

3.9.4.3 Deposición de puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 mediante spin-coating

Para el desarrollo de dispositivos se utilizaron seis muestras de puntos cuánticos de CsPbBr_3 a tres temperaturas de reacción (130, 155 y 180°C), las cuales fueron concentradas a 50 mg/mL siguiendo los procedimientos descritos en la literatura para este tipo de materiales [176].



Figura 0.10. Depósito de los puntos cuánticos de CsPbBr_3 por spin-coating

Los sustratos con las películas de TiO_2 fueron sometidos a un tratamiento en luz UV por 10 minutos. Posteriormente 50 μL de puntos cuánticos por muestra fueron depositados por spin-casting mediante la siguiente programación: 1 s a 1000 rpm, 20 s a 1000 rpm, 1 s a 2000 rpm y 85 s a 2000 rpm. Pasando 1 s de la aceleración a 2000 rpm, se depositó por spin-casting 300 μL de acetato de etilo anhidro, que funciona como antisolvente ayudando a la cristalización de la estructura de perovskita. Terminado el ciclo, fueron tratadas en UV por 2 minutos para repetir el proceso y depositar otra capa de puntos cuánticos. Se realizaron pruebas con 5, 10 y 15 capas por muestra haciendo 3 repeticiones por tipo de depósito. La



Figura 3.10 ilustra la posición del vidrio en el *spin-coater* durante la deposición de los puntos cuánticos de CsPbBr_3 .

3.9.4.4 Deposición del material selectivo a huecos mediante spin-coating

Después de 10 minutos del proceso anterior, la capa del material selectivo a huecos fue depositada. Para esto, fue necesario preparar una solución de spiro-OMeTAD con los siguientes componentes [177]: 72.2 g de spiro-OMeTAD, 1 mL de clorobenceno anhidro y como aditivos: 10 μL de solución stock de sal orgánica de litio, la cual fue preparada con una concentración de $520 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de bis(trifluorometan)sulfoimida de litio (Li-TFSI) en acetonitrilo y 20 μL de 4-tertbutilpiridina. Es necesario que la solución esté recién preparada para evitar tener complicaciones en el depósito. La solución fue depositada sobre las películas de puntos cuánticos de perovskita de haluros por spin-casting a 4,000 rpm durante 30 s. Finalmente, se almacenaron en oscuridad. Una vez depositado, se almacenaron en un lugar seco y en condiciones de oscuridad.

3.9.4.5 Preparación del contraelectrodo

A las muestras preparadas se les colocó una máscara con la forma de los pixeles para el análisis de las muestras y se les depositó pintura de plata o grafito.

3.9.5 Celdas solares de CsPbBr_3 depositados por inmersión

Con el propósito de incrementar la cantidad de puntos cuánticos depositados, se probaron los puntos cuánticos de CsPbBr_3 a tres temperaturas de reacción (130, 155 y 180 $^{\circ}\text{C}$) depositados por el método de inmersión. Preparando los sustratos hasta la capa compacta de TiO_2 como se describió en la Sección 3.9.1 a 3.9.3. Las capas subsecuentes se depositaron como se describe a continuación.

3.9.5.1 Deposición de la capa mesoporosa de TiO_2 por doctor blade

Se preparó una solución de la pasta de TiO_2 18 NR-T en etanol absoluto, en una relación en peso de 1:5 (TiO_2 :etanol). La solución se depositó por la técnica doctor-blade usando cinta Kapton como espaciador. Posteriormente, las muestras fueron calcinadas en la mufla,

mediante el siguiente programa: de 25 a 370°C a una velocidad de 5°C·min⁻¹ por 10 minutos. Se subió paulatinamente la temperatura a 500°C por 30 minutos.

3.9.5.2 Sensibilización de los foto-electrodos con puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr₃

Los sustratos con las capas de TiO₂ fueron tratados con luz UV por 10 minutos y sumergidos en soluciones de puntos cuánticos previamente preparadas (0.7 mg·mL⁻¹, [176]), donde se mantuvieron durante 24 horas (Figura 3.13). El material selectivo a huecos se depositó por spin-casting siguiendo el protocolo descrito en la Sección 3.9.4.4.

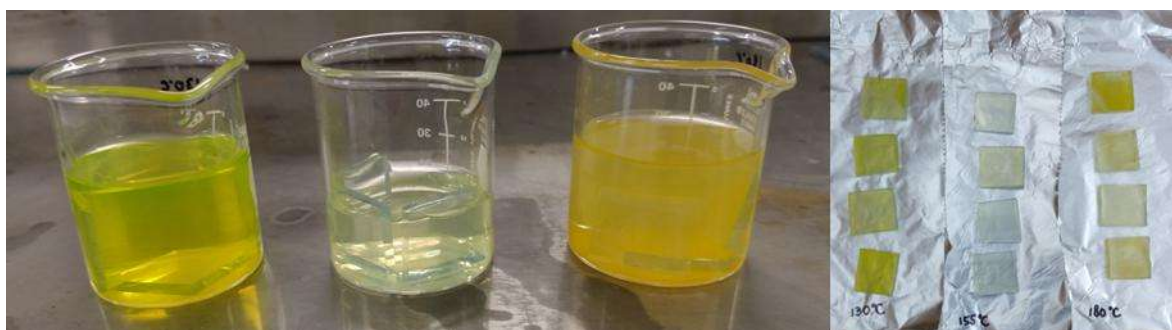


Figura 0.11. Sensibilización de celdas solares con puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr₃

3.9.5.3 Preparación del contraelectrodo

Para el contraelectrodo metálico, se depositó aluminio por evaporación química, obteniendo una película con un grosor aproximado de 56.5 nm (Figura 3.14) [176].



Figura 0.12. Evaporadora utilizada para el depósito del contraelectrodo de aluminio.

Los dispositivos resultantes presentan una arquitectura como la mostrada en la Figura 3.12.

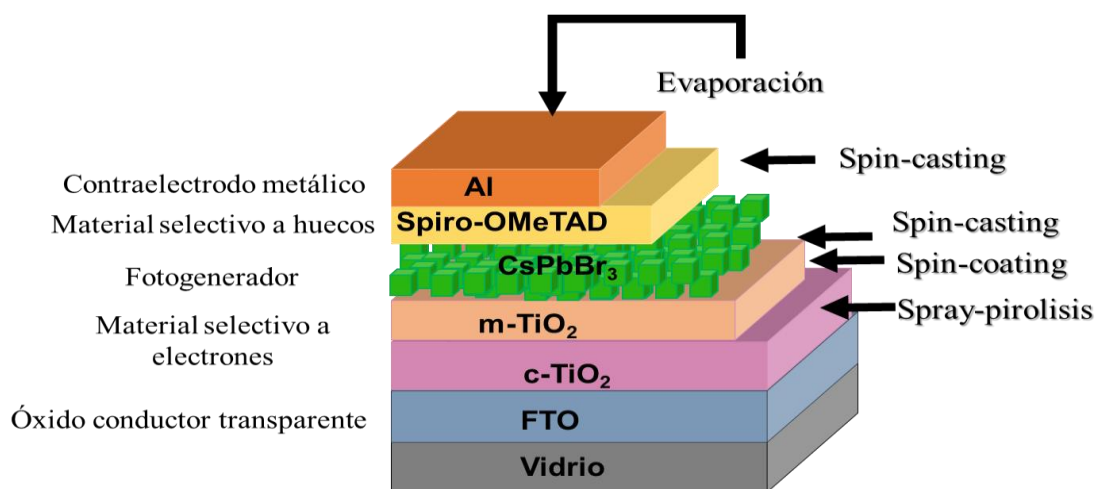


Figura 0.13. Arquitectura de las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 .

3.9.6 Depósito de películas de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$

Para la aplicación de los puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$, se prepararon películas de puntos cuánticos con la arquitectura: FTO/ SnO_2 /PQDs, siguiendo protocolos similares descritos en las secciones anteriores a los cuales se les hicieron los cambios descritos a continuación:

- (i) Se mejoró el tratamiento del vidrio FTO por la técnica de desbaste, lavando inmediatamente para evitar daños en la película de FTO
- (ii) La concentración de la solución coloidal de puntos cuánticos se incrementó a 100 mg/mL
- (iii) Se cambió el material selectivo a electrones, reemplazando el TiO_2 por SnO_2
- (iv) Se utilizó acetato de metilo en lugar de acetato de etilo como antisolvente en la deposición de puntos cuánticos

La Figura 3.15 presenta la arquitectura de los fotoelectrodos para su caracterización óptica, estructural y morfológica.

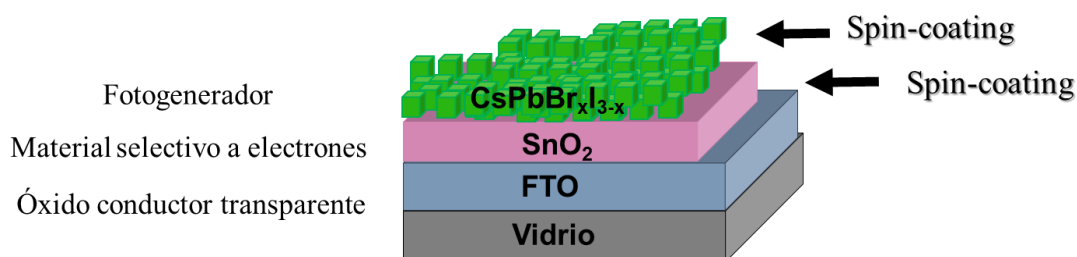


Figura 0.14. Arquitectura de las celdas solares de nanomateriales de perovskita.

3.9.6.1 Síntesis de SnO_2 como material selectivo a electrones

Se preparó una solución de SnO_2 mezclando cloruro de estaño di-hidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y tiourea en agua destilada y dejando en agitación durante 15 días. Se depositaron 110 μL de esta solución al 2.6% V/V por spin-coating a 3000 rpm por 40 s, sobre FTO previamente desbastado, lavado y funcionalizado como se ha descrito en las secciones anteriores. A las películas resultantes se les removió con un cotonete húmedo una franja de 5 mm para después calentar en una placa a 150 °C por 30 min para cristalizar el SnO_2 .

3.9.6.2 Depósito de puntos cuánticos de perovskita por el método de spin-coating

Para el depósito de los puntos cuánticos de perovskita, se prepararon soluciones coloidales de CsPbBr_3 , CsPbIBr_2 , $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$, CsPbI_2Br y CsPbI_3 a 100 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. De forma similar para los otros materiales, se funcionalizó el FTO con luz UV por 10 minutos. Se depositó los puntos cuánticos por spin-casting con las siguientes condiciones: 1 s a 1000 rpm, 20 s a 1000 rpm, 1 s a 2000 rpm y 85 s a 2000 rpm. Pasando 1 s de la aceleración a 2000 rpm, se depositó por spin-casting 300 μL de acetato de metilo como antisolvente. Se repitió este proceso 3 veces para garantizar suficiente cantidad de material depositado.

3.9.7 Caracterización de los dispositivos y películas

A las películas resultantes de las síntesis previamente descritas (Sección 3.9.1 al 3.9.6) se les realizó una caracterización morfológica, estructural y óptica para determinar si tenían características compatibles para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos. En el caso de los dispositivos que ensamblaron como celda completa se les realizó una caracterización fotovoltaica para evaluar su desempeño como celdas solares



3.9.7.1 Caracterización morfológica

Los dispositivos fueron caracterizados por MEB, con un Microscopio de emisión de campo marca JEOL, modelo JSM-7600F, haciendo análisis tanto de la sección superficial de las muestras para evaluar tamaño de grano y homogeneidad de película, como de cortes transversales para identificar los grosores de las capas depositadas. Adicionalmente, se realizó EDS para comprobar la distribución de los elementos en las películas depositadas.

3.9.7.2 Caracterización estructural

Las muestras fueron caracterizadas por DRX, con un difractómetro marca Bruker, modelo D2 Phaser que tiene una fuente de radiación de Cu K α , con una longitud de onda (λ) de 1.5406 Å en un rango de ángulos de barrido de 10 a 80°. Esta técnica se utilizó con el objetivo de conocer si efectivamente las muestras presentan la estructura de perovskita, determinar las fases cristalinas existen, tamaño de cristalito y grado de cristalinidad, respectivamente.

3.9.7.3 Caracterización óptica

Los dispositivos fueron caracterizados por Espectroscopia de UV-vis, con un espectrómetro marca Ocean Optics, modelo Red Tide USB650, equipado con una esfera integradora marca MikroPack, modelo ISP-30-6-R de 30 mm, en un rango de 200 a 1000 nm. Esta técnica se utilizó para determinar en qué longitud de onda absorben las películas depositadas.

3.9.7.4 Caracterización fotovoltaica

Para aquellas que se decidió terminar de fabricar las celdas solares (Sección 3.9.4 y 3.9.5), se realizó la caracterización fotovoltaica iluminando las muestras con un simulador solar marca Oriel Instruments, modelo VeraSol, calibrado a 1000 W/m² (Figura 3.11), haciendo barridos de voltaje de 1 a 0 V, a 100 mV/s usando un potenciómetro marca Gamry modelo Reference 600. Con el fin de obtener mediciones de corriente-voltaje, lo que permite construir curvas J-V para obtener parámetros fotovoltaicos relevantes como J_{sc}, V_{oc}, FF y PCE.

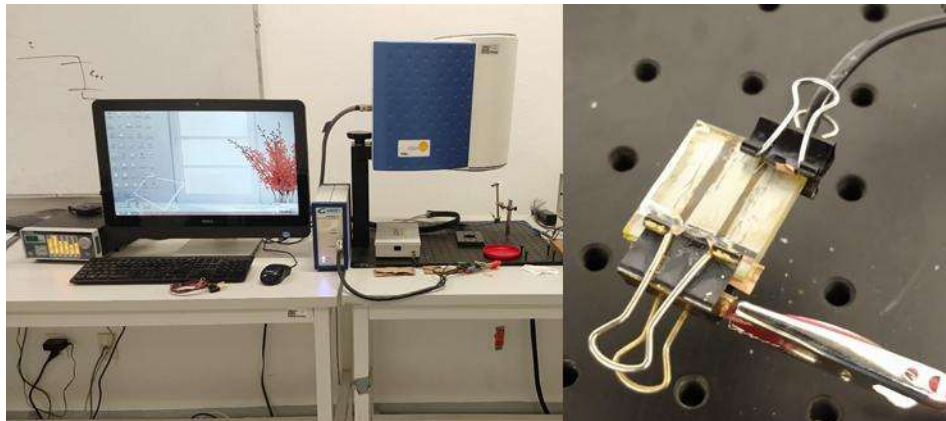


Figura 0.15. Simulador solar Oriel Instruments, marca VeraSol, empleado para el presente estudio



CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo, se presentan y discuten los resultados obtenidos del presente proyecto, a partir del desarrollo experimental presentado en el capítulo anterior. Los resultados relacionan propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de los puntos cuánticos y nanomateriales de perovskita de haluros metálicos. También relacionan propiedades morfológicas, estructurales y fotovoltaicas de los dispositivos fabricados. Los resultados son descritos en el siguiente orden, de acuerdo con la composición química de los nanomateriales sintetizados, como se abordó en el capítulo anterior.

4.1 Puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3

4.1.1 Evaluación del efecto de temperatura de reacción

Las soluciones finales obtenidas después de la reacción a diferentes temperaturas se separaron por centrifugado en dos fases: precipitado (PP) y sobrenadante, donde al sobrenadante se le aplicó un segundo lavado y se separó en precipitado del sobrenadante (PS) y sobrenadante del sobrenadante (SS) correspondientes a los frascos de izquierda a derecha en cada inciso de las Figuras 4.1 y 4.2. Independientemente del tratamiento de temperatura, se observó que todos los frascos del precipitado mostraron gran turbidez, indicando la presencia de partículas de gran tamaño en tanto que los frascos de PS y SS mostraban una solución cristalina. En el caso de la muestra preparada a 130 °C, se observó que el PS presentaba una tenue fluorescencia en color verde bajo iluminación natural, sugiriendo la presencia de los puntos cuánticos con una alta eficiencia cuántica. En el caso de la muestra preparada a 155 °C, se observó que el precipitado bajo luz natural presentaba fluorescencia más intensa que la de la muestra a 130 °C, mientras que sus lavados fueron completamente transparentes, sugiriendo que para esta muestra los puntos cuánticos se quedaron en el precipitado. En el caso de la muestra a 180 °C, no se presentó emisión bajo luz natural y la emisión con luz ultravioleta indicó que los puntos cuánticos se encontraron presentes en el precipitado.

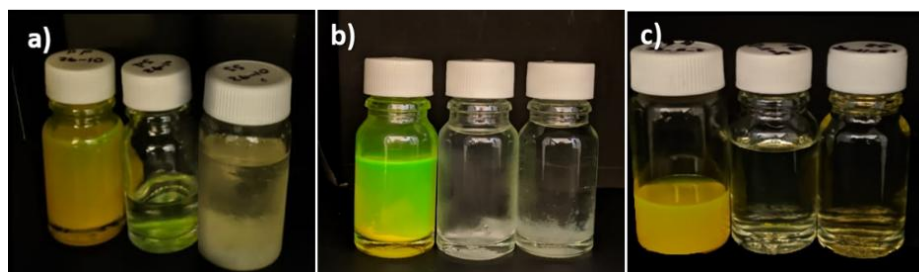


Figura 0.1. Puntos cuánticos de CsPbBr_3 (En orden de aparición: precipitado del precipitado, precipitado del sobrenadante y sobrenadante del sobrenadante) no irradiados con una fuente de luz ultravioleta, sintetizados a diferentes temperaturas de reacción: a) 130°C , b) 155°C y c) 180°C .

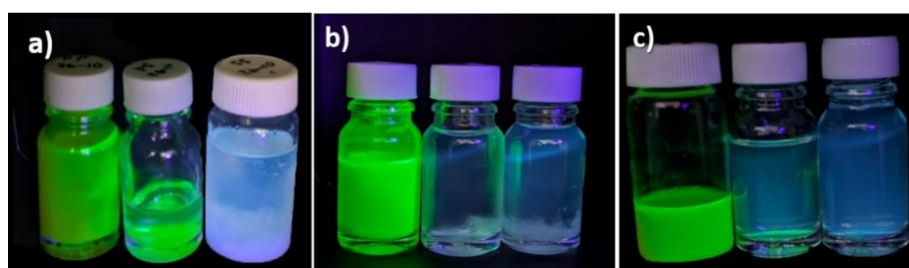


Figura 0.2. Puntos cuánticos de CsPbBr_3 (precipitado y sobrenadante) irradiados con una fuente de luz ultravioleta ($\lambda_{\text{excitación}} = 395\text{-}400\text{ nm}$), sintetizados a diferentes temperaturas de reacción: a) 130°C , b) 155°C y c) 180°C .

Al iluminar con luz UV (Figura 4.3), se observó que todos los frascos del precipitado presentaron una fuerte emisión en el color verde, corroborando la presencia de puntos cuánticos en los frascos, donde en algunos casos no se requirió de una fuente de radiación tan energética () para poder presentar esta propiedad [19, 29, 52, 59, 79, 80, 91, 101, 103, 135, 138, 178]. Mientras que los frascos de los lavados presentaron una emisión en azul, excepto la muestra de 130°C , indicando que algunos puntos cuánticos pasaron el primer proceso de lavado, posiblemente por un menor tamaño de partícula. Dada esta evidencia, se decidió trabajar con los precipitados [83, 84].

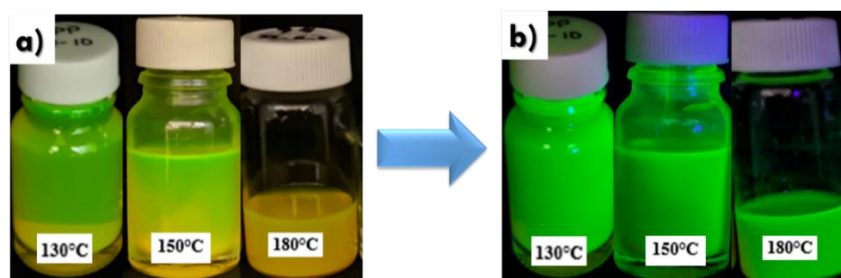


Figura 0.3. Puntos cuánticos de CsPbBr_3 sintetizados a diferentes temperaturas de reacción: 130°C , 155°C y 180°C : a) no irradiados e b) irradiados con luz ultravioleta ($\lambda_{\text{excitación}} = 395\text{-}400\text{ nm}$).

La Figura 4.4 muestra micrografías correspondientes a la temperatura de reacción de 130°C, 155°C y 180°C. De esta técnica, se obtuvieron resultados favorables que permitieron corroborar una síntesis exitosa de puntos cuánticos de perovskita homogéneos y con una morfología muy definida.

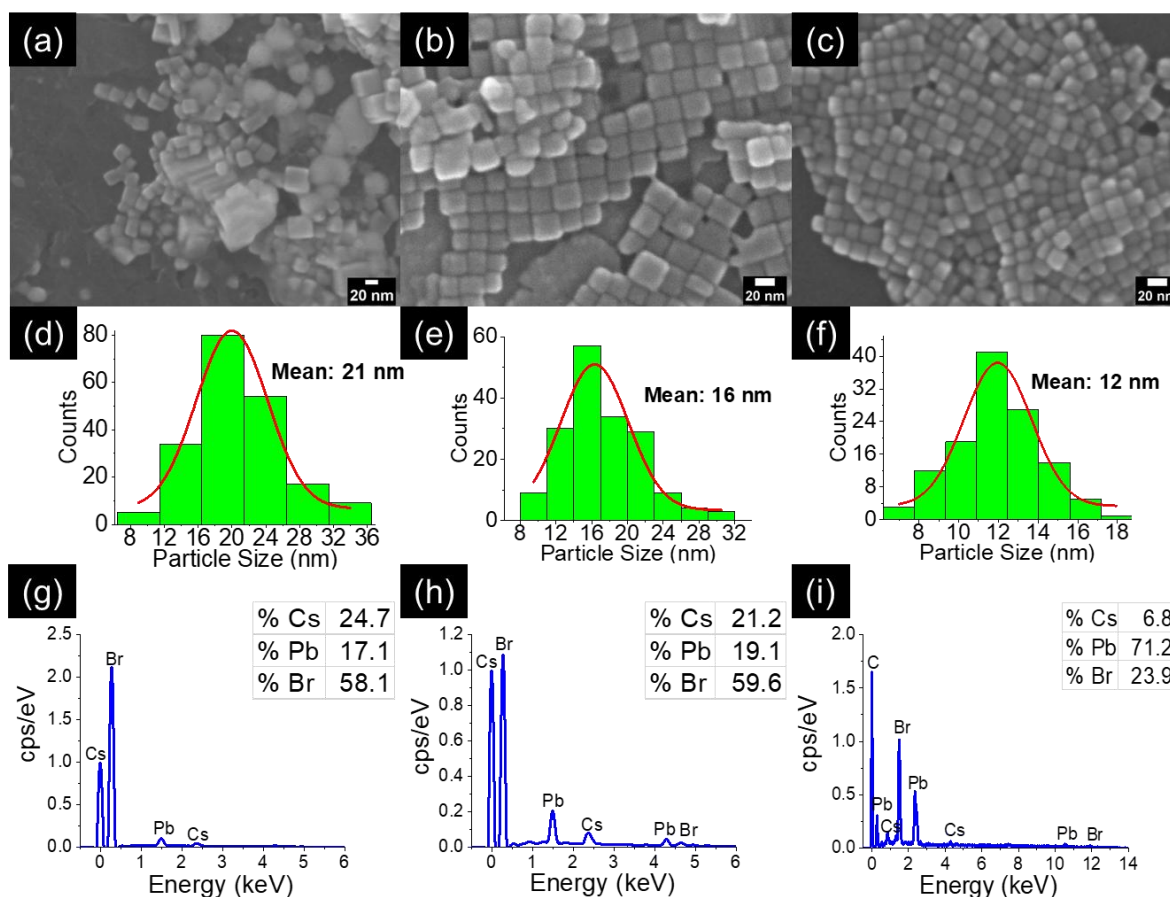


Figura 0.4. Micrografías MEB mostrando los puntos cuánticos de CsPbBr₃ sintetizados a distintas temperaturas de reacción: 130 °C (a,d,g), 155 °C (b, e, h) y 180 °C (c,f,i). Mostrando la distribución de tamaño (d-f) y la Espectroscopia EDS (g-i), reportando el porcentaje atómico de cada elemento detectado [83].

La morfología predominante para todas las temperaturas de síntesis fue nanocubos. No obstante, se apreciaron rodillos y esferas. La distribución de tamaño de las tres temperaturas de reacción indica que se obtienen partículas más pequeñas conforme se aumenta la temperatura (21 ± 20.63 , 16 ± 16.08 y 12 ± 14.04 nm para 130 155 y 180 °C, respectivamente), observándose también una reducción en la dispersión de tamaños con la temperatura [54, 90, 92].



A las muestras también se les realizó análisis químico semicuantitativo mediante la técnica EDS (Figura 4.4, incisos g-h), donde se detectó Cs, Pb y Br que concuerdan con lo esperado para las muestras analizadas. Al analizar la proporción en la que se encuentran estos elementos se encontró que era aproximadamente 1:1:3 (Cs:Pb:Br) para las muestras de 130 y 155 °C, que es coherente con la estequiometría de la estructura de perovskita. Sin embargo, para la muestra de 180 °C, la proporción fue 1:10.5:3.5, indicando un fuerte exceso de plomo en la muestra.

En el análisis de DRX presentado en la Figura 4.5 se encontró que los picos cristalográficos varían significativamente con la temperatura de síntesis, indicando distintas fases cristalinas, lo que influyó en la morfología presentada anteriormente.

Para 130°C (Figura 4.5, inciso c), el difractograma fue consistente con una mezcla entre fase cubica de CsPbBr_3 (PDF 00-054-0752), ortorrómbica (PDF 00-054-0750) y romboédrica (PDF 04-015-9683), donde las últimas dos fases cristalinas corresponden a perovskita doble de Cs_4PbBr_6 . Esta mezcla de fases es interesante para estudiar su efecto en la aplicación fotovoltaica. Para la fase cúbica se destacaron picos característicos en los siguientes valores de 2θ : 15.185°, 21.552°, 26.482°, 30.645°, 34.372°, 37.768°, 43.894°, 46.687°, 49.383°, 54.512°, 59.254°, 63.814°, 66.007°, 68.175°, 72.436°; los cuales se indexan con los planos cristalográficos (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300), (310), (222), (321), (400), (410), (411), (420). Para la fase ortorrómbica los picos característicos: 22.584°, 25.547°, 27.752°, 28.814°, 29.180°, 30.474°, 39.223°, 40.972°, 42.570°, 45.961°, 58.353°, los cuales coinciden con los planos (101), (211), (610), (230), (121), (330), (340), (440), (721), (901), (360). Finalmente, para la fase romboédrica: 12.640°, 12.893°, 20.411°, 22.427°, 25.437°, 28.616°, 28.964°, 33.241°, 33.665°, 37.646°, 39.366°, 48.26°, 50.904°, 51.478°, 56.009°, 58.339°, 60.911°, 69.899°, 70.244°, los cuales coinciden con los planos (012), (110), (211), (300), (024), (214), (312), (321), (116), (315), (330), (425), (336), (612), (621), (354), (713), (51 10), (725).

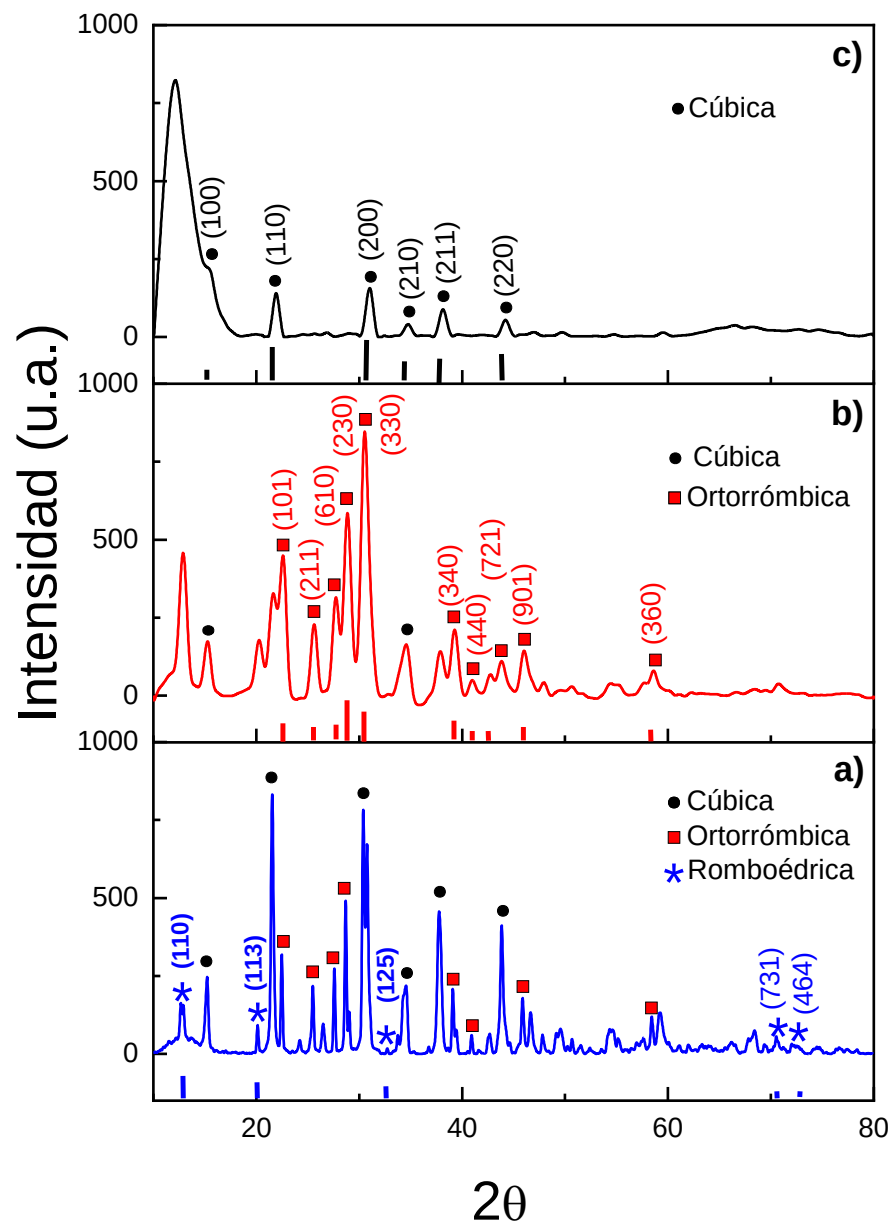


Figura 0.5. Patrones de DRX de puntos cuánticos de CsPbBr_3 a diferentes temperaturas de reacción: a) 130 °C, b) 155 °C, c) 180 °C.

Para 155 °C (Figura 4.5, inciso b), el difractograma coincidió con la fase cúbica (PDF 00-054-0752) y ortorrómbica (PDF 00-054-0750), al igual que los puntos cuánticos sintetizados



a 130°C. Esta mezcla de fases es consistente con lo mencionado en la literatura [53, 54, 179-181]. Indicando que con el aumento de temperatura se elimina la fase romboédrica.

Para 180°C (Figura 4.5, inciso a), el difractograma fue consistente con la fase cubica (PDF 00-054-0752) y monoclinica (PDF 00-054-0751). Indicando que a esta temperatura la fase ortorrómbica se convierte en cúbica o monoclinica. Además, la presencia de esta última fase sugiere que la temperatura de inyección fue demasiado alta para garantizar la formación de perovskita.

En el análisis de FTIR, se comprobó la presencia de grupos funcionales relacionados a compuestos orgánicos presentes en las soluciones coloidales de puntos cuánticos. Los espectros de IR son muy útiles para la caracterización, ya que en este caso permite ver los grupos funcionales de los precursores y surfactantes, permitiendo así determinar el grado de pureza de las muestras, donde se esperan bandas con una intensidad menor en las muestras que fueron lavadas. Además, es posible ver señales propias de metales y haluros. Por consiguiente, esta técnica es bastante útil para poder vislumbrar los fenómenos que ocurren en la superficie de estos nanomateriales.

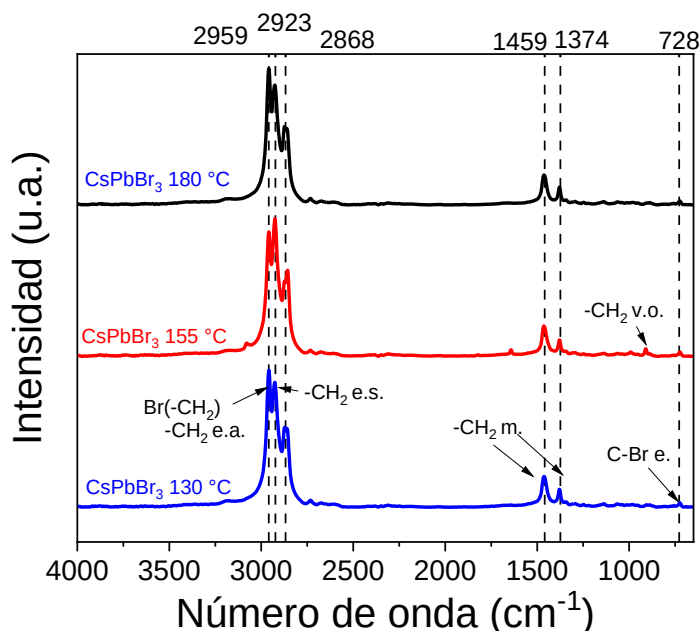


Figura 0.6. Espectros de IR de los puntos cuánticos de CsPbBr₃ sintetizados a distintas temperaturas de reacción: 130 °C, 155 °C y 180 °C.



Por la naturaleza de las muestras, se utilizó la técnica de reflexión total atenuada (ATR), ya que las muestras se encuentran dispersas en hexano y es complicado preparar la muestra en estado sólido. La Figura 4.6 muestra los espectros de IR correspondientes a las muestras de CsPbBr_3 a las tres temperaturas de reacción: 130, 155 y 180 °C. En esta comparación se aprecian bandas a 728, 1374, 1459, 2868, 2923 y 2959 cm^{-1} . La banda a 728 cm^{-1} es indicativa de enlaces C-Br. Las bandas correspondientes a 1374 y 1459 cm^{-1} pertenecen a la zona de la huella dactilar y son bandas bastante comunes en alcanos, ya que presentan la flexión y tijereo (respectivamente) de enlaces C-H principalmente $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$. Las bandas de 2868, 2923 y 2929 cm^{-1} pertenecen al estrechamiento simétrico y asimétrico de los enlaces C-H pertenecientes a alcanos. Todo lo anterior parece indicar que estas bandas corresponden precisamente al hexano y en parte a la naturaleza misma de los puntos cuánticos de perovskita. Los espectros correspondientes fueron casi iguales para las tres muestras medidas, indicando reproducibilidad para la síntesis de las muestras. Estos espectros fueron corroborados por estudios previos [54, 182].

La técnica de absorción UV-vis nos proporciona información de la presencia del material de interés y de la distribución de tamaños de partículas sintetizadas. Por ejemplo, si la banda de absorción es intensa y relativamente estrecha sugiere un tamaño unimodal y si las bandas son anchas, la distribución de tamaño de la nanopartícula varía mucho.

La Figura 4.7 presenta los espectros de absorción UV-vis de los puntos cuánticos CsPbBr_3 sintetizados a diferentes temperaturas de reacción (130, 155 y 180 °C). Estos espectros tienen corregida la línea base y fueron normalizados. Los espectros muestran un pico de absorción centrado en 516 nm, 503 nm y 498 nm respectivamente, surgiendo un tamaño de partícula menor conforme se incrementa la temperatura, coincidiendo con las observaciones de MEB. Siendo consistente con las absorciones reportadas para puntos cuánticos de CsPbBr_3 , nanopartículas de CsPbBr_3 o una combinación de ambas (490-500 nm) [59, 167].

Por último, se determinó la banda prohibida de ambas muestras mediante gráficas de Tauc, con los datos obtenidos de los espectros de absorción, considerando que los puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 son semiconductores indirectos. De esta manera se

determinaron las bandas prohibidas de las muestras sintetizadas a 130, 155 y 180 °C en: 2.32 ± 0.08 , 2.35 ± 0.08 y 2.34 ± 0.07 eV, respectivamente (Figura 4.8), sugiriendo de nuevo una reducción en el tamaño de partícula con el aumento de temperatura.

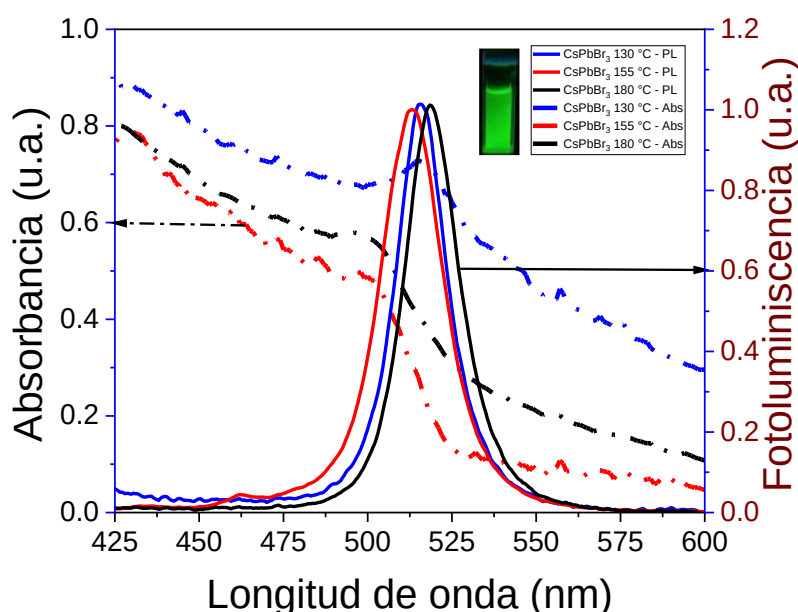


Figura 0.7. Espectros de absorción UV-vis y de emisión de los puntos cuánticos de CsPbBr₃ a diferentes temperaturas: a) 130°C, b) 155°C y c) 180°C ($\lambda_{\text{excitación}} = 390$ nm).

La Figura 4.7 presenta que la emisión para 130°C fue de 516 nm, 155°C de 513 nm y, 180°C de 518 nm. Como puede apreciarse en los tres espectros, la diferencia no es significativa, ya que implica una diferencia de banda prohibida de 0.02 eV. Ahora bien, hay que recordar que la emisión se encuentra estrechamente ligada a dos factores: tamaño de partícula y composición química. Conociendo que las tres muestras presentaron la misma composición química, donde se varía la temperatura de reacción; la razón por la que se apreció una diferencia fue por el tamaño de partícula. La emisión de la de 130°C y 180 °C varía hacia longitudes de onda más grandes, mientras que la de 155 °C hacia longitudes de onda más cortas. Esto quiere decir que los tamaños de partícula, para el caso de 130°C y 180 °C, son ligeramente más grandes; así como en 155°C, los tamaños son más pequeños. Esta variación inusual sugiere que existe distribución de tamaños en las muestras, lo cual sugiere un mayor cuidado en el lavado de las muestras. También se destaca que se realizaron las mediciones

de FWHM y el área bajo la curva (Tabla 4.1); dichos resultados indican que los picos son estrechos. Se reporta que el FWHM está relacionado a la pureza de color en un rango de 12 a 42 nm [59, 63].

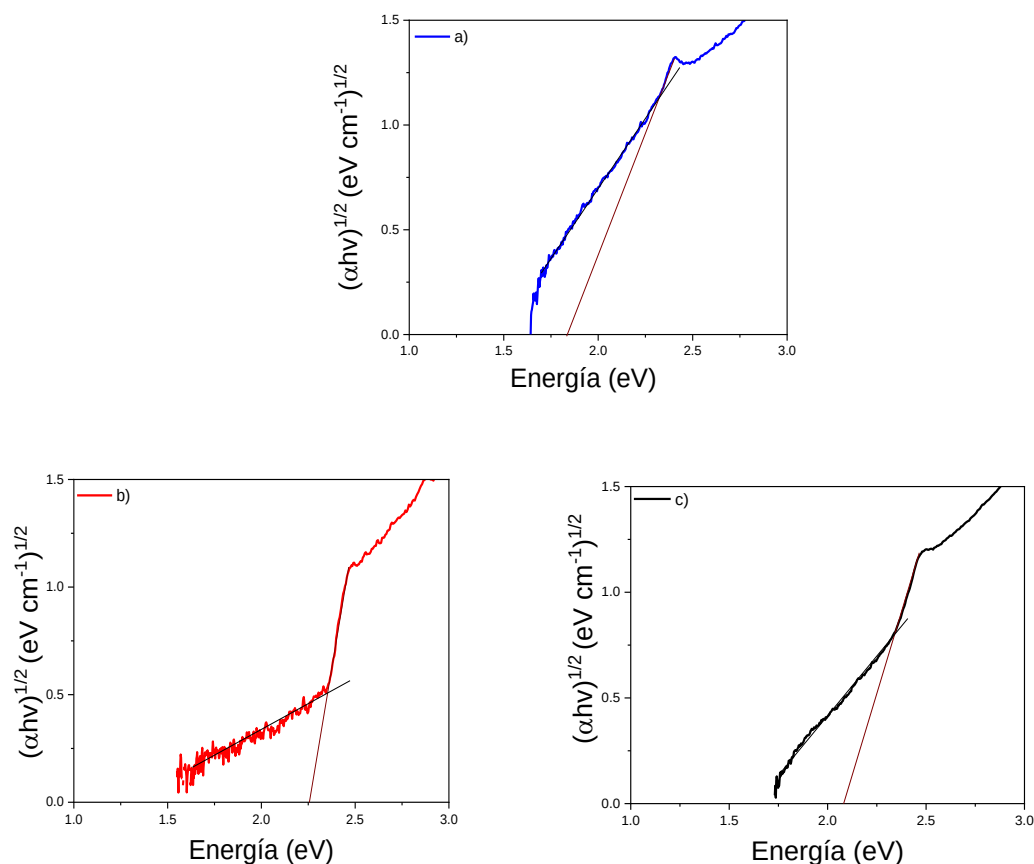


Figura 0.8. Gráficos de Tauc para puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 a diferentes temperaturas de síntesis: a) 130, b) 155 y c) 180 °C.

Tabla 0.1. Parámetros obtenidos de los espectros de emisión de los puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3

Muestra	λ (nm)	FWHM	Área bajo la curva
CsPbBr_3 (130 °C)	516	17.74	21.61
CsPbBr_3 (155 °C)	513	21.35	24.10
CsPbBr_3 (180 °C)	518	19.03	22.79

4.1.2 Evaluación del efecto de la atmósfera de reacción

Otro de los objetivos principales del presente proyecto fue evaluar la síntesis de puntos cuánticos de perovskita en condiciones no controladas, debido a que la razón principal para la elección de este material es por su potencial aplicación en dispositivos fotovoltaicos. El

método de síntesis empleado continuó siendo por Inyección Coloidal en Caliente, debido a las ventajas que dicho método ofrece en comparación otros. Ahora bien, las condiciones de los experimentos se mantuvieron constante, a excepción por la atmósfera. En este caso, se realizó en condiciones ambientales.

Si bien, a primera vista esta condición puede ser perjudicial para la estabilidad de los puntos cuánticos de perovskita, la cual ha sido discutida con anterioridad. Estas condiciones fueron favorables para la obtención de los puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 , los cuales se caracterizan por su estabilidad. La Figura 4.9 comprueba la estabilidad de los puntos cuánticos a lo largo de 20 días.

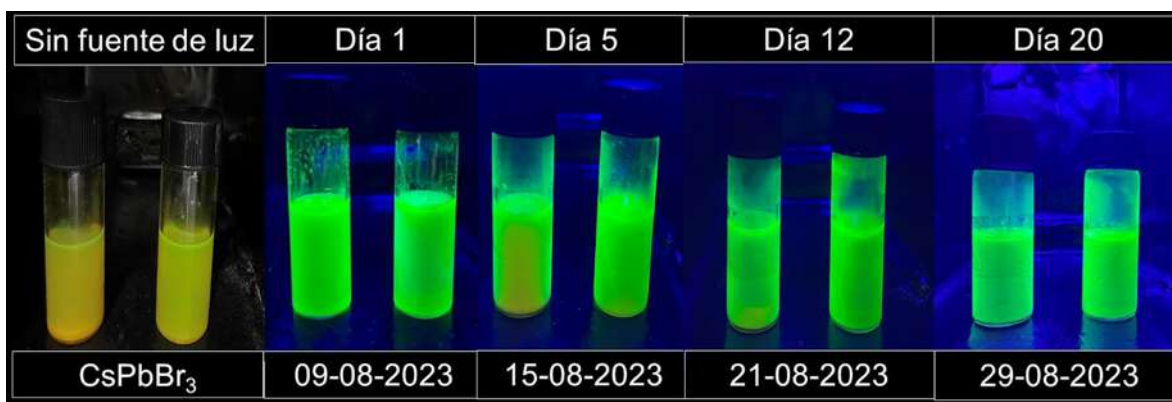


Figura 0.9. Puntos cuánticos de CsPbBr_3 sintetizados por el método de Inyección Coloidal en Caliente sin atmósfera inerte a lo largo del tiempo [183]

A lo largo del siguiente apartado, se presenta la caracterización realizada a los presentes puntos cuánticos. Cabe destacar que las potenciales aplicaciones para estas muestras principalmente son como marcadores biológicos [183].

A través del análisis por MEB, se observó las propiedades superficiales, entre ellas, la morfología de los puntos cuánticos de CsPbBr_3 . La Figura 4.10 (inciso a) muestra una micrografía MEB representativa de los puntos cuánticos CsPbBr_3 sintetizados, donde se puede apreciar que existen una distribución homogénea, así como la morfología esférica. Cabe destacar que la morfología pudo haberse debido al efecto de la atmósfera en la reacción de inyección. El tamaño promedio de partícula es de 12 nm (Figura 4.10, inciso b). Por tanto, de esta manera se pudo determinar que se obtuvieron muestras que se encuentran dentro del

rango de tamaño de los puntos cuánticos de CsPbBr_3 . Es posible que, debido a la preparación de la muestra, los tamaños pudieron haberse afectado por efecto de aglomeramiento. Sin embargo, se redujo el tamaño de partícula en comparación con las muestras del estudio anterior.

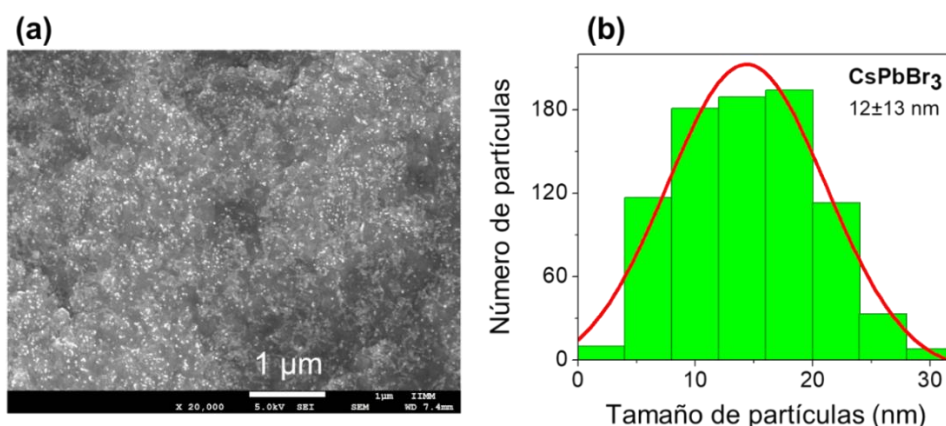


Figura 0.10. Micrografía MEB de la muestra CsPbBr_3 y su distribución de tamaño: a) Micrografía a 20,000X de puntos cuánticos de CsPbBr_3 sintetizados a una temperatura de reacción de 150°C . b) Histograma de distribución de tamaño de partícula obtenido de las mediciones de los puntos cuánticos de CsPbBr_3 [183].

Para el análisis por DRX, la Figura 4.11 presenta un patrón de difracción que corresponde a la muestra sintetizada en condiciones atmosféricas, donde se destacan los picos característicos en los siguientes valores 2θ : 15.19° , 21.55° , 30.65° , 34.38° , 37.77° , 43.89° ; los cuales se indexan con los planos (100), (110), (200), (210), (211), (220) de la estructura cubica correspondiente a la tarjeta cristalográfica PDF 00-054-0752. Estos resultados coinciden con la bibliografía relacionada a puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 en esa fase cristalina. Se destacó que, para las condiciones de la síntesis empleada, se haya podido mantener la fase cúbica estable, lo cual indicó que estos puntos cuánticos podrían tener potencial en las aplicaciones fotovoltaicas y optoelectrónicas.

La Figura 4.12 muestra el espectro de absorción UV-vis de los puntos cuánticos de CsPbBr_3 , en la misma se observó un pico máximo de absorción centrada en 460 nm, mostrando un corrimiento significativo de absorción hacia el azul en comparación con las muestras sintetizadas en atmósfera inerte (Sección 4.1.1).

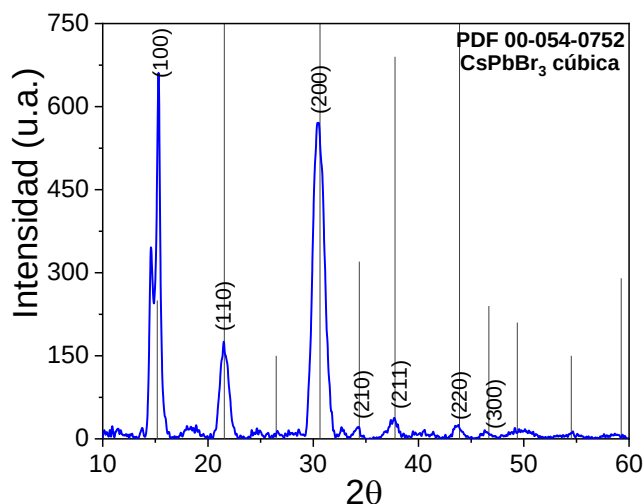


Figura 0.11. Patrón de difracción de puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 sintetizados por el método de Inyección Coloidal en Caliente en condiciones atmosféricas normales. Tarjeta cristalográfica anexa: PDF 00-054-0752 que corresponde a CsPbBr_3 fase cúbica [183].

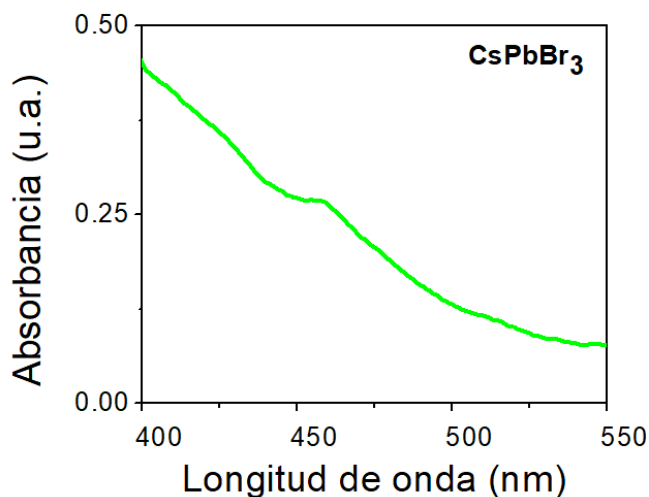


Figura 0.12. Espectro de absorción UV-vis de los puntos cuánticos de CsPbBr_3 dispersados en n-hexano [183].

Por otro lado, la Figura 4.13 muestra el espectro de emisión de puntos cuánticos de CsPbBr_3 , donde se puede observar un pico máximo centrado en 520 nm con una fuente de excitación de 379 nm, que es un ligero corrimiento al rojo comparado con atmósfera inerte. Del espectro de emisión, el ancho del pico tiene un FWHM de 21.35 ± 0.88 nm, lo cual estableció que la emisión del color es pura, debido a que el pico es relativamente estrecho. Mientras que el ancho de pico se mantiene en un valor semejante en comparación con las muestras

sintetizadas en atmósfera inerte, indicando una distribución de tamaño similar para ambas muestras. Por tanto, las propiedades ópticas de los puntos cuánticos sintetizados establecieron que efectivamente son puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 .

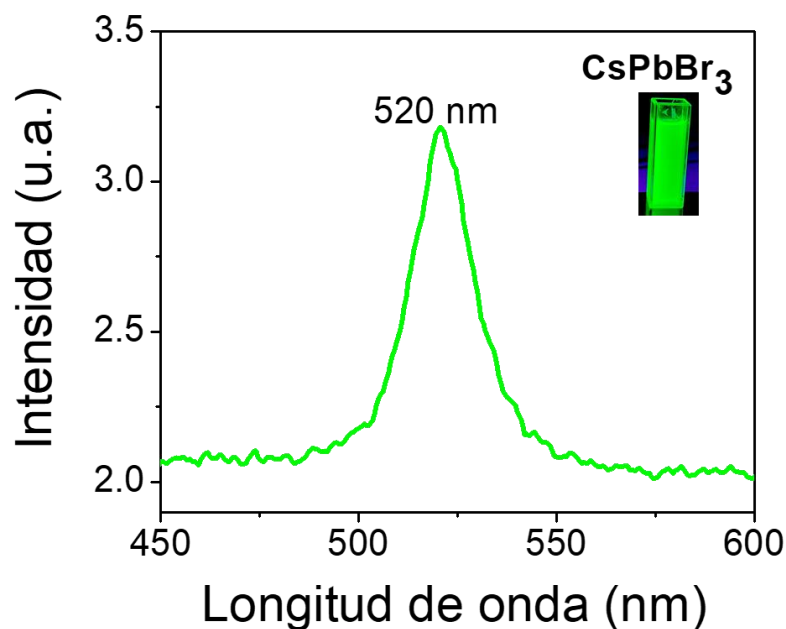


Figura 0.13. Espectro de emisión de los puntos cuánticos de CsPbBr_3 sintetizados a 150 °C. Fuente de excitación ($\lambda_{\text{excitación}}$) de 365 nm [183].

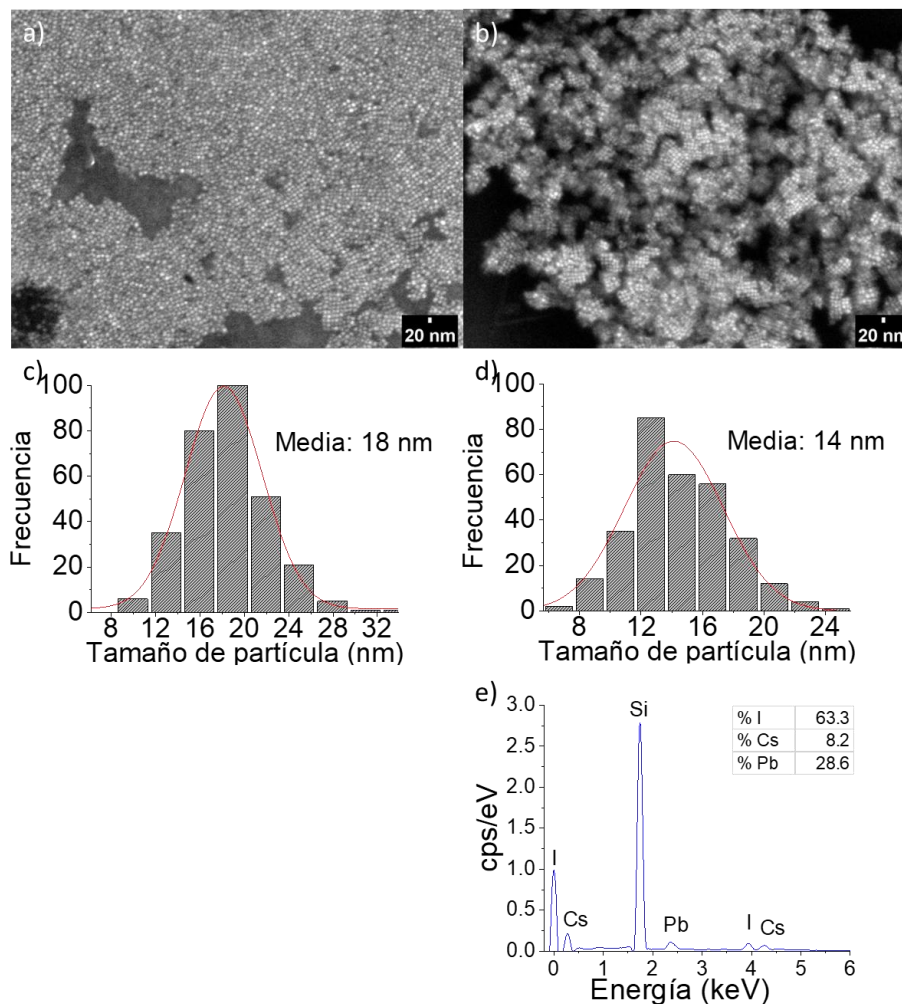
4.2 Puntos cuánticos de perovskita de CsPbI_3

4.2.1 Evaluación del efecto de la temperatura de reacción

Las condiciones para la síntesis de puntos cuánticos de perovskita de CsPbI_3 fueron similares que las empleadas para la síntesis de puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 . Dentro de este estudio, se realizó una comparación a diferentes temperaturas de reacción: 130, 155 y 180 °C. Es importante aclarar que una temperatura superior a 155 °C, se degradan los puntos cuánticos de CsPbI_3 en caso de no frenar rápidamente la reacción y no lavarla adecuadamente [129]. A continuación, se presentan los resultados relacionados a la caracterización de estas muestras sintetizadas.

La Figura 4.14 muestran micrografías correspondientes a CsPbI_3 a dos temperaturas de reacción: 130 y 155 °C, donde se aprecia una morfología cúbica y esférica. La temperatura

de reacción de 180 °C no pudo ser caracterizada, debido a que se imposibilitó la formación en estas condiciones de síntesis.



temperatura se puede trabajar. Para el caso de CsPbI_3 , es importante tener cuidado para evitar la degradación, debido a las temperaturas de síntesis y el tiempo de enfriamiento y lavado. El análisis químico semicuantitativo realizado para la muestra de 155 °C, indica que la proporción de Cs:Pb:I es de 0.29:1:2.21, sugiriendo una carencia de cesio y un exceso de plomo.

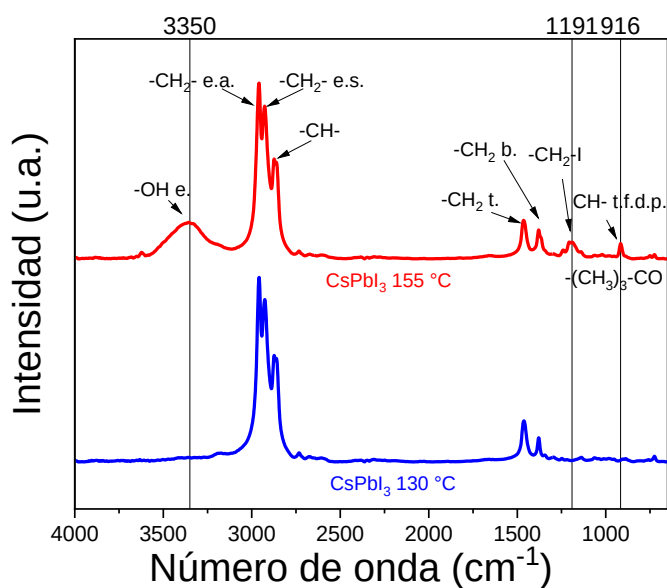


Figura 0.15. Espectros de IR de los puntos cuánticos de CsPbI_3 sintetizados a distintas temperaturas de reacción: 130 °C y 155 °C.

Para el caso de los puntos cuánticos de CsPbI_3 , los espectros de IR muestran señales interesantes de mencionar (Figura 4.15). Existen bandas similares a las caracterizadas en las muestras de CsPbBr_3 y que corresponde precisamente al hexano (Sección 4.1.1). Sin embargo, hay tres bandas que no se presentan en estos espectros: 720, 916, 1191 y 3350 cm^{-1} . Primeramente, a 720 cm^{-1} , existe una banda que se puede relacionar a enlaces C-O, los cuales son propios de alcoholes, específicamente de tert-butanol. La banda a 916 cm^{-1} corresponde a vibración de tensión fuera de plano del enlace CH. La banda a 1191 cm^{-1} también se puede deber a la presencia de enlaces C-I, específicamente CH_2I , lo cual podría corresponder a la interacción del CsPbI_3 con los agentes surfactantes en el medio. Ahora bien, la banda a 3350 cm^{-1} es bastante común al estrechamiento de enlaces oxidrilo (OH), usualmente suelen asociarse a moléculas de agua, alcoholes o ácidos carboxílicos. En este



caso, es posible la presencia de tert-butanol, debido a la manera en la que se trataron las muestras. Esto sugiere que la muestra a 155 °C no se encuentre debidamente lavada. Es importante mencionar que la técnica de ATR tiene sus limitantes, principalmente el rango de medición: 650 a 4000 cm^{-1} . Por lo que no es posible visualizar señales de 400 a 650 cm^{-1} que corresponden a los enlaces de los metales como Pb y Cs y que podrían ser importantes para la caracterización de estos materiales, así como enlaces relacionados con I.

La Figura 4.16 presenta los espectros de absorción UV-vis de los puntos cuánticos CsPbI_3 sintetizados a diferentes temperaturas de reacción (130°C y 155°C). Estos espectros tienen corregida la línea base y fueron normalizados. Los espectros muestran una banda de absorción centrada en 677 nm y 675 nm respectivamente, donde se puede observar un pico intenso y más estrecho en la muestra sintetizada a una temperatura de reacción de 130 °C. Una banda de absorción dentro del rango aproximado de 650 a 750 nm sugiere la presencia de puntos cuánticos de CsPbI_3 , nanopartículas de CsPbI_3 o una combinación de ambas [18, 23, 59, 77, 122, 170, 176, 184]. De acuerdo con lo anterior, los resultados mostraron que la absorción sigue un corrimiento hacia longitudes de onda más grandes mientras fue aumentando la temperatura de reacción, aunque este cambio no parece ser significativo. Estos resultados se comprueban con MEB.

Finalmente, la emisión para 155°C fue de 694 nm correspondiente a una banda prohibida de 1.79 eV (Figura 4.16). La emisión de esta única muestra corrobora lo mencionado anteriormente [10, 59, 79, 81-83, 101], ya que emite en longitudes de onda largas que corresponden al rojo y es la razón de este color emitido al ser excitado por una fuente de luz de longitud de onda corta. Por otro lado, se realizaron las mediciones de FWHM, obteniéndose un valor de 33.06 nm para dicha muestra, que es considerablemente más grande que los anchos medios de pico de las estructuras de perovskita sintetizadas en secciones anteriores (Aproximadamente 21 nm, Sección 4.1), indicando una menor pureza de color [59]. El área bajo la curva determinado para la mencionada curva es de 39.75 (Figura 4.16).

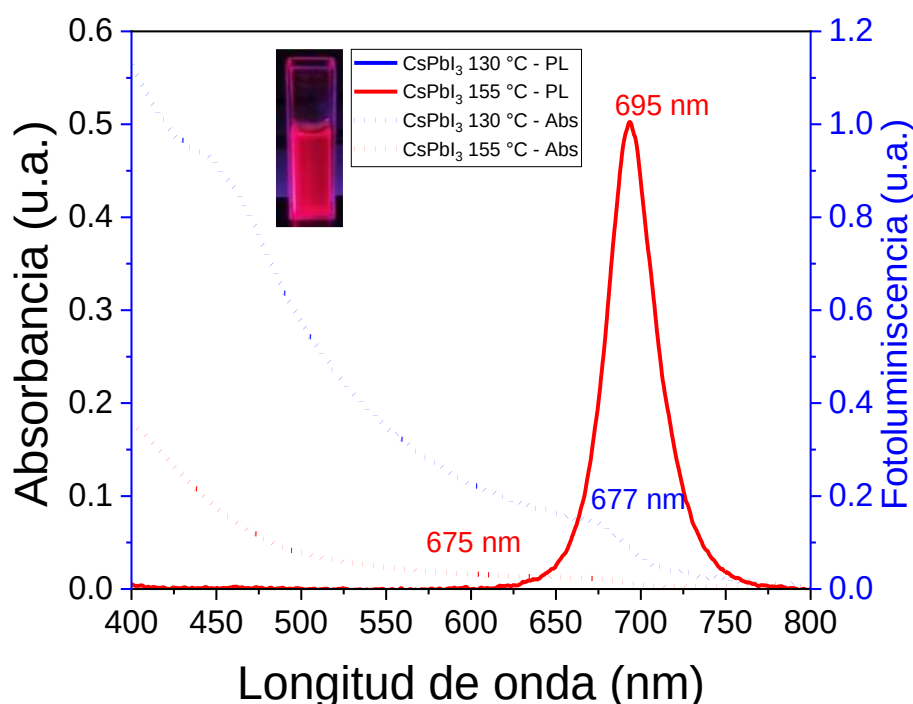


Figura 0.16. Espectros de absorción UV-vis y de emisión de los puntos cuánticos de CsPbI₃ a diferentes temperaturas: a) 130°C y b) 155°C. Fuente de excitación ($\lambda_{\text{excitación}}$) de 390 nm

En conclusión, las propiedades ópticas pueden ser modificadas por diversos factores: el efecto del tamaño de los puntos cuánticos y la temperatura de reacción son variables factibles. Se apreció una tendencia donde la absorción se corrió ligeramente hacia longitudes de onda largas de acuerdo con el incremento en la temperatura de reacción. No es claro que la emisión siga una tendencia. Se apreció que, a una temperatura de reacción más grande, la emisión se corre hacia longitudes de onda más grandes. Es necesario realizar más mediciones por Fluorescencia para asegurar que la tendencia es por la temperatura de reacción. Un punto importante para tomar en cuenta es que la absorción y emisión observadas corresponden a un punto cuántico, ya que conforme se va reduciendo el tamaño de partícula estas propiedades tienen un corrimiento hacia el azul.

4.2.2 Evaluación del efecto de la atmósfera de reacción

Este estudio se realizó al mismo tiempo que la síntesis de puntos cuánticos de CsPbBr₃ en condiciones atmosféricas. De esta manera, se presentan los resultados relacionados a la

caracterización de estos puntos cuánticos [183], donde también se aprecia que a pesar del efecto que ejerce la atmósfera sobre este tipo de muestra, se sintetizaron exitosamente, a pesar de que CsPbI_3 es una estructura menos estable a comparación de CsPbBr_3 .

La Figura 4.17 (inciso a) muestra una micrografía MEB representativa de los puntos cuánticos de CsPbI_3 sintetizados, donde se puede apreciar que presentaron una morfología cúbica. El tamaño promedio de partícula es de 11 nm (Figura 4.17, inciso b), lo cual es consistente a lo obtenido con los puntos cuánticos de CsPbBr_3 donde al cambiar a un sistema con ambiente no controlado, el tamaño de partícula se reduce.

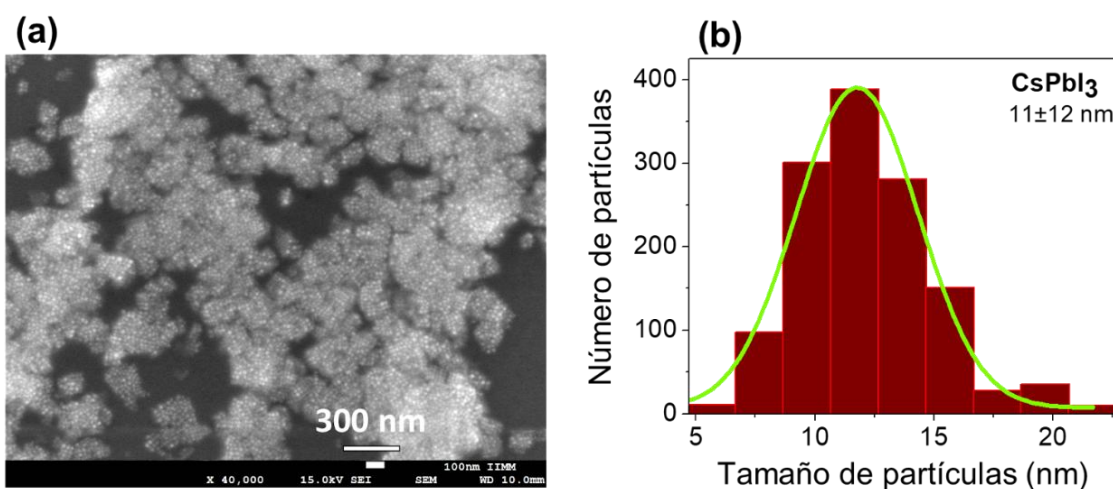


Figura 0.17. Micrografía MEB de la muestra CsPbI_3 y su distribución de tamaño: a) Micrografía a 20,000X de puntos cuánticos de CsPbI_3 sintetizados a una temperatura de reacción de 150° C. b) Histograma de distribución de tamaño de partícula obtenido de las mediciones de los puntos cuánticos de CsPbI_3 [183].

La Figura 4.18 muestra el espectro de absorción UV-vis de los puntos cuánticos de CsPbI_3 , donde se observó un pico máximo de absorción centrada en 680 nm, ligeramente mayor que el rango de absorción obtenido para esta misma composición en atmósfera controlada.

La Figura 4.19 muestra el espectro de emisión de las muestras de puntos cuánticos de CsPbI_3 , donde se puede observar un pico de emisión centrado en 690 nm con una fuente de excitación de 379 nm, lo cual coincidió con lo reportado en la literatura para este tipo de puntos cuánticos. Del espectro de emisión, el ancho del pico tiene un FWHM de 40.57 ± 0.69 nm, resultando similar a lo obtenido en las muestras sintetizadas en atmósfera inerte.

Por consiguiente, las propiedades ópticas de los puntos cuánticos sintetizados establecieron que efectivamente son puntos cuánticos de perovskita de CsPbI_3 .

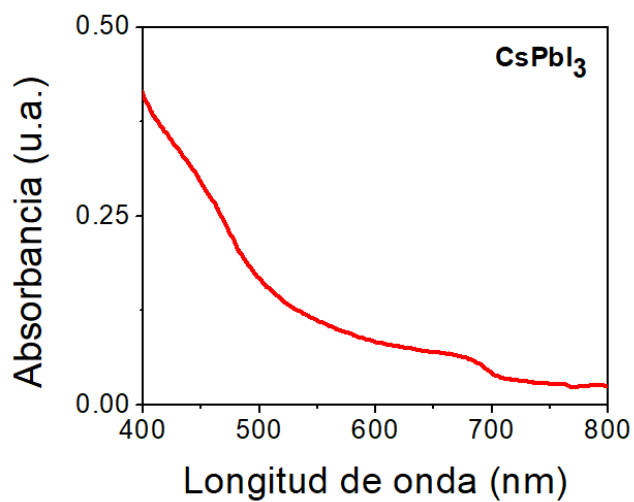


Figura 0.18. Espectro de absorción UV-vis de los puntos cuánticos de CsPbI_3 dispersados en n-hexano [183].

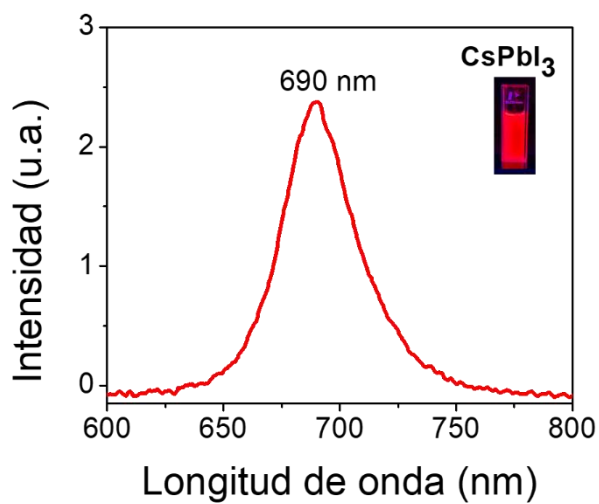


Figura 0.19. Espectro de emisión de los puntos cuánticos de CsPbI_3 sintetizados a 150°C. Fuente de excitación ($\lambda_{\text{excitación}}$) de 365 nm [183].

4.3 Puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$

4.3.1 Evaluación del efecto de concentración del haluro

La continuación del presente proyecto de tesis es la síntesis de puntos cuánticos o nanoestructuras de perovskita de haluros combinados, es decir, muestras que tengan presente dos haluros a la vez Br/I y Cl/Br. Para este estudio, se sintetizaron puntos cuánticos de yoduro y bromuro de cesio y plomo ($\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$, donde $x = 3, 2, 1.5, 1$ y 0). La Figura 4.20 muestra los puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$, donde se observó que para muestras puras de CsPbBr_3 la emisión corresponde al verde y conforme se fue agregando I a la estructura de perovskita, la emisión se corrió hacia el rojo. De esta manera se comprobó que se obtuvieron muestras con composiciones mixtas, donde a simple vista, se apreció un color intenso característico a cada una de las composiciones químicas.

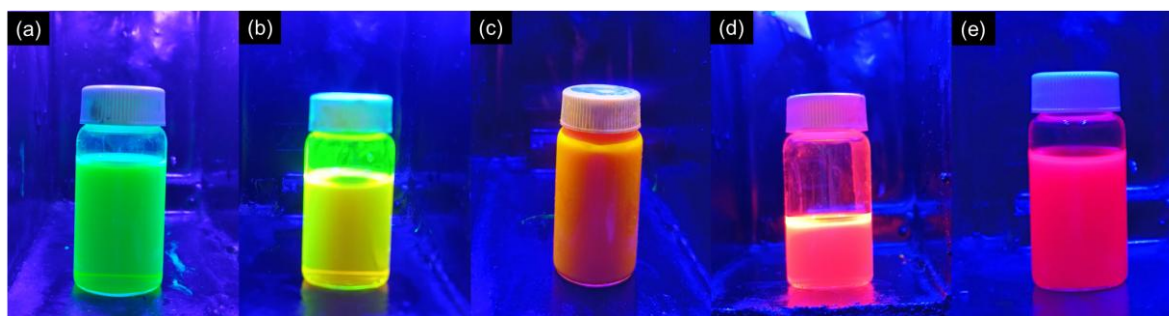


Figura 0.20. Puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ a diferentes relaciones de Br/I irradiados con una fuente de excitación UV ($\lambda_{\text{excitación}} = 395\text{-}400\text{ nm}$): a) CsPbBr_3 . b) CsPbBr_2I . c) $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$. d) CsPbBrI_2 . e) CsPbI_3

La Figura 4.21 muestra micrografías de los puntos cuánticos obtenidos al utilizar como variable la relación molar Br/I, donde se mantuvo constante la temperatura de reacción ($150\text{ }^\circ\text{C}$) y el tiempo de reacción (5 min) sintetizadas bajo atmósfera inerte. Se aprecian puntos cuánticos de perovskita con tamaños de partícula promedio de 6 a 10 nm. La Figura 4.21 (inciso a), correspondiente a CsPbBr_3 , evidenció la morfología cúbica con un tamaño promedio de $8.87 \pm 9.06\text{ nm}$. Al agregar una pequeña cantidad de yoduro (CsPbBr_2I , inciso b), evidenció una morfología esférica con un tamaño promedio de $9.06 \pm 10.22\text{ nm}$. Al incrementar el yoduro ($\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$, inciso c), evidenció una morfología cúbica con un tamaño promedio de $9.90 \pm 6.38\text{ nm}$. La Figura 4.21 (inciso d), correspondiente a CsPbBrI_2 ,

evidenció la morfología cúbica con un tamaño promedio de 6.06 ± 8.80 nm. La Figura 4.21 (inciso e), correspondiente a CsPbI_3 , evidenció la morfología cúbica con un tamaño promedio de 8.51 ± 9.25 nm. En general, se apreciaron los cubos formados con una regularidad de tamaño con un crecimiento preferencial, los cuales aglomeran en *clústeres* a lo largo del porta-muestra de silicio.

El análisis químico semicuantitativo, de los puntos cuánticos de perovskita, se realizó mediante Espectroscopía de Energía dispersiva de rayos X (EDS), donde se puede observar los elementos que convergen según lo establecido (Figura 4.21, incisos k-o). En todos los espectros se observaron señales de Si y C que corresponden a la preparación de las muestras dentro del microscopio, el primero a que las muestras se montaron sobre oblea de silicio, mientras que el segundo perteneciente a la cinta usada durante la introducción de las muestras dentro del equipo.

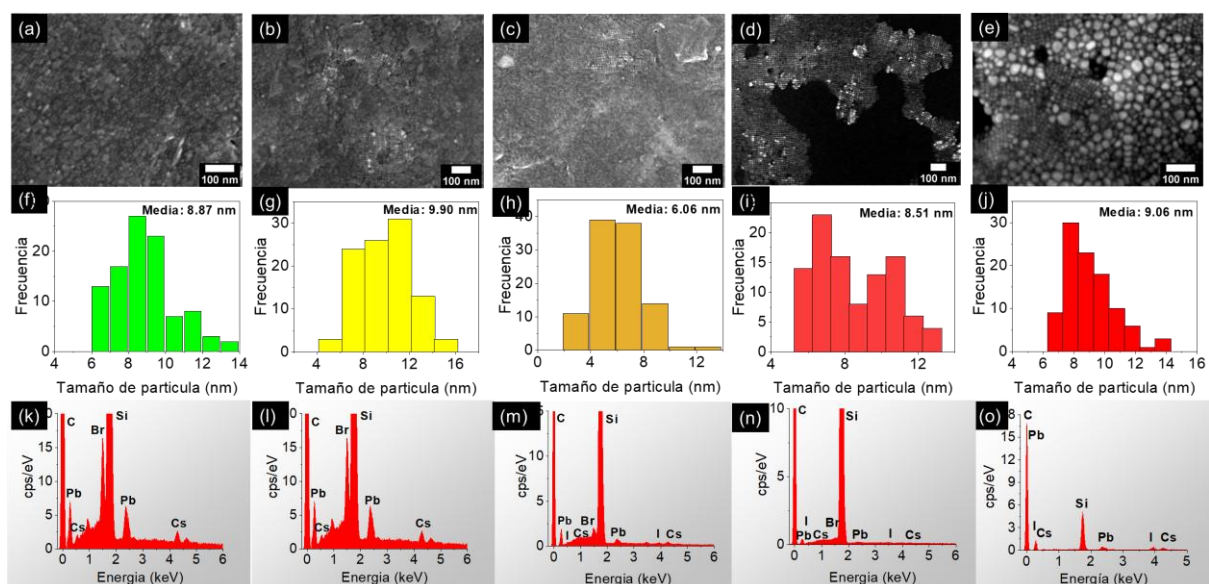


Figura 0.21. Micrográficas por MEB de puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ a diferentes relaciones de Br/I. a) CsPbBr_3 . b) CsPbBr_2I . c) $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$. d) CsPbBrI_2 . e) CsPbI_3 . Histogramas de puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ a diferentes relaciones de Br/I. f) CsPbBr_3 . g) CsPbBr_2I . h) $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$. i) CsPbBrI_2 . j) CsPbI_3 . Espectros EDS de puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ a diferentes relaciones de Br/I. k) CsPbBr_3 . l) CsPbBr_2I . m) $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$. n) CsPbBrI_2 . o) CsPbI_3

Se observó que para el espectro EDS correspondiente a CsPbBr_3 los picos característicos de Cs, Pb y Br, confirmando así la composición de la estructura de perovskita sin presencia de contaminantes. Al agregar una pequeña cantidad de I para formar la estructura de perovskita

(CsPbBr₂I), se siguen observando los picos característicos de Cs, Pb y Br y no se observó ningún pico correspondiente al I, posiblemente por encontrarse en una cantidad menor a la detectable por el equipo. Al seguir aumentando la cantidad de I en la estructura (CsPbBr_{1.5}I_{1.5} y CsPbBrI₂), se observaron picos característicos de I, confirmando la presencia de estructuras de perovskita con una mezcla de dos haluros. Además, se observó que conforme se aumentaba la cantidad de iones de I, se reducía la señal de Br, siendo consistente con el cambio entre estos dos elementos. Cuando se sintetiza la estructura de perovskita de CsPbI₃, se observaron únicamente las señales correspondientes a esta composición.

En el análisis de DRX (Figura 4.22), se destacaron los diferentes difractogramas obtenidos al variarse la relación Br/I. En las tres muestras caracterizadas, se observó una mezcla de fases cristalinas, donde se corroboró la presencia de diferentes estructuras cristalinas de perovskita: fases cúbicas de CsPbBr₃ (PDF 96-153-3064) y CsPbI₃ (PDF 01-080-4039).

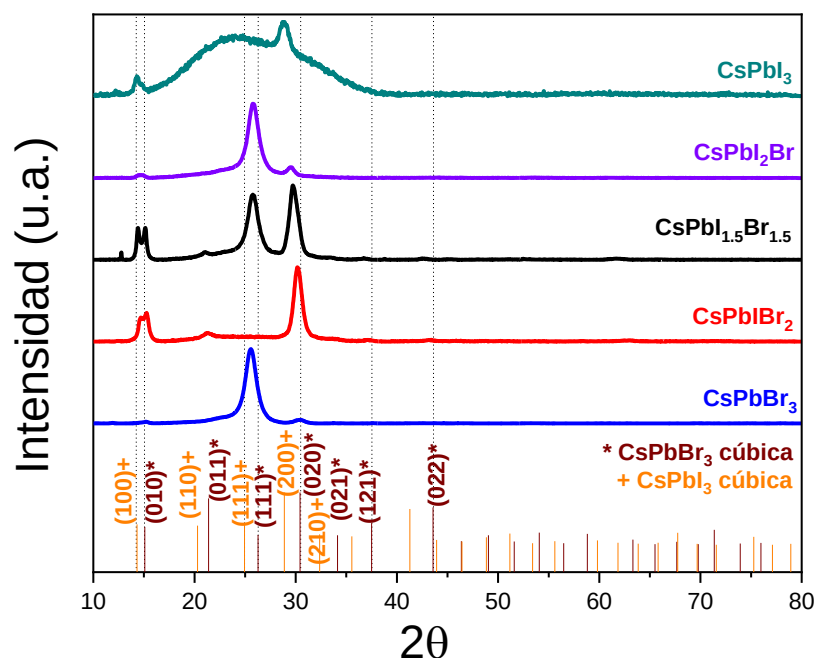


Figura 0.22. Patrones de DRX de puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_xI_{3-x} a diferentes relaciones de Br/I.



Se utilizó el software X'Pert Highscore, para indexar los patrones de difracción con las tarjetas cristalográficas existentes en la Base de Datos Abierta de Cristalografía (COD, por su sigla en inglés). A su vez, se utilizó una Base de Datos de Estructuras Cristalinas Inorgánicas (ICSD, por su sigla en inglés), donde se obtuvieron tarjetas cristalográficas que pudieron compararse con las muestras sintetizadas.

Para la muestra de CsPbBr_3 , el difractograma comprobó que está presente la fase cúbica de CsPbBr_3 (PDF 96-153-3064). Para la fase cúbica se destacaron picos característicos en los siguientes valores de 2θ : 15.06° , 21.42° , 26.29° , 30.49° , 34.15° , 37.53° , 43.61° , 46.32° , los cuales se indexan con los planos cristalográficos (010), (011), (111), (020), (021), (121), (122).

Por otro lado, la muestra de CsPbI_3 , el difractograma comprobó que está presente la fase cúbica de CsPbI_3 (PDF 01-080-4039), en mayor medida a comparación de otras tarjetas cristalográficas. Para esta fase, se destacaron los siguientes picos en valores de 2θ : 14.24° , 20.34° , 24.94° , 28.86° , 32.38° , 35.50° , 41.31° , 43.87° , 46.46° , los cuales se indexan con los planos cristalográficos (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300), (310).

Para la relación de $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$, el difractograma presentó diferencias notables en los picos de diferentes planos cristalográficos. Se apreció que existe el plano (111) a 26° aproximadamente, el cual corresponde a CsPbBr_3 . Existió una combinación de planos correspondientes a CsPbBr_3 y CsPbI_3 , donde la intensidad de los picos demostró que existe una mayor proporción en los planos difractados, de acuerdo con el porcentaje de Br y I presente en la muestra.

Por último, la relación de CsPbBrI_2 , se obtuvo un patrón de difracción consistente con una mezcla de CsPbBr_3 y CsPbI_3 . Primeramente, se apreciaron tres picos fundamentales: 15° , 25° y 30° . La mezcla de fases cristalinas es indicativa de las concentraciones de los haluros utilizados. Por lo cual, da una idea general sobre estos parámetros y la manera en la que se afecta el producto final. Sin embargo, esta mezcla de fases es interesante para estudiar su efecto en la aplicación fotovoltaica, ya que recae en las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales. Cabe destacar que se varió la relación de Br/I y lo que se pudo percibir fue que

la muestra con una mayor concentración de Br es más estable en comparación con las que no lo tienen. Por tanto, este factor no es tan evidente y también pudo deberse a que se ocupa un proceso de lavado más riguroso.

La Figura 4.23 muestra los espectros de IR correspondientes a puntos cuánticos de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$. En esta comparación se aprecian bandas a 728, 1374, 1459, 2868, 2923 y 2959 cm^{-1} . La banda a 728 cm^{-1} es indicativa de aminas primarias y secundarias, los cuales están presentes en la oleilamina. Las bandas correspondientes a 1374 y 1459 cm^{-1} pertenecen a la zona de la huella dactilar y son bandas comunes en alcanos, ya que presentan el doblamiento y tijereo (respectivamente) de enlaces C-H principalmente $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$. Las bandas de 2868, 2923 y 2929 cm^{-1} pertenecen al estrechamiento de los enlaces C-H pertenecientes a alcanos. Lo que hace indicar que estas bandas corresponden precisamente al n-hexano y también posiblemente a enlaces C-I o C-Br, especialmente por las señales que se observan a frecuencias bajas ($<1000 \text{ cm}^{-1}$). La diferencia de intensidades en las muestras comparadas es mínima pero sumamente significativa en la región de 2800 a 3000 cm^{-1} , especialmente en las muestras correspondientes a CsPbI_3 .

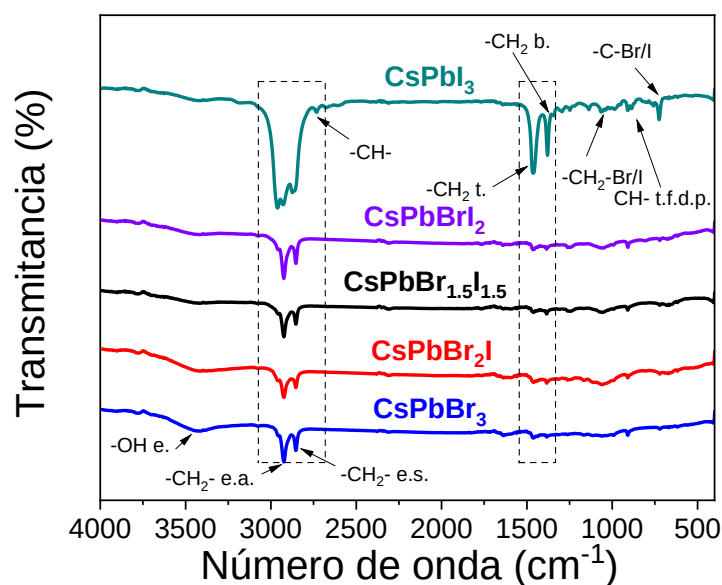


Figura 0.23. Espectros de IR de puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ a diferentes relaciones de Br/I



La Figura 4.24 muestra los espectros de absorción UV-vis obtenidos de la síntesis de puntos cuánticos de perovskita. En el caso de CsPbBr_3 , se apreció la banda de absorción en 492 nm. Conforme se fue agregando I para dar estructuras de perovskita de la forma $(\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x})$, donde $x = 3, 2, 1.5, 1$ y 0), se observó que el espectro de absorción se corría hacia el rojo hasta 503, 513, 638 y 687 nm para $x = 2, 1.5, 1, 0$, respectivamente, permitiendo así un gran control en la sintonización de la banda con la composición. En resumen, las posiciones de las bandas de absorción de los puntos cuánticos de perovskita medidos corresponden con los reportados en la literatura [25, 52, 55, 59, 63, 70, 81, 87, 93, 103, 135, 138, 165, 168, 185-191].

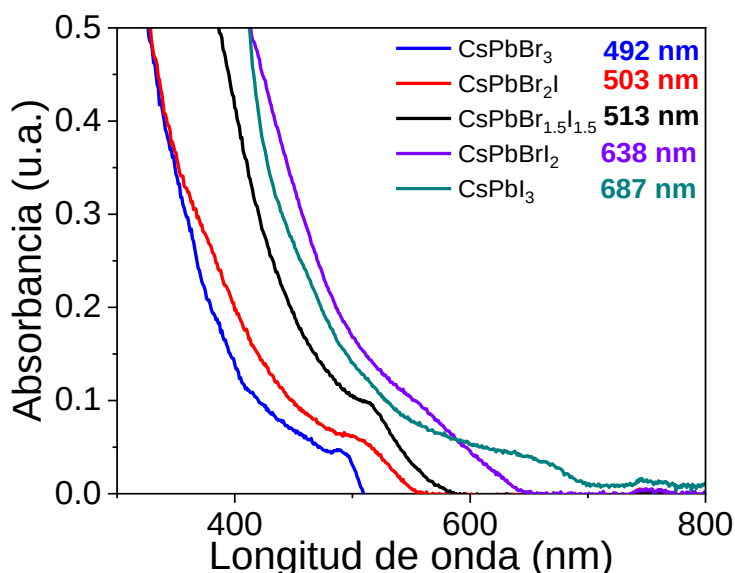


Figura 0.24. Espectros de absorción UV-vis de los puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ a diferentes relaciones de Br/I.

La Figura 4.25 indica los espectros de las muestras sintetizadas, variando la relación de Br/I. En el caso de CsPbBr_3 , se encontró una banda de emisión en 515 nm. En forma similar que, en los espectros de absorción, se observó un corrimiento en la emisión, conforme se incrementó la cantidad de I, resultando en picos a 544, 577, 629 y 683 nm para $x = 3, 2, 1.5, 1$ y 0 . La relación de los radios atómicos entre Br y I afecta precisamente en esta propiedad, donde el primero tiene un radio atómico menor al segundo y esa es la razón por la cual la



emisión de CsPbBr_3 se ubica en longitudes de onda más corta en comparación con la emisión de CsPbI_3 [52, 55, 59, 63, 70]. De esta manera, los puntos cuánticos emiten en un rango de longitudes de onda de 544 a 683 nm aproximadamente, variando la concentración del haluro lo cual coincide con lo reportado con la literatura [52, 55, 59, 165].

En los espectros de emisión observados se pudo apreciar una diferencia en la intensidad de emisión para cada composición medida, donde es más intensa la muestra correspondiente a CsPbBr_3 , seguido de CsPbI_3 y siendo la menos intensa la muestra de CsPbBr_2I , indicando un fenómeno de amortiguamiento para las composiciones mixta.

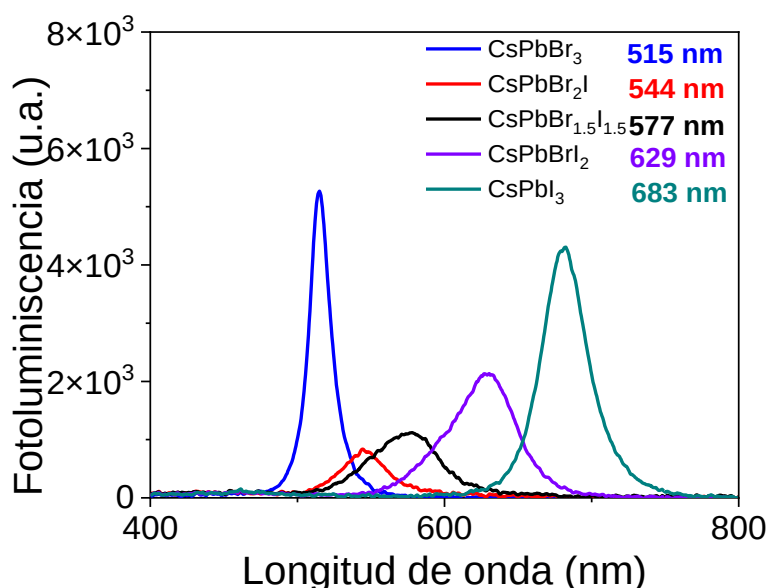


Figura 0.25. Espectros de emisión de los puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ a diferentes relaciones de Br/I. Fuente de excitación ($\lambda_{\text{excitación}}$) de 470 nm

Adicionalmente, se realizaron mediciones de FWHM y el área bajo la curva (Tabla 4.2). Dichos resultados indican que el pico correspondiente a CsPbBr_3 es estrecho (20.09 nm), apreciando la pureza de color correspondiente a esta muestra. Por el contrario, las muestras pertenecientes a las otras composiciones tienen un FWHM más grande (hasta 59.92 nm), indicando colores menos puros.

En conclusión, las propiedades ópticas pueden ser modificadas por diversos factores: el efecto del tamaño del material y la temperatura de reacción son variables factibles. Por un



lado, se apreció una diferencia significativa entre las diferentes composiciones utilizadas y fue consistente con lo que reporta la literatura, debido a que la absorción y emisión se recorrían a longitudes de onda mayores cuando se aumentó la concentración de Br [59, 63].

Tabla 0.2. Parámetros obtenidos de los espectros de emisión de los puntos cuánticos de perovskita de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ a diferentes relaciones de Br/I.

Relación de Br/I	λ (nm)	FWHM (nm)	Error (FWHM)
CsPbBr_3	515	20.09	0.29
CsPbBr_2I	544	41.05	2.87
$\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$	577	59.92	2.34
CsPbBrI_2	629	57.12	1.27
CsPbI_3	683	43.14	0.95

4.4 Nanoestructuras de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$

En este apartado, se presentan los resultados obtenidos del estudio de nano-hojas de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$. Como se ha discutido antes, un factor clave en la morfología y tamaño de partículas, en el método de Inyección en Caliente es el tiempo de reacción. En esta etapa del proyecto, se exploró el efecto de cambiar el tiempo de reacción de 5 s a 5 min. De esta manera, se determinó que el material de interés se precipitó junto con los residuos orgánicos derivados de la reacción, por lo que es fundamental el lavado para evitar la degradación de la muestra. El resultado se muestra en la Figura 4.26, donde se observa que las soluciones finales obtenidas después de la reacción se separaron en dos fases: precipitado y sobrenadante. Estas soluciones fueron irradiadas con una fuente de luz UV (≈ 300 nm), apreciándose que la emisión de la muestra está en la región azul a UV del espectro, que es lo esperado dado la composición basada en Br y Cl [59, 63, 178]. Cabe destacar que debido a que el ojo humano es menos sensible al color azul, la emisión no se visualiza tan fácilmente. Sin embargo, los espectros de emisión mostrados más comprobaron que el material obtenido presenta esta propiedad.

Los parámetros, que fueron variables, tuvieron como objetivo principal el reproducir la síntesis de las nano-hojas de perovskita, que surgen de trabajos previos, donde se obtuvieron sin una planificación previa. Ahora bien, el interés por reproducirlos es para poder aprovechar este material obtenido con el fin de aplicarlos en dispositivos fotovoltaicos. Los parámetros que fueron variados durante la síntesis son:

- El ambiente inerte de N_2
- El tiempo de reacción
- La relación de Cl/Br en el producto obtenido

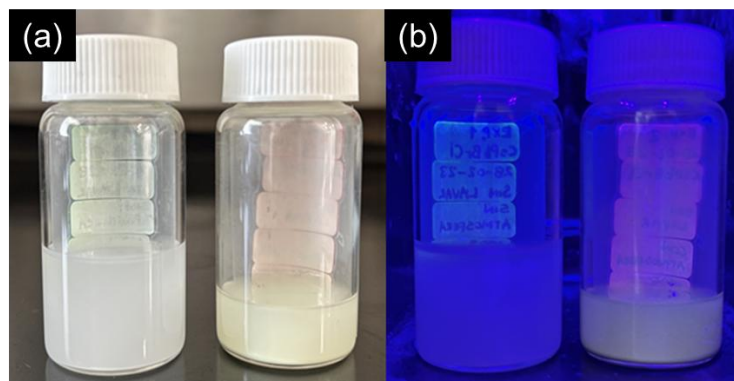


Figura 0.26. Nano-hojas de perovskita de $CsPbCl_xBr_{3-x}$: a) no irradiados, b) e irradiados con luz UV.

Un parámetro que no se ha mencionado fue las condiciones de lavado, debido a que este surgió de la necesidad de estudiar qué pasaría si los residuos siguen reaccionando con la solución coloidal obtenida. Si bien a lo largo de este apartado, se explica la caracterización de acuerdo con las técnicas utilizadas, es conveniente destacar que no todas las muestras obtenidas pudieron ser caracterizadas por todas estas técnicas, debido a problemas en la disponibilidad de los equipos.

4.4.1 Efecto de la atmósfera de N_2 en la formación de nano-hojas

La Figura 4.27 muestra micrografías obtenidas mediante el análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) mostrando nano-hojas de $CsPbCl_xBr_{3-x}$ sintetizadas con y sin atmósfera de N_2 . La reacción se efectuó a una temperatura constante de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una relación molar de Cl/Br igual a 87:13. También se comparó el efecto del material obtenido con un proceso de lavado realizado a los 5 minutos y después de 24 h.

La Figura 4.27 (incisos a y e) presenta imágenes con amplificaciones de 5,000X y 20,000X de la muestra sintetizada en ambiente de N_2 y lavada inmediatamente después de la síntesis, donde se observaron estructuras en forma de lámina cuadrada de aproximadamente 916 nm por lado (Figura 4.27, inciso i) y 203 nm de grosor (Figura 4.28, inciso e). En las muestras preparadas en estas mismas condiciones, pero lavadas 24 h después de la síntesis



Figure 1 consists of eight panels (a-l) showing the morphology and size distribution of ZnO particles. Panels (a)-(d) are SEM images at 1000x magnification, showing large, well-defined square and rectangular ZnO particles. Panels (e)-(h) are SEM images at 5000x magnification, showing smaller, more numerous particles. Panels (i)-(l) are histograms of particle size distribution with Gaussian fits. The mean particle sizes are: (i) 916 nm, (j) 985 nm, (k) 1628 nm, and (l) 1667 nm.

{ 84 }

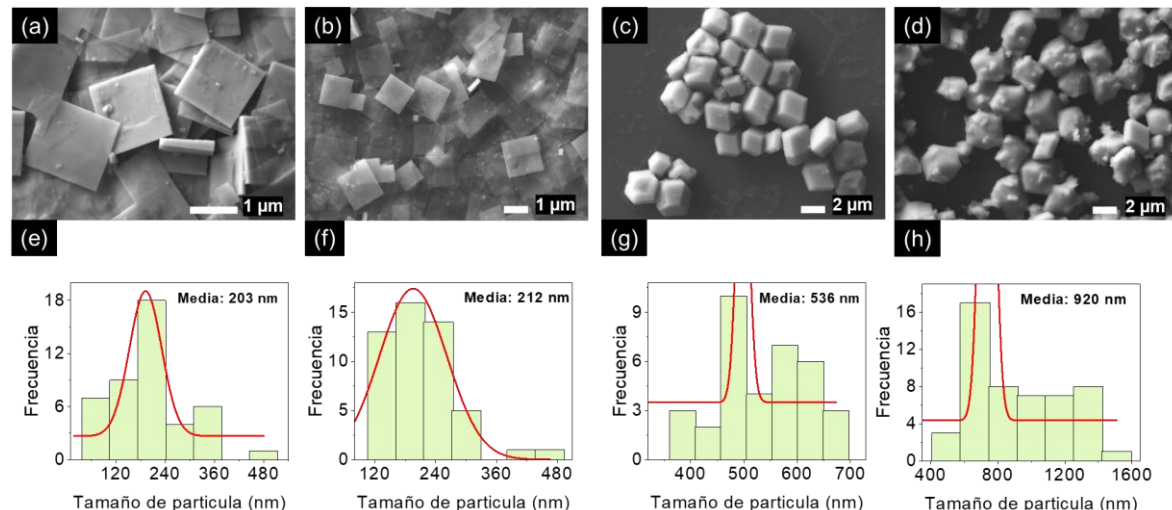


Figura 0.28. Micrografías por MEB del grosor promedio de la síntesis de nano-hojas, a una relación molar Cl/Br, 87:13 efectuadas a una temperatura de reacción igual a 150 °C con un tiempo de 5 min de reacción. (a, e) Lavada al instante, con atmósfera de N₂. (b, f) Lavada a 24h, con atmósfera de N₂. (c, g) Lavada al instante, sin atmósfera. (d, h) Lavada a 24h, sin atmósfera [192].

La medida del grosor es difícil de determinar, debido a que en su mayoría son estructuras empalmadas de varias nano-hojas vistas de forma frontal, por lo que no se encuentran de forma individual y muy pocas se aprecian de forma transversal en las imágenes obtenidas por MEB. Los tamaños del grosor medidos en un conjunto de nano-hojas es de aproximadamente 200 nm. Respecto al tamaño promedio de los lados de las nano-hojas, se obtuvo de 916 nm (lavadas al instante) y al dejar las nano-hojas en el solvente sin retirar el material remanente (lavadas hasta 24 h) de 985 nm (Figura 4.27, incisos i y j) lo que indicó que la reacción continúa permitiendo el crecimiento de las estructuras hasta alcanzar un tamaño mayor.

Los sólidos lavados al instante bajo atmósfera controlada (Figura 4.27, a, b, e y f) muestran un material limpio libre de material remanente con morfología bien definida y una cantidad significativa de estructuras homogéneas. En cambio, en las micrografías de la Figura 4.27 (incisos c, d, g y h) se obtuvieron morfologías similares, con un tamaño lateral promedio de 1628 y 1667 nm respectivamente, en las que se apreció el grosor es de 536 y 920 nm, dando lugar a la formación de microcubos, como se muestra en la Figura 4.28 (incisos c, d, g y h), lo que es un indicativo que las estructuras continuaron su crecimiento y en la síntesis no se logró parar la reacción o que las estructuras se formaron muy rápido durante la etapa de la nucleación. En conclusión, las nanoestructuras con forma de hoja se promueven más

con el uso de atmósfera controlada de N_2 , por lo que los experimentos fueron realizados en atmósfera controlada con base a estos experimentos previos.

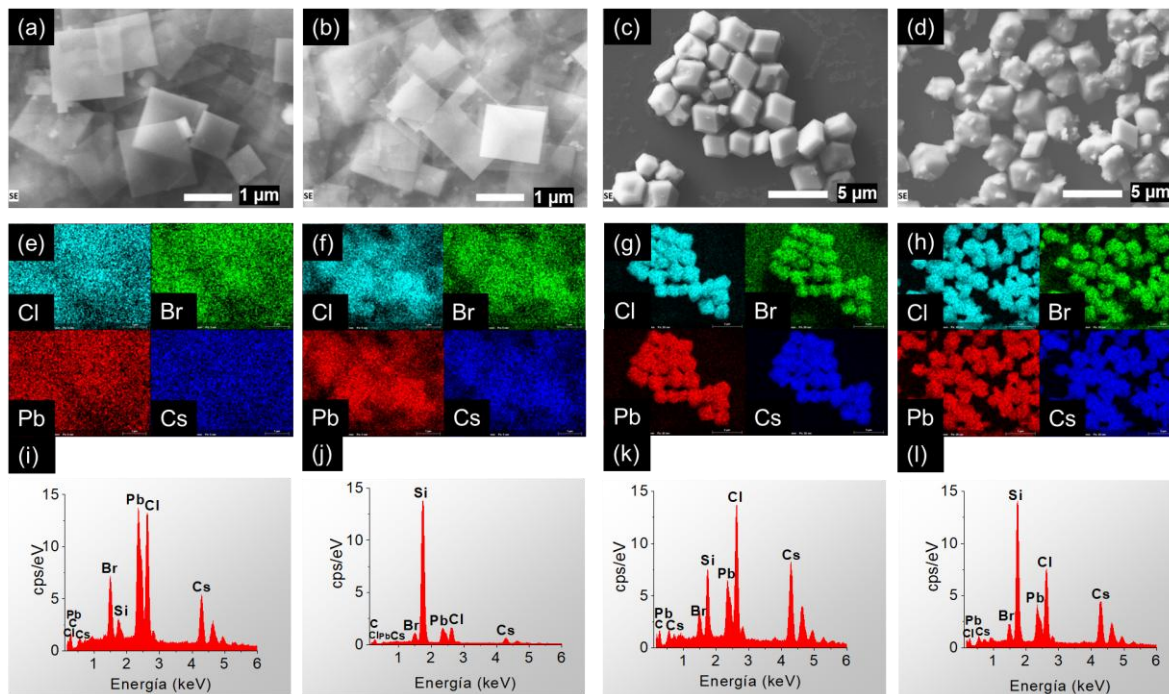


Figura 0.29. Micrografías por MEB en escala de grises y análisis de mapeo químico de rayos X mostrando la dispersión de los elementos Cl, Br, Pb y Cs en las nano-hojas y nano-cubos, además se muestra el análisis químico puntual (EDS) a una relación molar Cl/Br, 87:13 efectuadas a una temperatura de reacción igual a 150 °C con un tiempo de 5 min de reacción. (a, e, i) Lavada al instante, con atmósfera de N_2 . (b, f, j) Lavada a 24h, con atmósfera de N_2 . (c, g, k) Lavada al instante, sin atmósfera. (d, h, l) Lavada a 24h, sin atmósfera [192].

Se realizó análisis químico semicuantitativo mediante la técnica EDS (Figura 4.29), los resultados obtenidos en las nano-hojas de perovskita mediante esta técnica corresponden a los elementos correspondientes para esta composición química ($CsPbCl_xBr_{3-x}$): Cs, Pb, Cl y Br. La presencia de Si en los espectros se atribuye al porta-muestras utilizado para la preparación de las muestras.

La Figura 4.30 muestra los espectros de IR correspondientes a nano-hojas de perovskita ($CsPbCl_xBr_{3-x}$) donde se realizó la síntesis en ambiente de N_2 y se comparó con muestras sintetizadas en ambiente no controlado, a su vez se realizaron comparaciones de procesos de lavado de 5 min y 24 h. Los cuatro espectros presentan similitudes en las posiciones de ciertas bandas: 1377, 1466, 1542, 2934, 2969 y 3442 cm^{-1} . Las bandas



correspondientes a 1377 y 1466 cm^{-1} pertenecen a la zona de la huella dactilar y son bandas bastante comunes en alcanos, ya que presentan el doblamiento y tijereo (respectivamente) de enlaces C-H principalmente $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$. Las bandas de 2934 y 2969 cm^{-1} pertenecen al estrechamiento de los enlaces C-H pertenecientes a alcanos, CH_2 y CH_3 , principalmente. Lo que hace indicar que estas bandas corresponden precisamente al hexano y en menor medida a residuos orgánicos como la oleilamina y el ácido oleico, aunque de este último las señales podrían indicar que siempre pudo estar, debido a que la señal de carboxilo ($\text{C}=\text{O}$) solamente se preció definitivamente en la muestra sintetizada con ambiente de N_2 y lavada a los 5 min. Por último, existe la señal ancha y con un porcentaje de transmitancia bajo a 3442 cm^{-1} , la cual pudo ser indicativa de estiramiento de grupos $-\text{OH}$, asociados con la presencia de agua o de grupos $-\text{NH}_2$.

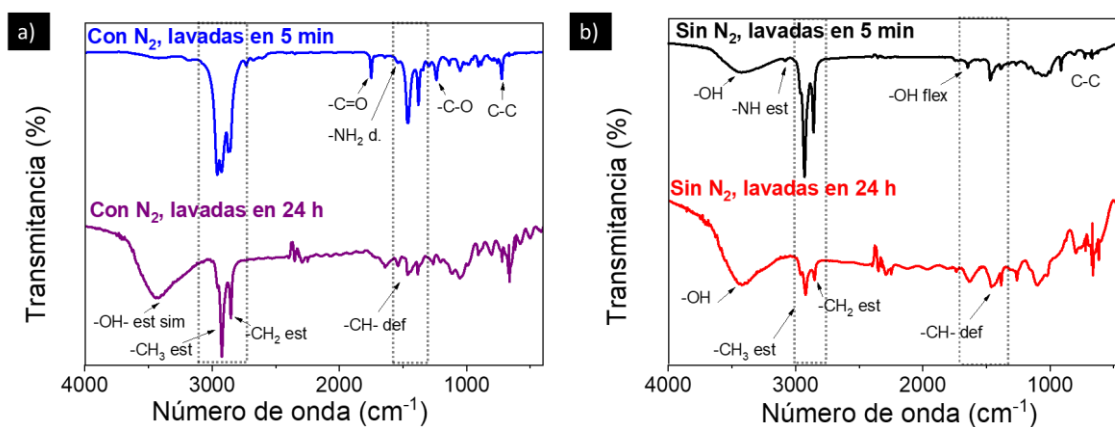


Figura 0.30. Espectros de IR de nano-hojas de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ en condiciones de ambiente de N_2 o sin él, con procesos de lavado a diferentes tiempos: 5 min y 24 h [192].

En la región comprendida de los 3000 a 3500 cm^{-1} , la diferencia de intensidades fue más notable entre las muestras lavadas a los 5 min, en comparación con las que tienen un mayor tiempo reaccionando con los residuos del medio. Otra diferencia apreciable es que los espectros de las muestras que fueron lavadas a los 5 min, presentaron una menor cantidad de ruido. La muestras que fueron sintetizadas en ambiente de N_2 indicaron una mayor intensidad en sus bandas, lo que muestra un porcentaje menor de transmitancia y, por ende, una mayor cantidades de movimientos vibracionales en la muestra

La Figura 4.31 muestra los espectros de absorción UV-vis obtenidos de la síntesis de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$, realizada con y sin atmósfera de nitrógeno, a una temperatura de reacción de 150°C por 5 min, con una relación molar Cl/Br de 87:13. La Figura 4.31 (inciso a) presenta dos espectros: uno que corresponde la muestra lavada después de 5 min y otro de la muestra lavada después de 24 h. La banda de absorción se encuentra ubicada en 430 nm. La Figura 4.31 (inciso b) muestra la banda de absorción se encuentra ubicada en 413 nm, longitud de onda característica en la formación de nano-hojas de perovskita, lo que se corrobora con otras técnicas de caracterización empleadas.

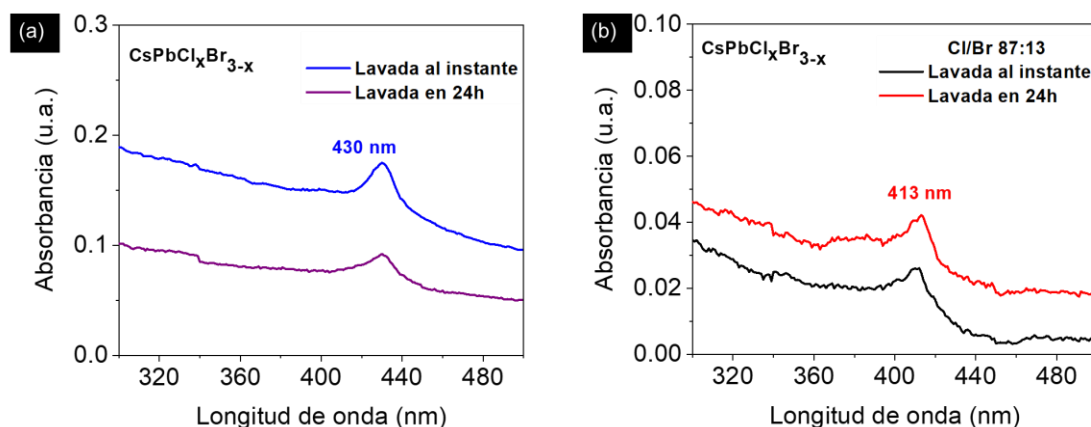


Figura 0.31. Espectros de absorción UV-vis de nano-hojas de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ de muestras sintetizadas a 150°C por 5 min de relación molar Cl/Br de 87:13: a) con atmósfera y b) sin atmósfera de N_2 [192].

4.4.2 Efecto de la relación molar (Cl/Br) en la formación de nano-hojas

En las siguientes figuras se presentan micrografías de las nanoestructuras obtenidas al utilizar como variable la relación molar Cl/Br, donde se mantuvo constante la temperatura de reacción (150°C) y el tiempo de reacción (5 min) sintetizadas bajo atmósfera de nitrógeno.

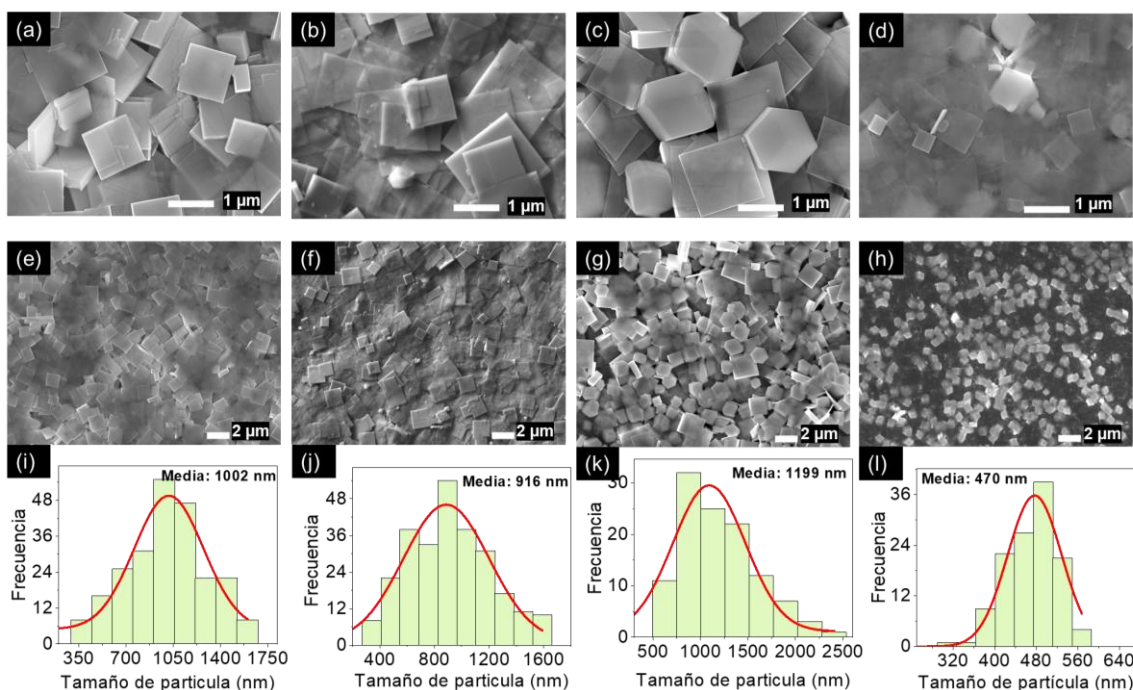


Figura 0.32. Micrografías por MEB de nano-hojas, variando la relación molar Cl/Br a una temperatura de 150 °C a 5 min. (a, e, i) Cl/Br 90:10. (b, f, j) Cl/Br 87:13. (c, g, k) Cl/Br 84:16. (d, h, l) Cl/Br 70:30 [192].

La Figura 4.32 (incisos a, e, i) muestra micrografías de la composición $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_3$, donde se aprecian nano-hojas con un tamaño lateral aproximado de 1 μm y un grosor de 43 nm (Figura 4.33, incisos a y e). Al incrementar la cantidad de Br, $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.87}\text{Br}_{0.13})_3$ se evidenció de igual forma la estructura de hoja con un tamaño promedio ligeramente menor a la composición anterior, de 916 nm. Sin embargo, el grosor creció considerablemente hasta los 203 nm (Figura 4.32, incisos b, f, j; Figura 4.33, incisos b y f). Incrementando la cantidad de Br $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.84}\text{Br}_{0.14})_3$ se observaron tanto estructuras en forma de hojas, así como estructuras cúbicas, con un grosor en la escala micrométrica, siendo su tamaño de estructura promedio de 1199 nm y grosor de 252 nm (Figura 4.32, incisos c, g, k) Por último, con la máxima concentración de Br (Figura 4.32, incisos d, h, l), se obtuvieron cubos formados con una regularidad de tamaño, pero de igual forma se apreciaron las nanoestructuras con forma de hoja, teniendo un tamaño promedio de 470 nm y grosor variable de 233 nm, esto último fue observado en la Figura 4.33 (incisos d y h).

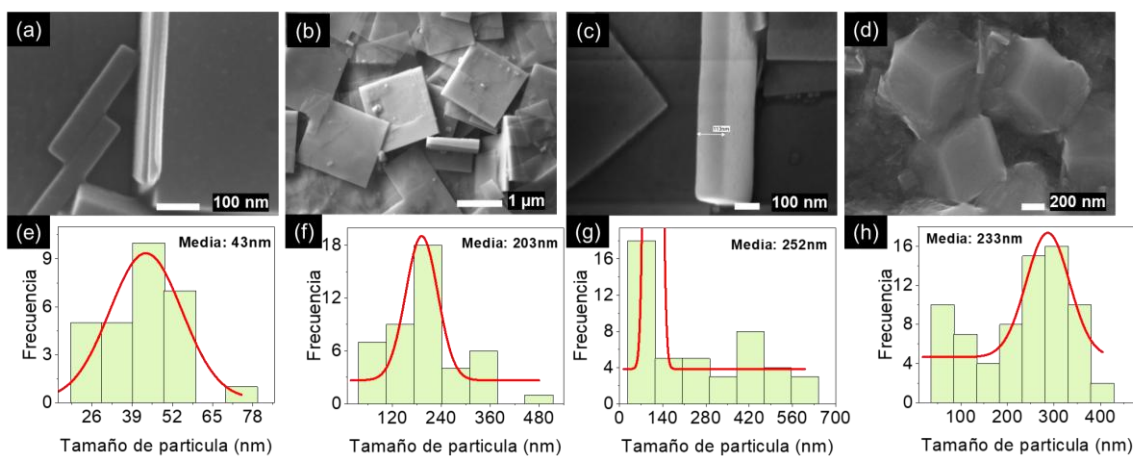


Figura 0.33. Micrografías por MEB del grosor promedio de la síntesis de nano-hojas, variando la relación molar a una temperatura de 150 °C a 5 min. (a, e) Cl/Br 90:10. (b, f) Cl/Br 87:13. (c, g) Cl/Br 84:16. (d, h) Cl/Br 70:30 [192].

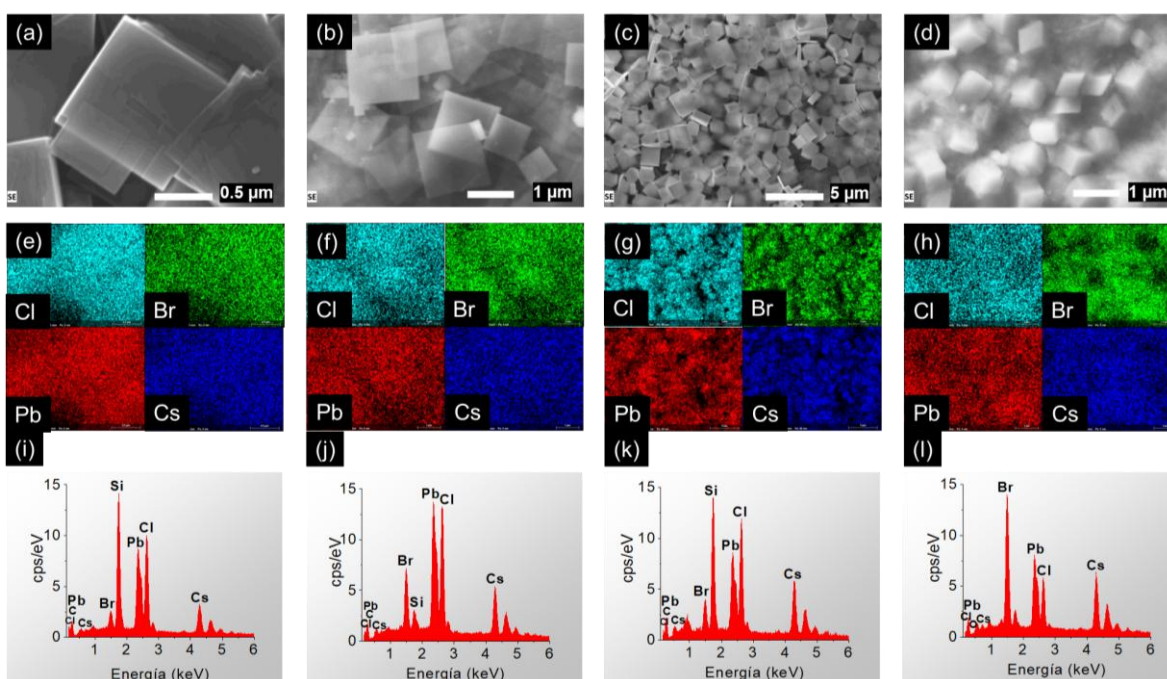


Figura 0.34. Micrografías de la composición química por Espectroscopía de Energía dispersiva de rayos X (EDS) y mapeo de las nanoestructuras de la síntesis de nano-hojas variando la relación molar a una temperatura de 150 °C a 5 min. a,e,i) Cl/Br 90:10, b,f,j) Cl/Br 87:13, c,g,k) Cl/Br 84:16 y d, h, l) Cl/Br 70:30 [192].

La Figura 4.34 presenta micrografías correspondientes a la técnica EDS y mapeo realizado, donde se puede observar los elementos que convergen en este material. Se apreció que se formó una mezcla homogénea y son correspondientes a los elementos de las nano-hojas: Cs, Pb, Cl y Br. De igual manera, la presencia de Si en el espectro EDS se debe a que la muestra



fue colocada en una oblea de este elemento para su debida caracterización. Por tanto, se corroboró la presencia de los elementos mencionados en la estructura.

Se destacaron los diferentes patrones de difracción obtenidos al variarse la relación Cl/Br (Figura 4.35). En las tres muestras caracterizadas, se observó una mezcla de fases cristalinas, donde se corrobora la presencia de diferentes estructuras cristalinas de perovskita que relacionan a CsPbCl_3 y CsPbBr_3 .

Para la relación de $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_3$, el difractograma comprueba que está presente CsPbCl_3 fase tetragonal (PDF 00-018-0366). Para la fase tetragonal se destacaron picos característicos en los siguientes valores de 2θ : 15.87° , 22.5° , 32.03° , 35.62° , 39.14° , 45.65° , 51.33° , los cuales se indexan con los planos cristalográficos (100), (101), (200), (102), (112), (202), (103). Adicionalmente está presente CsPbBr_3 fase cubica (PDF 01-084-0464) donde se destacaron picos característicos en los siguientes valores de 2θ : 15.87° , 22.5° , 32.03° , 35.62° , 39.14° , 45.65° , 51.33° , los cuales se indexan con los planos cristalográficos (100), (110), (200), (210), (211), (220), (310).

Para la relación de $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.84}\text{Br}_{0.16})_3$, el patrón de difracción es muy similar al de la muestra anterior. La diferencia principal apreciable es la intensidad de los picos. Este difractograma presenta también una mezcla de CsPbCl_3 y CsPbBr_3 , donde se pudo comparar con las mismas tarjetas cristalográficas.

Por último, la relación de $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.7}\text{Br}_{0.3})_3$ obtuvo un patrón de difracción consistente con una mezcla de CsPbCl_3 y CsPbBr_3 , donde se pudo comparar con las mismas tarjetas cristalográficas. Solamente que en esta muestra se mostró la existencia de picos característicos de las tarjetas PDF 00-018-0366 y PDF 01-084-0464.

La mezcla de fases cristalinas es indicativa de las concentraciones de los reactivos utilizados, las temperaturas de reacción y el tiempo de reacción. Por lo cual, da una idea general sobre estos parámetros y la manera en la que se afecta el producto final. Sin embargo, esta mezcla de fases es interesante para estudiar su efecto en la aplicación fotovoltaica. Cabe destacar que se varió la relación de Cl/Br y lo que se pudo percibir fue que la muestra con una mayor concentración de Br es más estable en comparación con las que no lo tienen. Para

las primeras dos muestras, la relación es muy cercana. Por consiguiente, este factor no es tan evidente y también pudo deberse a que se ocupa un proceso de lavado más riguroso.

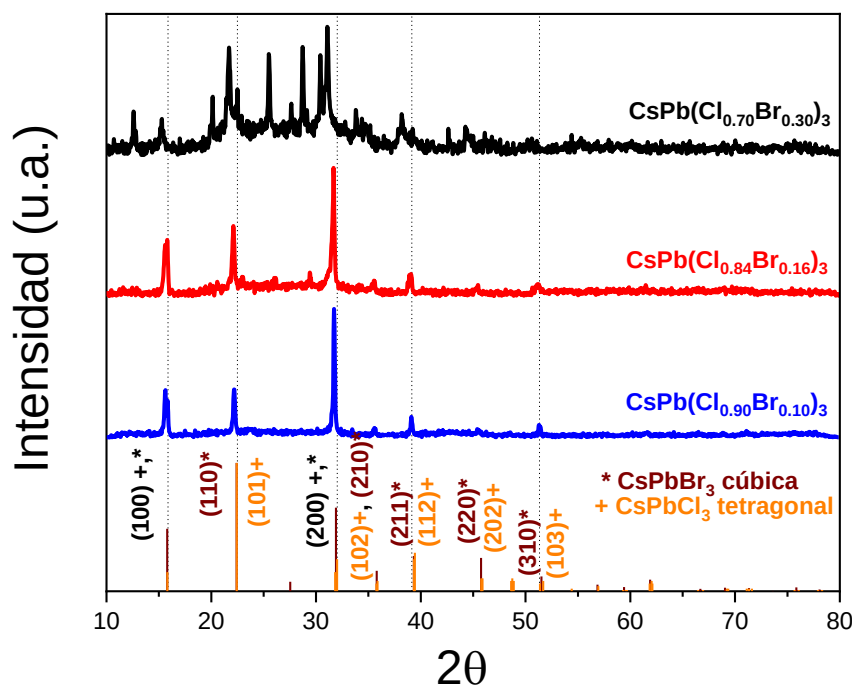


Figura 0.35. Patrones de DRX de nano-hojas de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ a diferentes relaciones de Cl/Br. Modificado de [192].

Los espectros de IR muestran señales similares a los presentados en el apartado anterior (Figura 4.36). Por lo que se puede apreciar las siguientes bandas coincidieron en todos los espectros: 500, 720, 1466, 1542, 2851, 2928 y 3446 cm^{-1} . La banda correspondiente a 500 cm^{-1} es indicativa de enlaces C-Br y C-Cl. La banda a 720 cm^{-1} suele ser indicativa de un movimiento de flexión de C-H. La banda a 1466 cm^{-1} pertenece a la zona de la huella dactilar y son bandas bastante comunes en alcanos, ya que presentan el doblamiento y tijereo (respectivamente) de enlaces C-H, correspondientes a $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$. La banda a 1542 cm^{-1} parece corresponder a la flexión del enlace N-H, correspondiente a una amina. Las bandas de 2851 y 2928 cm^{-1} pertenecen al estrechamiento de los enlaces C-H pertenecientes a alcanos, CH_2 y CH_3 , principalmente. Por último, la señal a 3446 cm^{-1} parece ser indicativa

del movimiento de tensión del enlace N-H, que corresponde a una amina alifática primaria, como en el caso de la oleilamina.

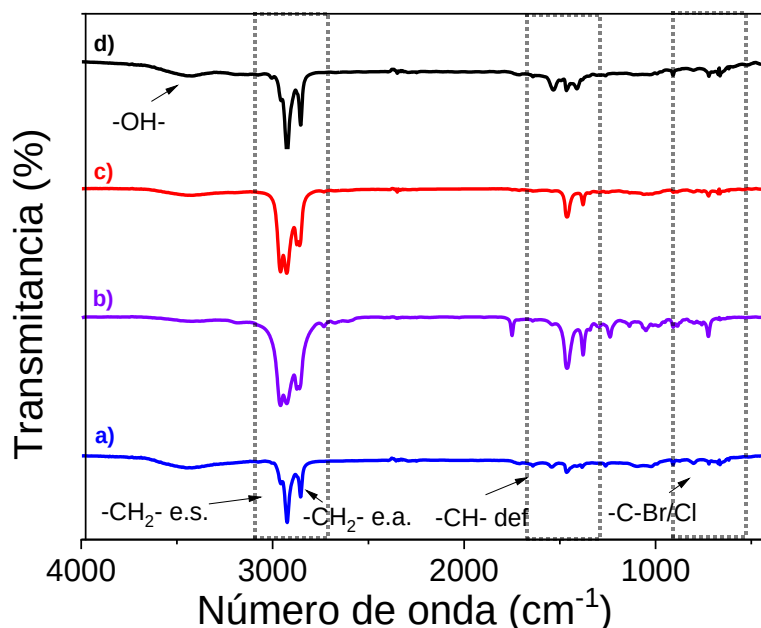


Figura 0.36. Espectros de IR de nano-hojas de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ variando la relación molar de Cl/Br: a) 90:10, b) 87:13, c) 84:16 y d) 70:30 [192].

Sin embargo, existen señales que no se presentaron. La banda a 1191 cm^{-1} es indicativa tensión del enlace C-O. Esta señal solamente aparece de forma evidente en el espectro correspondiente a la Figura 4.36 (inciso b), que se apoya con la banda a 1700 cm^{-1} aproximadamente, que es indicativa a la señal del grupo C=O. Esto parece indicar que en dicha muestra existen señales de ácido oleico.

Por el lado de la relación Cl/Br no pareció existir una tendencia al aumentar la concentración de Br o viceversa. Si bien, los espectros no son iguales, lo que pasó fue un cambio en el porcentaje de transmitancia de las bandas anteriormente mencionadas. Sin embargo, sí se apreció que los haluros tienen interacción con la estructura de los agentes surfactantes, como se puede visualizar de manera común en los espectros.

La Figura 4.37 indica los espectros de absorción de las muestras con la composición $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ sintetizadas a una temperatura de 150 °C por 5 min, variando la concentración molar de Cl/Br: 90:10, 87:13, 84:16 y 70:30. Las muestras de 90 a 84% de Cl se observa un

solo pico de absorción que se recorre de 419, 430 a 431 nm, conforme se aumenta la concentración de Br dentro de la estructura, que es consistente con lo reportado en la literatura. Mientras que la muestra con una relación molar de $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.7}\text{Br}_{0.3})_3$ presentó dos picos de absorción a 421 a 455 nm, sugiriendo que existe la presencia de emisión de segregados de CsPbCl_3 a 421 nm y de CsPbBr_3 hacia 455 nm, sugiriendo una distribución de tamaños para este caso [59, 63, 109].

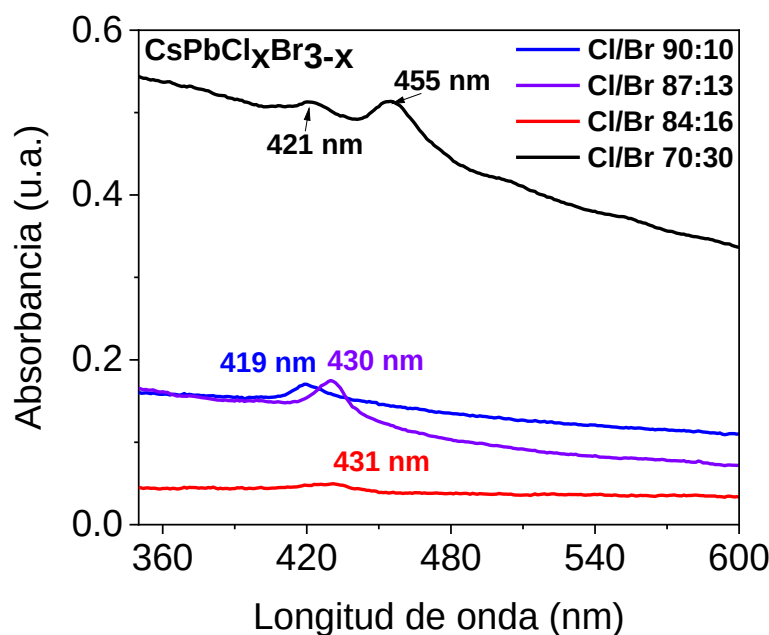


Figura 0.37. Espectros de absorción UV-vis de nano-hojas de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ de muestras sintetizadas a 150 °C por 5 min, variando la relación molar de Cl/Br [192].

La Figura 4.38 indica los espectros de las muestras sintetizadas a 150 °C por 5 min con diferente relación molar de Cl/Br. Se observaron las diferencias en la intensidad de emisión, obteniendo una mayor emisión en la muestra con relación molar $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.7}\text{Br}_{0.3})_3$, con un pico en 462 nm. Mientras que la emisión de las muestras con una relación molar $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.84}\text{Br}_{0.16})_3$ y $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_3$, se encontraron con una banda de emisión de 440 y 439 nm, respectivamente. Siendo así que, a mayor concentración de Br, se obtuvo una mayor fuente de emisión [63, 111, 112].

Adicionalmente, se realizaron las mediciones de FWHM y el área bajo la curva (Tabla 4.3). Dichos resultados indican que los picos son estrechos, lo cual indicó la pureza de las nano-hojas de perovskita obtenidas, debido a que en la literatura se reporta un rango de 12 a 42 nm [59, 63, 112, 190]

Tabla 0.3. Parámetros obtenidos de los espectros de emisión de nano-hojas de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$

Relación de Cl/Br	λ (nm)	FWHM (nm)	Área bajo la curva
70:30	462	22.03416	10,3981.7
84:16	440	23.46195	26,448.5
90:10	439	26.74803	35,359.8

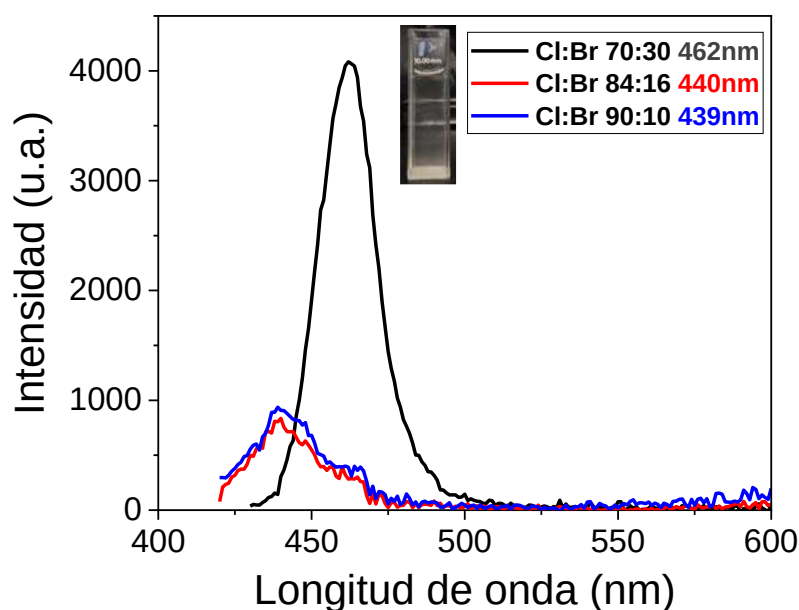


Figura 0.38. Espectros de emisión de nano-hojas de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ sintetizadas a 150 °C por 5 min, variando la relación molar de Cl/Br. Fuente de excitación ($\lambda_{\text{excitación}}$) de 405 nm. Modificado de [192].

En conclusión, las propiedades ópticas pueden ser modificadas por diversos factores: el efecto del tamaño del material y la temperatura de reacción son variables factibles. Por un lado, no se apreció una diferencia significativa con respecto a la síntesis con ambiente de N_2 o sin él, así como del tiempo de reacción. No obstante, la variación en la relación Cl/Br fue consistente con lo que reporta la literatura, debido a que la absorción y emisión se recorrían

a longitudes de onda mayores cuando se aumentó la concentración de Br [10, 59, 63, 95, 101, 185].

4.4.3 Efecto del tiempo de reacción en la formación de nano-hojas

La Figura 4.39 muestran distintas micrografías de la síntesis variando el tiempo de reacción de 3 a 7 min a una temperatura constante de 150 °C y una relación Cl/Br de 90:10.

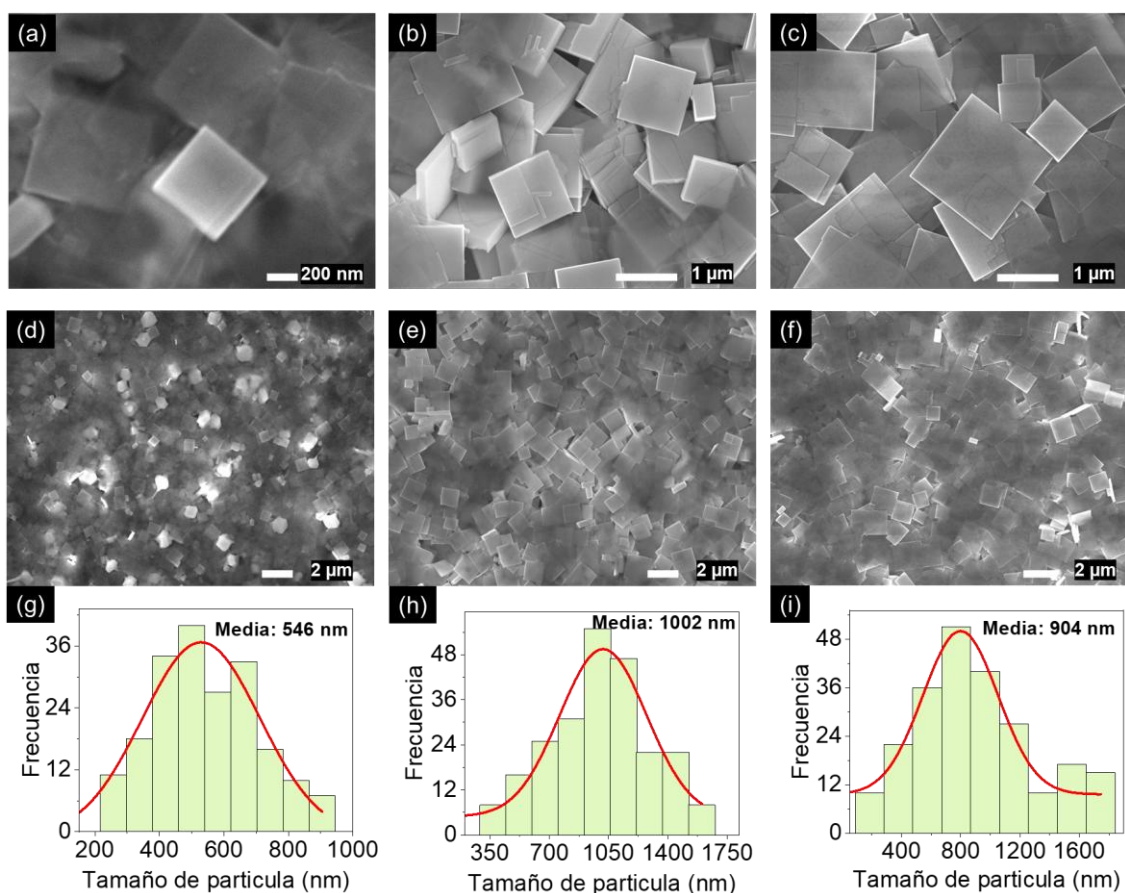


Figura 0.39. Micrografías por MEB de nano-hojas, a distintos tiempos de reacción a temperatura de 150 °C. a,d,g) Cl/Br 90:10 por 3 min, b,e,h) Cl/Br 90:10 por 5 min y c,f,i) Cl/Br 90:10 por 7 min [192].

Específicamente, al tiempo de 3 min (Figura 4.39, incisos a, d, g), se observó que el tamaño de las nano-hojas ronda en los 546 nm y grosor de 53 nm (Figura 4.40, incisos a y d). Mientras que para el tiempo de 5 min (Figura 4.39, incisos b, e, h), se apreció que el tamaño de las estructuras promedio incrementó a 1 μ m, manteniendo aproximadamente el mismo grosor (43 nm) (Figura 4.40, incisos b y e). Finalmente, para el tiempo de 7 min (Figura 4.39, incisos

c, f, i), se observaron estructuras de tamaño promedio de 904 nm y grosor de 114 nm (Figura 4.40, incisos c y f). Se puede concluir que las nanoestructuras donde mejor se apreciaron las nano-hojas, definidas con un espesor promedio en 43 nm y longitud de 1 μm , son las muestras sintetizadas con un tiempo de reacción de 5 min.

Además, se realizó el análisis químico semicuantitativo utilizando análisis por EDS, donde se apreció la dispersión de rayos X de los elementos: Cs, Pb, Cl y Br (Figura 4.41). Se apreció que se formó una mezcla homogénea. La presencia de la señal de Si se debió a que estas muestras fueron caracterizadas en las mismas condiciones que las demás.

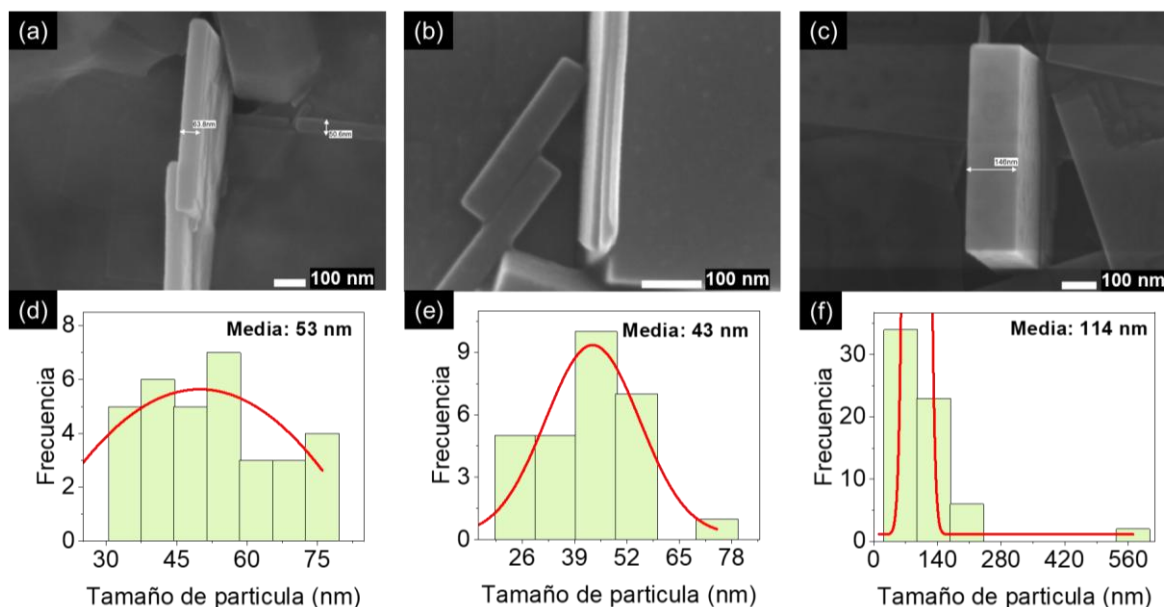


Figura 0.40. Micrografías por MEB del grosor promedio de la síntesis de nano-hojas, a distintos tiempos de reacción a temperatura de 150 °C. a,d) Cl/Br 90:10 por 3 min, b,e) Cl/Br 90:10 por 5 min y c,f) Cl/Br 90:10 por 7 min [192].

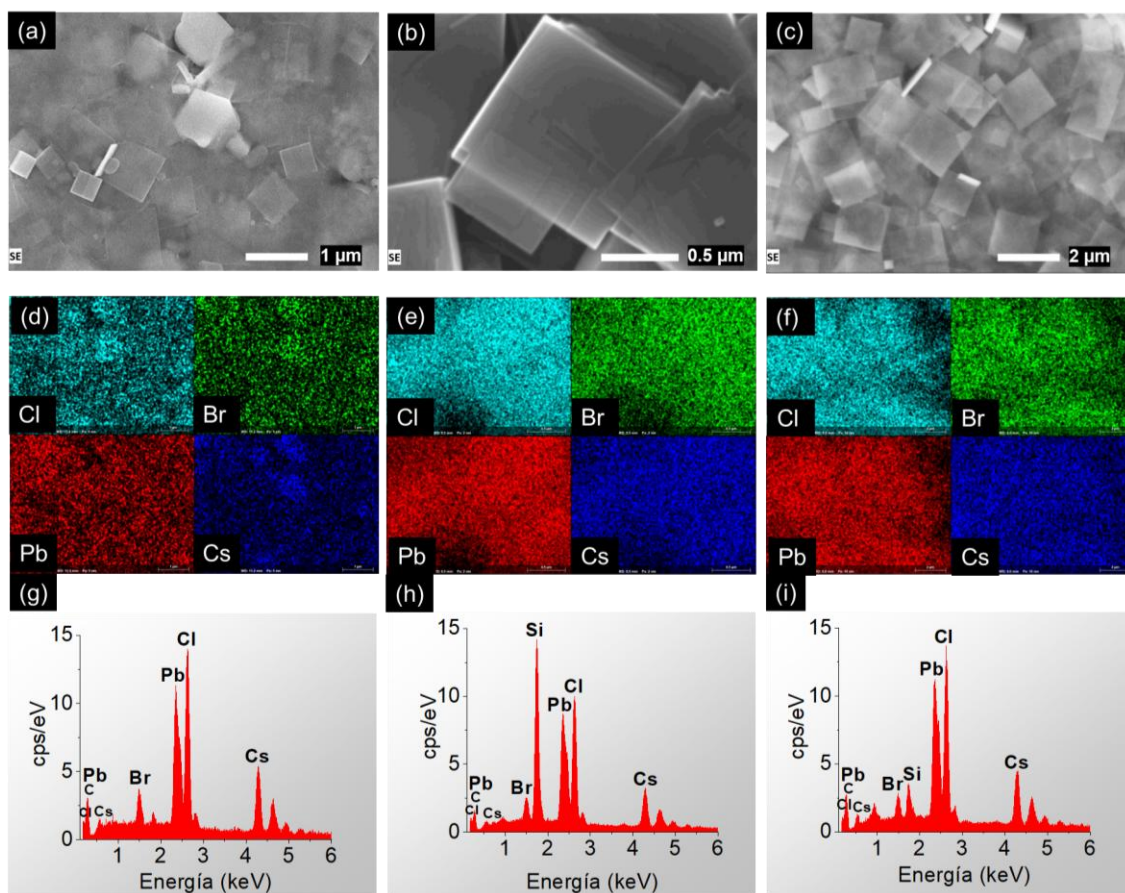


Figura 0.41. Micrografías de la composición química por Espectroscopía de Energía dispersiva de rayos X (EDS) y mapeo de la síntesis de nano-hojas, a distintos tiempos de reacción a temperatura de 150 °C. a,d,g) Cl/Br 90:10 por 3 min, b,e,h) Cl/Br 90:10 por 5 min y c,f,i) Cl/Br 90:10 por 7 min [192].

Para el caso del tiempo de reacción, los espectros de IR muestran diferentes señales que indican grupos funcionales similares a las presentadas anteriormente (Figura 4.42). Por lo que se puede apreciar las siguientes bandas coincidieron en todos los espectros: 725, 1377, 1466, 2869, 2928 y 3451 cm^{-1} . La banda correspondiente a 725 cm^{-1} suele ser indicativa de un movimiento de flexión de C-H, donde también se puede apreciar vibraciones de enlaces C-Cl y C-Br. Las bandas a 1377 y 1466 cm^{-1} pertenece a la zona de la huella dactilar y son bandas bastante comunes en alcanos, ya que presentan el doblamiento y tijereo de enlaces C-H, correspondientes a $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$. Las bandas de 2869 y 2928 cm^{-1} pertenecen al estrechamiento de los enlaces C-H pertenecientes a alcanos, CH_2 y CH_3 , principalmente. Por último, la señal a 3451 cm^{-1} parece ser indicativa del movimiento de tensión del enlace N-H, que corresponde a una amina alifática primaria, como en el caso de la oleilamina.

Por consiguiente, las bandas mencionadas anteriormente y que corresponden precisamente al hexano y oleilamina. Para el caso de la muestra sintetizada a un tiempo de 5 min, las señales indicativas a la deformación y flexión de enlaces C-H es mucho menor.

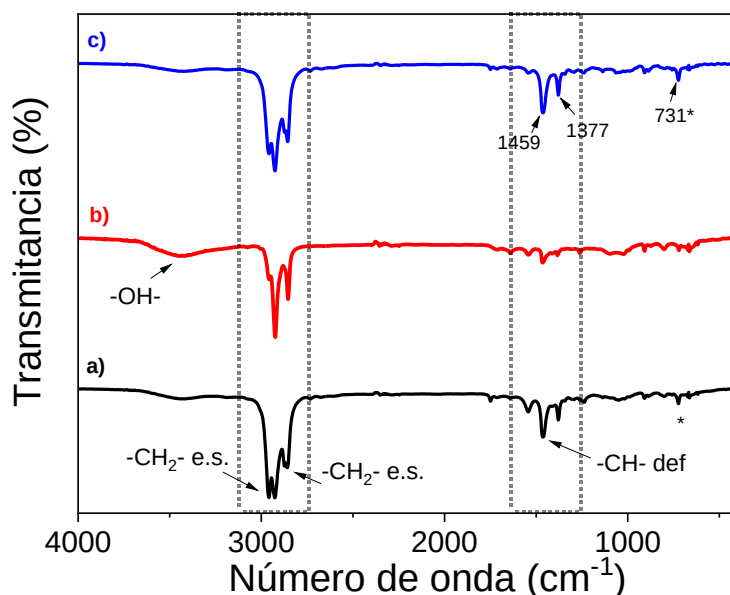


Figura 0.42. Espectros de IR de nano-hojas de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ con una relación molar de Cl/Br de 90:10, variando el tiempo de reacción: a) 3, b) 5 y c) 7 min [192].

La Figura 4.43 expone los espectros de absorción de las muestras con la composición $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ sintetizadas a una temperatura de 150 °C con una relación molar Cl/Br de 90:10, variando el tiempo de reacción de 3, 5 y 7 minutos, donde se presentaron una banda de absorción a 417, 419 y 418 nm, respectivamente. Una banda de absorción dentro del rango aproximado de 400 nm sugiere la presencia de nanomateriales de perovskita con la composición de $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ [59, 63, 105, 107, 109, 112]. Se apreció que, a diferente tiempo de reacción, la absorción presentó un mínimo corrimiento, que coincide con la absorción de puntos cuánticos de CsPbCl_3 . En esto último se observó que existe una mayor cantidad del Cl^- que Br^- en la estructura. Hay que apreciar que este corrimiento no sigue una tendencia conforme aumente el tiempo de reacción.

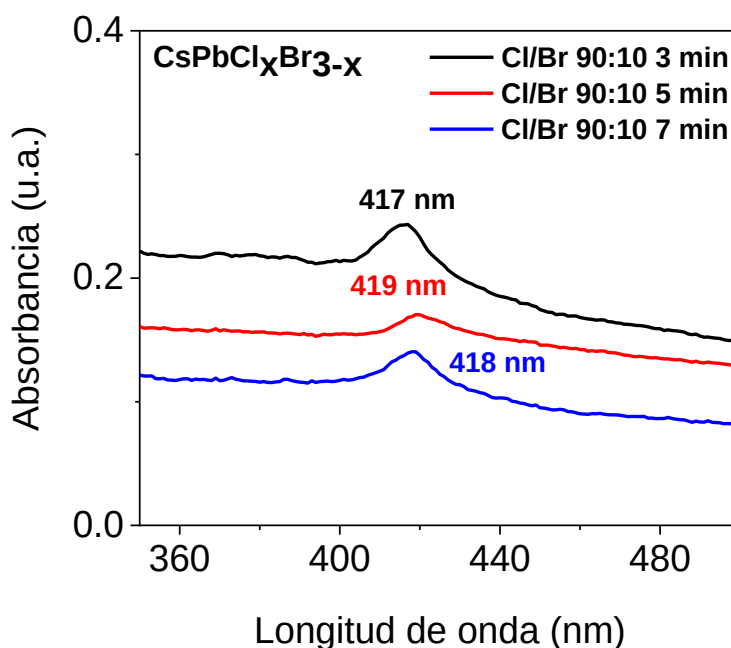


Figura 0.43. Espectros de absorción UV-vis de nano-hojas de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ de muestras sintetizadas a 150 °C con relación molar de Cl/Br de 90:10, variando el tiempo de reacción: 3, 5 y 7 min [192].

4.5 Caracterización y evaluación fotovoltaica de celdas solares de nanoestructuras de perovskita

A lo largo del presente proyecto, se estuvo trabajando en la fabricación de celdas solares de puntos cuánticos de perovskita. La arquitectura de estas se estuvo variando a lo largo del tiempo, de acuerdo con las necesidades y la disponibilidad de recursos. La literatura fue determinante para poder llegar a una arquitectura propuesta al final del proyecto de tesis doctoral. Es debido a esto que se presentan diferentes lotes para las celdas solares y un estudio detallado del foto-electrodo de puntos cuánticos de perovskita para poder llegar a una arquitectura tentativa, que posteriormente pueda ser evaluada. Para llegar a este punto, primeramente, es sumamente necesario tener un análisis detallado de las nanoestructuras propuestas, que hasta este punto se explicó en los puntos anteriores del presente capítulo.

4.5.1 Primer lote para celdas solares de CsPbBr_3

Las condiciones para el depósito de CsPbBr_3 fue por spin-coating. No obstante, se verificó la unión de los mismos sobre la capa compacta de TiO_2 . La Figura 4.44 denota la diferencia

de color para las muestras correspondientes a puntos cuánticos CsPbBr_3 a una temperatura de reacción de 130°C . La naturaleza estable de este tipo de puntos cuánticos, permitieron que las muestras resistieran condiciones ambientales al momento de ensamblar las celdas.

La diferencia de color es debida por el material selectivo a huecos (spiro-OMeTAD), por lo cual estas muestras fueron los mejores candidatos para el deposito del contraelectrodo. También se aprecia una diferencia entre las celdas con capa mesoporosa de TiO_2 (Figura 4.44, incisos c y d) con las que no la presentan (Figura 4.44, incisos a y b). La Figura 4.45 relaciona las celdas con puntos cuánticos CsPbBr_3 sintetizados a 155°C , donde las películas son más homogéneas, donde la celda (Figura 4.44, inciso d) presentó un color deseado, así como mayor uniformidad en el deposito de la capa de spiro-OMeTAD [94, 193].

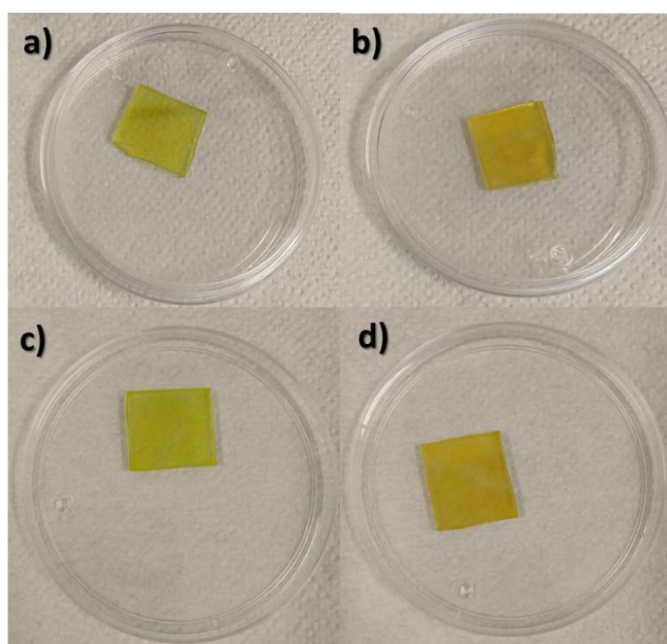


Figura 0.44. Celdas solares de puntos cuánticos de perovskita CsPbBr_3 sintetizados a 130°C sin contraelectrodo metálico: a) c- TiO_2 sin spiro-OMeTAD, b) c- TiO_2 con spiro-OMeTAD, c) c- $\text{TiO}_2/\text{m-TiO}_2$ sin spiro-OMeTAD y d) c- $\text{TiO}_2/\text{m-TiO}_2$ con spiro-OMeTAD

Finalmente, las celdas donde se depositaron puntos cuánticos CsPbBr_3 sintetizados a 180°C , presentaron diversas dificultades, siendo necesario depositar de 5 a 15 capas con el fin de pigmentar la celda solar con este material. La Figura 4.46 indica las muestras correspondientes, comparandose con las que tienen spiro-OMeTAD y capa mesoporosa de TiO_2 .

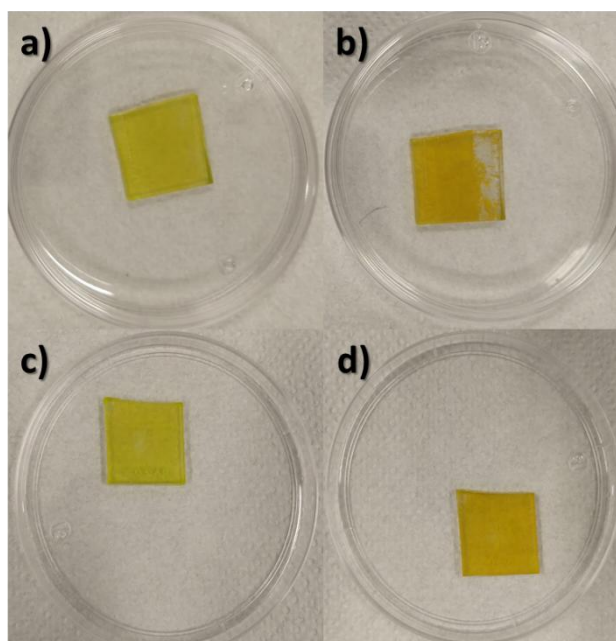


Figura 0.45. Celdas solares de puntos cuánticos de perovskita CsPbBr_3 sintetizados a 155°C sin contraelectrodo metálico: a) c-TiO_2 sin spiro-OMeTAD, b) c-TiO_2 con spiro-OMeTAD, c) $\text{c-TiO}_2/\text{m-TiO}_2$ sin spiro-OMeTAD y d) $\text{c-TiO}_2/\text{m-TiO}_2$ con spiro-OMeTAD

Por consiguiente, se puede observar que las celdas que tienen capa mesoporosa de TiO_2 como soporte presentan características que indique una mejor fotogeneración, a comparación de las celdas que unicamente tienen capa compacta de TiO_2 . Otro aspecto fundamental es que las muestras correspondientes a precipitados de 130 y 155°C presentan un color verde que tiñe con mayor facilidad a comparación de las de 180°C , por lo que se requiere una menor cantidad de capas para obtener vidrios con un color más distintivo [36, 82, 94, 193, 194].

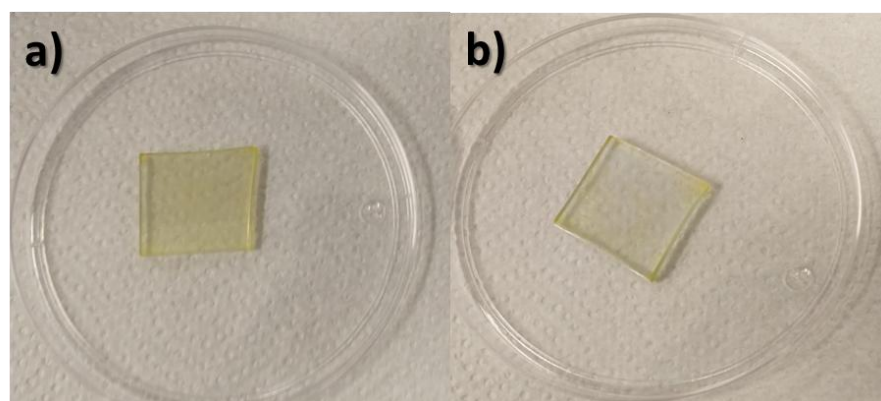


Figura 0.46. Celdas solares de puntos cuánticos de perovskita CsPbBr_3 sintetizados a 180°C sin contraelectrodo metálico: a) $\text{c-TiO}_2/\text{m-TiO}_2$ sin spiro-OMeTAD y b) $\text{c-TiO}_2/\text{m-TiO}_2$ con spiro-OMeTAD



Por otro lado, las muestras preparadas con pintura de plata y grafito, fueron medidas en el simulador solar VeraSol. Estas muestras fueron montadas en el equipo. Los resultados fueron variables para estas pruebas piloto; sin embargo, se evidenció que los puntos cuánticos CsPbBr_3 tienen potencial como material fotogenerador. La Figura 4.47 presenta una curva J-V para el caso de puntos cuánticos de CsPbBr_3 sintetizados a 130°C , que tiene como soporte capa mesoporosa de TiO_2 [82].

La Tabla 4.4 indica los parámetros fotovoltaicos que fueron determinados mediante la curva J-V, donde se muestra una J_{sc} de $4.10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, V_{oc} de 0.4340 V , FF de 0.3056 y PCE de 0.0005% [83, 84]. Estos parámetros no son los más altos para celdas solares de puntos cuánticos de perovskita, tomando en cuenta que hasta el momento se han obtenido eficiencias cercanas a 14.61% [1, 42]. Sin embargo, son indicativos que los puntos cuánticos de perovskita tienen potencial para su aplicación en celdas solares. Esta prueba piloto da una idea general, que si bien la fotogeneración no es la óptima y la recombinación puede ser un factor importante, se tomaron en cuenta ciertos aspectos que son recomendables no repetir para pruebas similares posteriores.

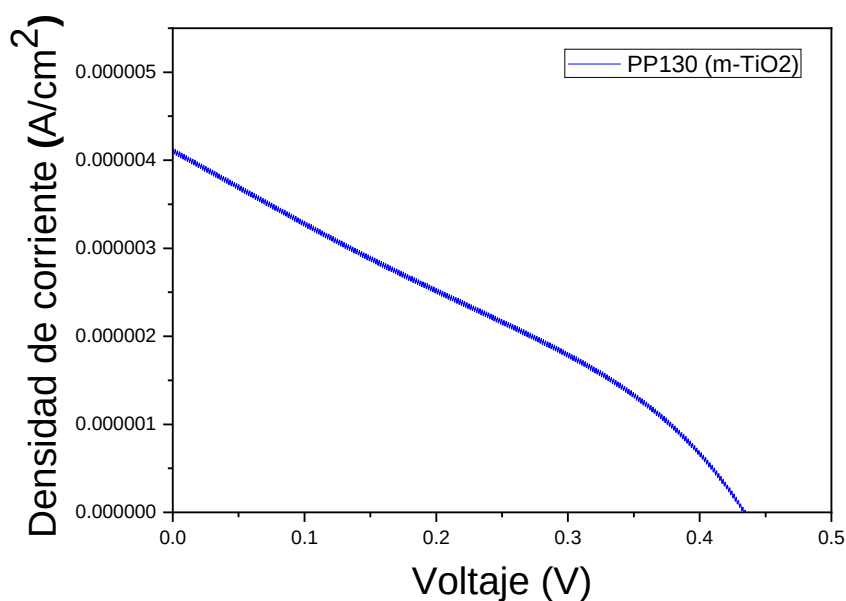


Figura 0.47. Curva J-V de una celda solar de puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3



Tabla 0.4. Parámetros fotovoltaicos de una celda solar de puntos cuánticos CsPbBr₃

Muestra	J_{sc}	V_{oc}	FF	PCE
	$A \cdot cm^{-2}$	V	-	%
PP-130 con m-TiO ₂	$4.10 \cdot 10^{-6}$	0.4340	0.3056	0.0005

4.5.2 Segundo lote para celdas solares de CsPbBr₃

Las condiciones para el depósito de CsPbBr₃ para este lote fue por inmersión. La naturaleza estable de este tipo de puntos cuánticos, permitieron que las muestras resistieran condiciones ambientales al momento de ensamblar las celdas.

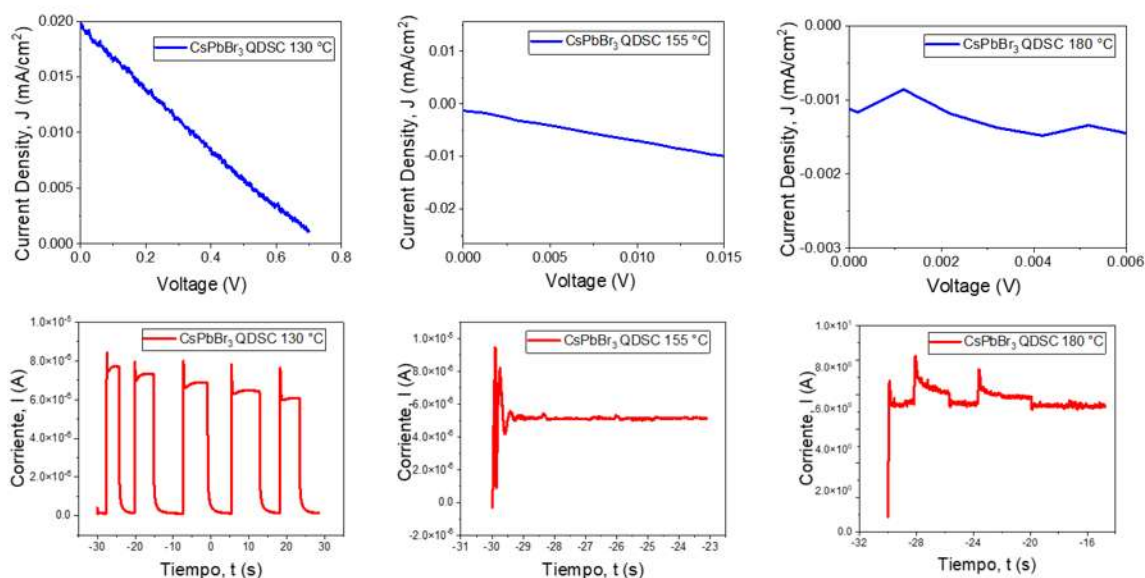


Figura 0.48. Curvas J-V (Arriba) y Cronoamperometría (Abajo) de celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos de CsPbBr₃ sintetizados a distintas temperaturas de reacción: 130 °C, 155 °C y 180 °C

Se realizaron 60 mediciones en 16 muestras, cada muestra tiene 5 píxeles medibles. Sin embargo, existieron ciertas complicaciones para las mediciones llevadas a cabo. Las curvas J-V reportadas parecen indicar la presencia de corto circuito en dichos dispositivos. La Figura 4.48 presenta las curvas J-V correspondientes para las tres muestras, apoyado de otro análisis conocido como Cronoamperometría, el cual tiene el objetivo de determinar si existe una variación de corriente en el tiempo cuando la muestra es expuesta en condiciones de un sol.



Las gráficas determinan que si bien las corrientes son negativas, el estímulo con la lámpara del simulador solar parece indicar que el dispositivo reacciona, aunque el valor es tan pequeño, que apenas es apreciable [41, 58, 135, 148, 195-198].

De esta forma, se determinaron los parámetros fotovoltaicos: J_{sc} , V_{oc} , FF y PCE de muestras representativas. La Tabla 4.5 presenta los valores de dichos parámetros, donde se evidencia una corriente extremadamente pequeña, con valores de voltaje que llegan hasta 0.7 V aproximadamente. A simple vista con la información obtenida de las curvas J-V y los parámetros obtenidos de ella, se establece que la fotogeneración es ineficiente; y que a partir de los valores de V_{oc} se puede decir que es muy probable que existan procesos de recombinación. Estos dos factores, principalmente, afectan el FF y la PCE de las muestras, valores extremadamente pequeños. En conclusión, se logró la construcción de una celda solar a base de TiO_2 con puntos cuánticos de perovskita de $CsPbBr_3$ con una eficiencia promedio de $1.17 \times 10^{-3}\%$ con una densidad de corriente de 0.0196 mA/cm^2 , así como un voltaje a cortocircuito de 0.7 V [1].

Tabla 0.5. Parámetros fotovoltaicos correspondientes a celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos de perovskita de $CsPbBr_3$ a diferentes temperaturas de síntesis: 130, 155 y 180 °C

Muestra	J_{sc}	V_{oc}	FF	PCE
	mA/cm^2	V	%	%
130 °C	0.0196	0.7287	24.5756	3.5100×10^{-3}
155 °C	-0.0014	-0.0020	21.0806	5.9026×10^{-7}
180 °C	-0.0011	-0.0188	49.5829	1.0254×10^{-5}

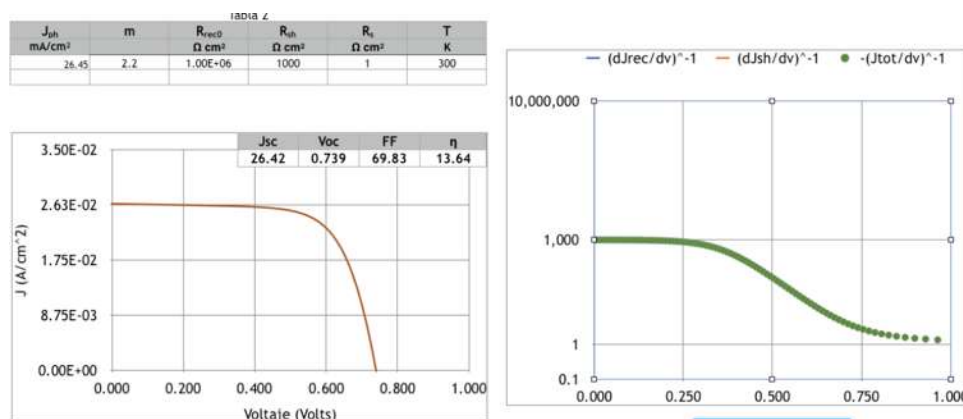


Figura 0.49. Curva J-V (Izquierda) y Primera derivada dJ/dV (Derecha) con parámetros fotovoltaicos ideales para celdas solares de perovskita.



No obstante, estas técnicas no son suficientes para determinar exactamente qué está pasando dentro de estos dispositivos. Las curvas J-V fueron tratadas, y se obtuvo una curva a partir de la primera derivada de las curvas J-V. Esta curva ofrece información sobre tres tipos de resistencias: R_{sh} , R_s y R_{rec} . Idealmente, cuando una curva J-V tiene un FF aproximado de 69%, esta curva denota una clara diferencia en los valores de ambas resistencias: R_{rec} tiene un carácter exponencial con el voltaje, por lo que se representa como una línea inclinada en dichas gráficas semi logarítmicas. R_s y R_{sh} son constantes con el voltaje, así que tienden a representarse como líneas horizontales. Ahora el gráfico de la Primera Derivada establece la relación entre ellas. R_{rec} y R_{sh} están en paralelo, así que al sumarse forman una nueva resistencia conocida como R_1 donde dominará la más pequeña de las 2. A bajo voltaje domina R_{sh} y a medio voltaje domina R_{rec} . R_s y R_1 están en serie, así que domina la más grande de las 2, lo que hace que normalmente R_s solo sea visible a altos voltajes (Figura 4.49). En el presente estudio, los rangos de visibilidad de una resistencia u otra se ven afectados por su magnitud haciendo que solo se vea una u otra, por lo que no se sabe exactamente qué resistencia predomina (Figura 4.50). Por consiguiente, se sugiere que existe corto circuito, que hay una notable falla en los contactos y que la transferencia de carga evidentemente no se está dando como debería darse [8, 29, 41, 58, 71, 123, 148, 161, 167, 191, 196-200].

En conclusión, se tiene un problema con la arquitectura, por lo que no es posible concluir que los resultados derivados de la caracterización fotovoltaica únicamente tenga presente como único factor la naturaleza de los puntos cuánticos utilizados.

Adicionalmente, se realizó la caracterización de las presentes celdas solares por dos técnicas: MEB y FTIR. En este apartado, se describen los resultados obtenidos.

Con MEB, se visualizó la morfología de las capas depositadas en los dispositivos, así como la superficie de las celdas solares. En estas micrografías frontales, se esperaría tener capas uniformes. Esto se aprecia en la Figura 4.51, sobre todo en la celda solar correspondiente a 155 °C. A su vez, se realizó el análisis químico semicuantitativo, para determinar el porcentaje atómico de Cs, Pb y Br, los cuales variaron en las tres muestras con cantidades sumamente bajas; a excepción de la primera muestra (130 °C). Esto último se debe

principalmente al deposito de las otras películas, las cuales se encuentran en mayor cantidad [58, 196].

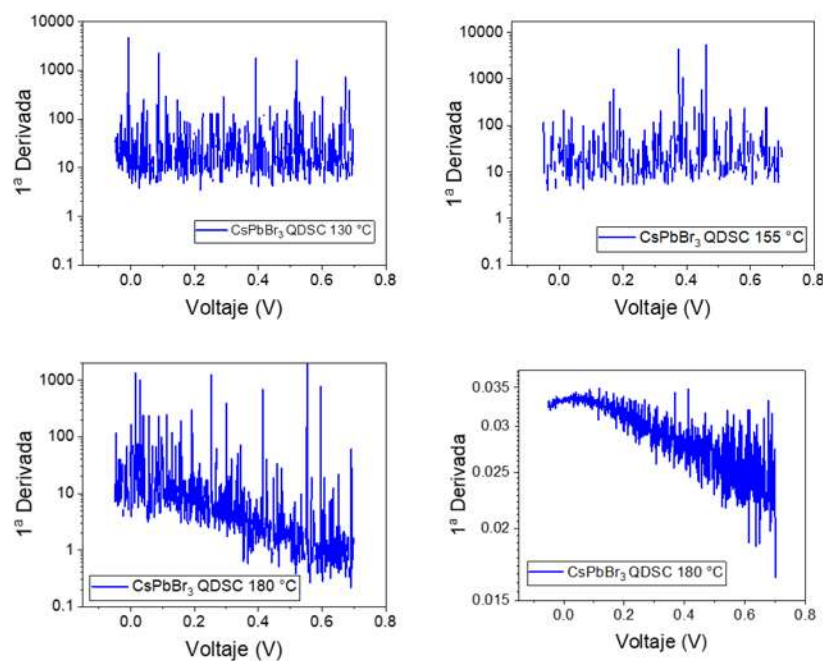


Figura 0.50. Primera derivada dJ/dV (Derecha) de celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos de CsPbBr_3 sintetizados a distintas temperaturas de reacción: 130 °C, 155 °C y 180 °C

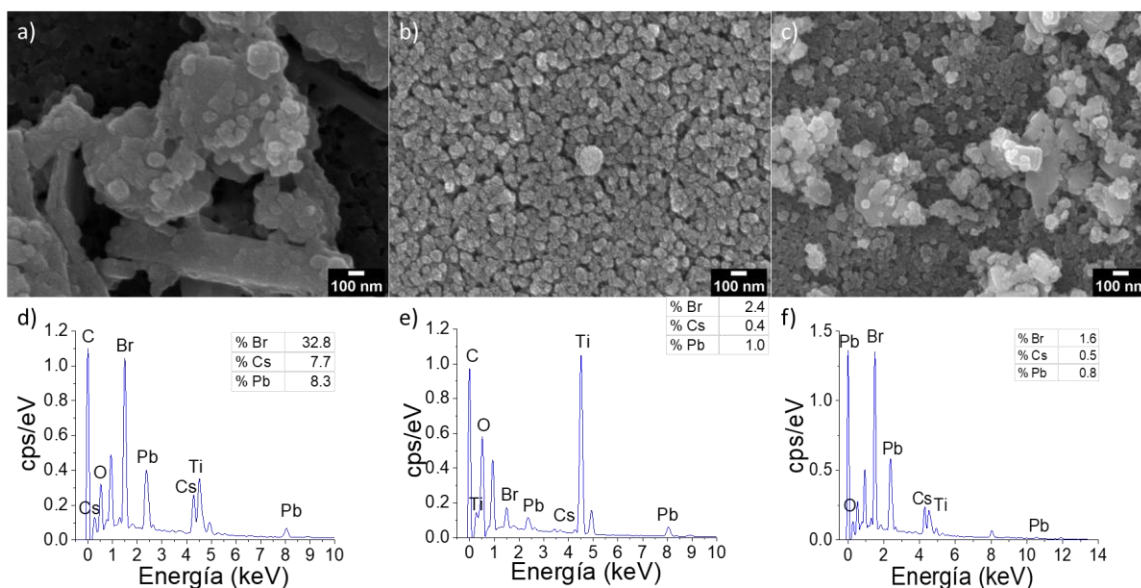


Figura 0.51. Micrografías frontales de MEB correspondientes a celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos de CsPbBr_3 sintetizados a distintas temperaturas de reacción: a) 130 °C, b) 155 °C y c) 180 °C. Espectros EDS: 130 °C (d), 155 °C (e) y 180 °C (f).

Mediante FTIR, se comprobó la presencia de grupos funcionales relacionados a compuestos orgánicos presentes en las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 . Para esto, se prepararon las muestras, mediante el raspado de las películas depositadas en los dispositivos. La muestra sólida se mezcló con bromuro de potasio (KBr) en relación 1:10 para obtener una pastilla, la cual es analizada por el espectroscopio.

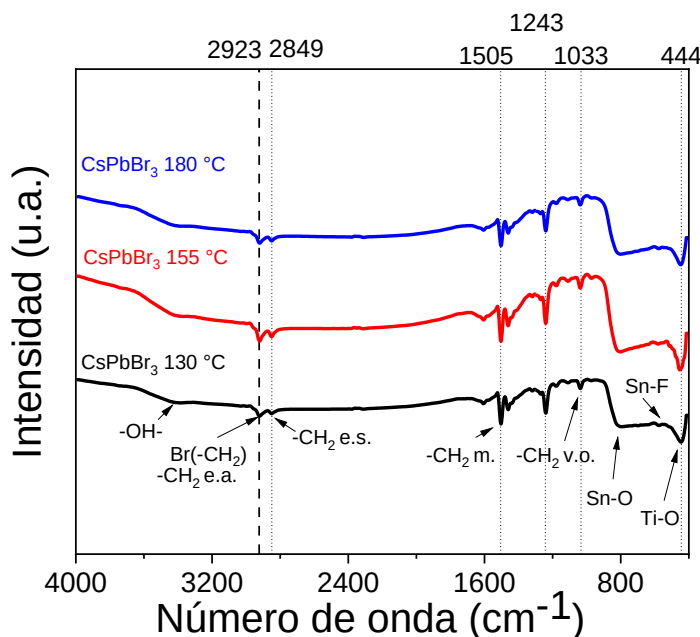


Figura 0.52. Espectros de IR correspondientes a celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos de CsPbBr_3 sintetizados a 130 °C, 155 °C y 180 °C

La Figura 4.52 muestra los espectros de IR correspondientes a los tres dispositivos medidos. En esta comparación se aprecian bandas a 444, 1033, 1243, 1505, 2849 y 2923 cm^{-1} . La banda a 444 cm^{-1} es indicativa del enlace Ti-O, los cuales están presentes en el TiO_2 . Las bandas correspondientes a 1033 y 1243 cm^{-1} pertenecen a señales de éteres aromáticos, los cuales corresponden al spiro-OMeTAD. La banda de 1505 cm^{-1} pertenece a dobletes de enlace C-H en grupos aromáticos, que pertenecen al spiro-OMeTAD. Las bandas de 2849 y 2923 cm^{-1} pertenecen al estrechamiento de los enlaces C-H pertenecientes a alcanos. Lo que hace indicar que estas bandas corresponden residuos orgánicos presentes en los puntos cuánticos como 1-octadeceno o hexano. No podría ser ácido oleico u oleilamina, porque no existen bandas características de estas sustancias. La diferencia de intensidades en las tres muestras



es mínima pero sumamente significativa en la región de 400 a 600 cm^{-1} , lo que podría indicar diferente cantidad de TiO_2 en ambas muestras.

4.5.3 Pruebas preliminares para celdas solares de $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$

Para este último caso, el estudio se enfocó principalmente en la fabricación del foto-electrodo, el cual se compone del sustrato, el material selectivo a electrones y el material foto-generador. La arquitectura propuesta del foto-electrodo fue: $\text{FTO}/\text{SnO}_2/\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ [176, 196]. Este análisis fue trabajado durante un tiempo y se dividió en dos partes fundamentales. La primera implicó pruebas para el depósito utilizando un spin-coater previamente fabricado de estudios previos [201]. La segunda consistió en la fabricación de los foto-electrodos mencionados anteriormente.

La primera parte fue caracterizada morfológica y superficialmente para evaluar la calidad de la película de nanomateriales de perovskita depositada sobre el sustrato. Únicamente fue caracterizada por MEB. Ahora bien, la segunda parte fue montada y caracterizada. Las técnicas empleadas fueron: MEB, DRX y Espectroscopia UV-vis. A continuación, se presentan los resultados en torno a la caracterización misma de estos dispositivos.

Para la primera parte de estas pruebas, en las micrografías analizadas, se puede apreciar un depósito uniforme, donde es necesario realizar cortes precisos a los vidrios utilizados para poderlo apreciar con mayor detalle. Visualmente, la apariencia de los depósitos es potencialmente favorable (Figura 4.53). La Figura 4.54 muestra que el grosor de los depósitos de nanoestructuras de perovskita tuvo resultados variables, dependiendo del tipo de vidrio y de la cantidad de muestra utilizada.

Cabe destacar que no hubo un control en la concentración de nanoestructuras de perovskita. El grosor aumentó conforme se fue disminuyendo el volumen de la muestra. Esto se pudo deber a que, a menor volumen depositado, la muestra se adhirió más fácilmente al sustrato. Es necesario mencionar que estas pruebas preliminares fueron realizadas múltiples veces para controlar variables que tengan que ver con el manejo del equipo y que el equipo utilizado fue realizado manualmente.

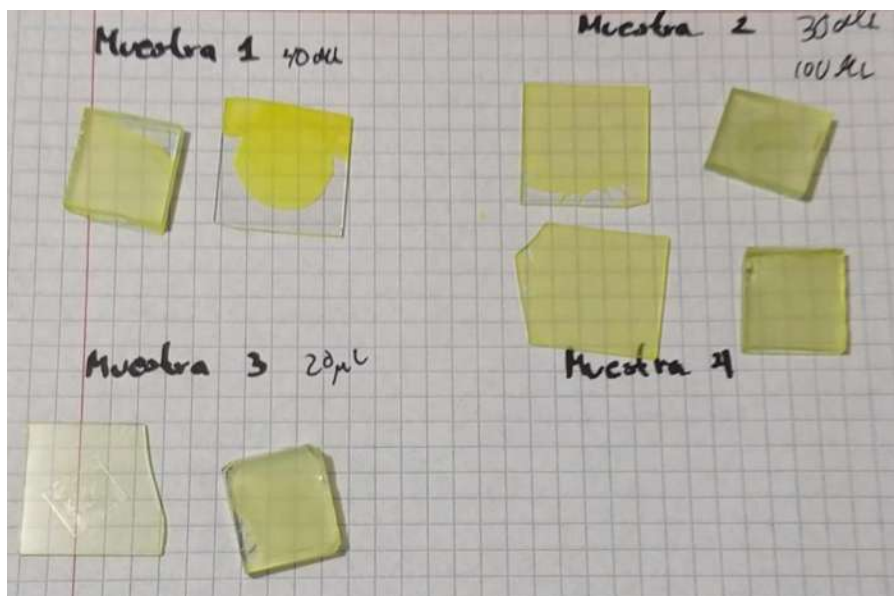


Figura 0.53. Fotografías de los depósitos de nanopartículas de perovskita depositados por la técnica spin-coating: a) Vidrio FTO con 40 μL de muestra, b) Vidrio común con 40 μL de muestra, c) Vidrio FTO con 30 μL de muestra, d) Vidrio común con 30 μL de muestra y e) Vidrio FTO con 20 μL de muestra.

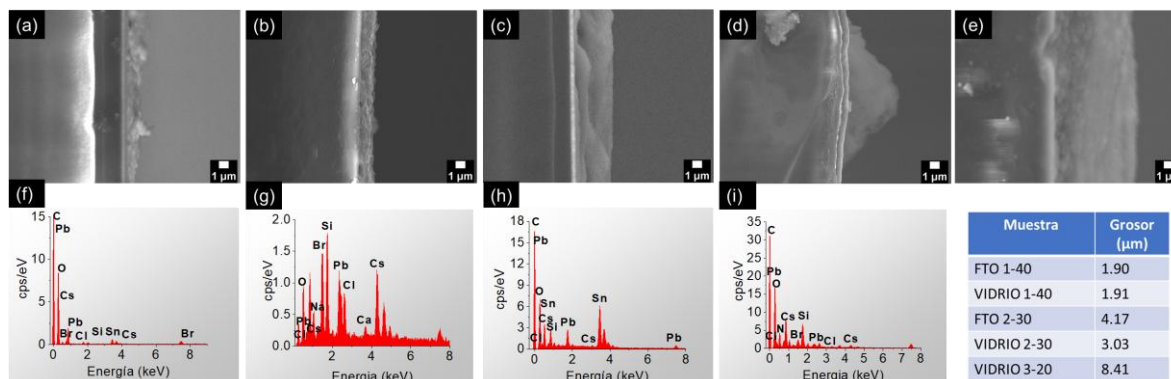


Figura 0.54. Micrografías de MEB de los depósitos de nanopartículas de perovskita depositados por la técnica spin-coating: a) Vidrio FTO con 40 μL de muestra, b) Vidrio común con 40 μL de muestra, c) Vidrio FTO con 30 μL de muestra, d) Vidrio común con 30 μL de muestra, e) Vidrio FTO con 20 μL de muestra. Espectros EDS correspondientes a cada muestra: f) Vidrio FTO con 40 μL de muestra, g) Vidrio común con 40 μL de muestra, h) Vidrio FTO con 30 μL de muestra e i) Vidrio común con 30 μL de muestra. Tabla anexa sobre los grosores medidos en cada muestra.

Ahora bien, dentro de la segunda parte de estas pruebas, se evaluó la superficie de los fotoelectrodos previamente fabricados por esta técnica. Se hicieron mediciones en secciones frontales y transversales, para poder dilucidar el grosor de las películas depositadas. Estas micrografías fueron complicadas de obtener, debido a la fuerte interacción del haz de electrones del microscopio con las muestras.

La Figura 4.55 muestra micrografías de las secciones frontal y transversal de los fotoelectrodos ensamblados. Se observó que el depósito de las películas fue exitoso, lo cual se comprueba con las otras técnicas de caracterización utilizadas. En las secciones frontales, se pudo observar sobre la morfología de las nanopartículas compuestas por las dos películas depositadas por el método de spin-coating. Por otro lado, fue complicado establecer si las dos capas fueron depositadas, ya que en las micrografías transversales existe la presencia de películas adicionales a la de FTO.

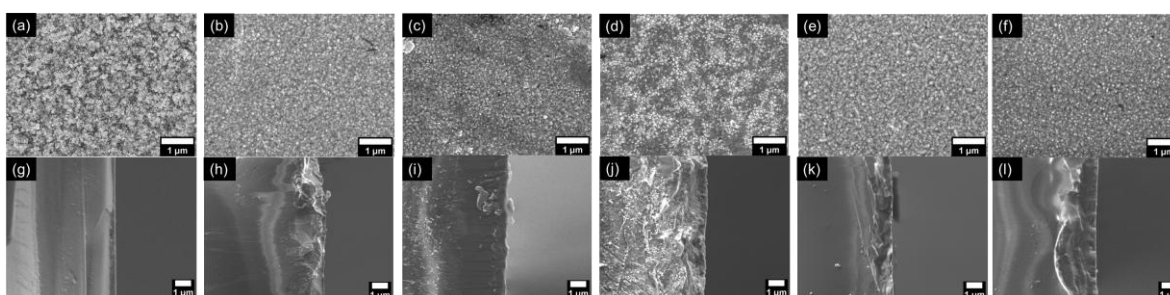


Figura 0.55. Micrografías de MEB de los fotoelectrodos ensamblados con la arquitectura: FTO/SnO₂/CsPbBr_xI_{3-x}. Micrografías frontales: a) CsPbBr₃, b) CsPbBr₂I, c) CsPbBr_{1.5}I_{1.5}, d) CsPbBrI₂, e) CsPbI₃, f) FTO/SnO₂. Micrografías transversales: g) CsPbBr₃, h) CsPbBr₂I, i) CsPbBr_{1.5}I_{1.5}, j) CsPbBrI₂, k) CsPbI₃ y l) FTO/SnO₂

Adicionalmente, se realizó el análisis químico semicuantitativo por EDS, donde se pudo comprobar la existencia de los elementos presentes en las películas depositadas: Cs, Pb, Br, I, Sn, O y en algunos casos Si, Ni y P. En el caso del Si, se debió a que el sustrato es vidrio. Para Ni y P, se debió a que el porta-muestras utilizado para el análisis contiene estos elementos. Las Figuras 4.56 y 4.57 presentan los espectros EDS de las seis muestras utilizadas. Es debido a la presencia del blanco, el cual es el sustrato FTO/SnO₂, que se puede concluir que efectivamente los depósitos fueron realizados.

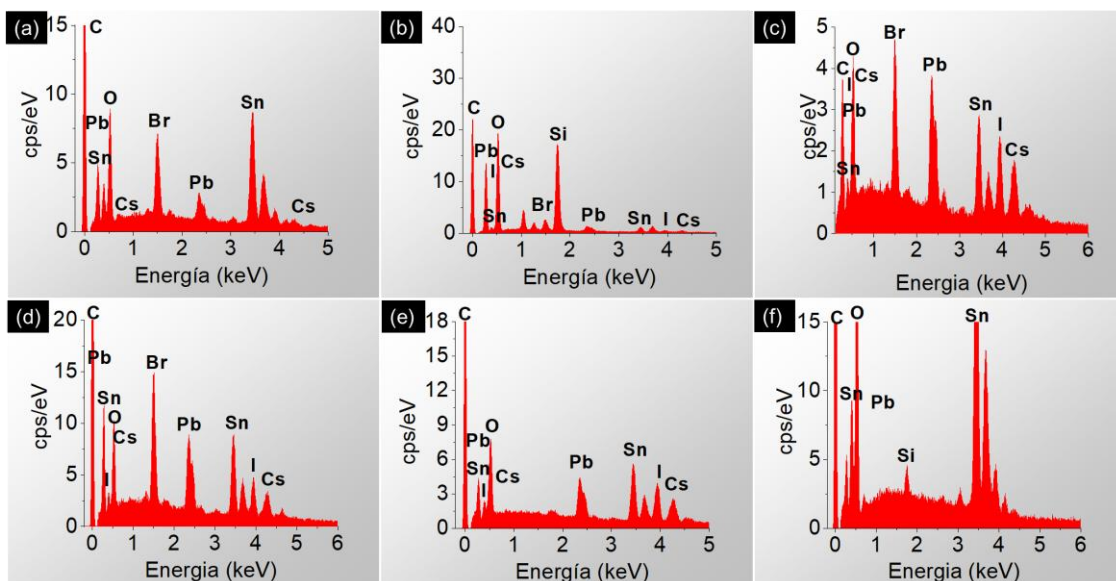


Figura 0.56. Espectros EDS de las muestras frontales de los fotoelectrodos ensamblados con la arquitectura: FTO/SnO₂/CsPbBr_xI_{3-x}: a) CsPbBr₃, b) CsPbBr₂I, c) CsPbBr_{1.5}I_{1.5}, d) CsPbBrI₂, e) CsPbI₃ y f) FTO/SnO₂.

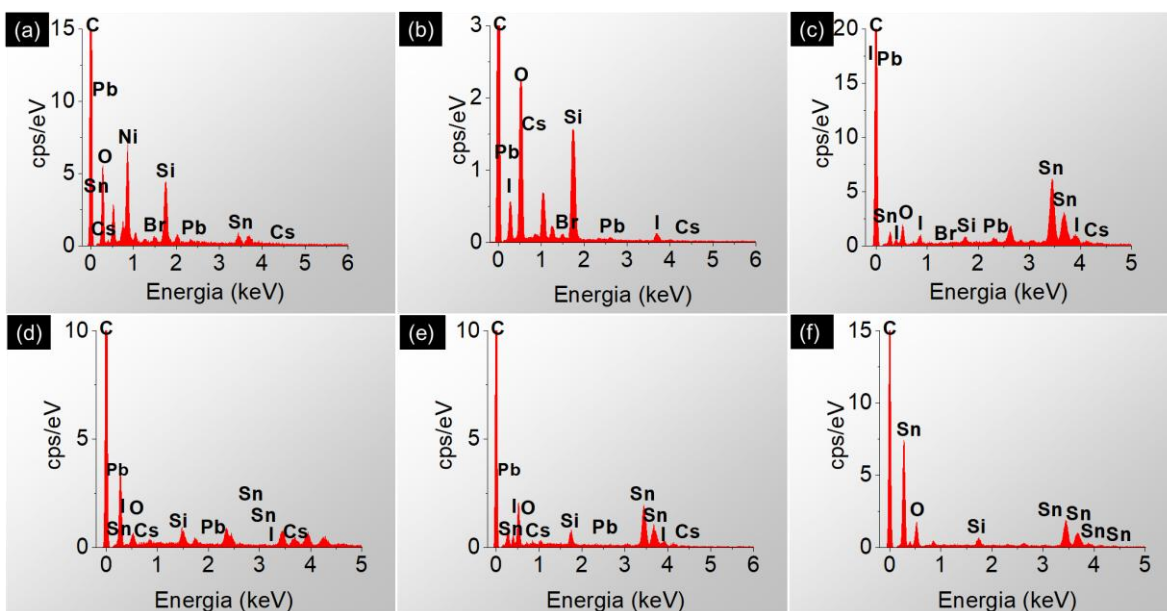


Figura 0.57. Espectros EDS de las muestras frontales de los fotoelectrodos ensamblados con la arquitectura: FTO/SnO₂/CsPbBr_xI_{3-x}: a) CsPbBr₃, b) CsPbBr₂I, c) CsPbBr_{1.5}I_{1.5}, d) CsPbBrI₂, e) CsPbI₃ y f) FTO/SnO₂.

Los foto-electrodos ensamblados fueron caracterizados por DRX. La Figura 4.58 muestra los patrones de difracción para las seis muestras medidas. Cabe destacar que los difractogramas fueron comparados con tres tarjetas cristalográficas: PDF 96-153-3064 que corresponde a CsPbBr₃ cúbica. PDF 01-080-4039 que corresponde a CsPbI₃ cúbica y ICSD 148037, el cual

pertenece a la estructura tetragonal de SnO_2 . Se puede discutir la coincidencia existente para todas las muestras con la tarjeta ICSD 148037, lo cual corroboró la presencia de SnO_2 .

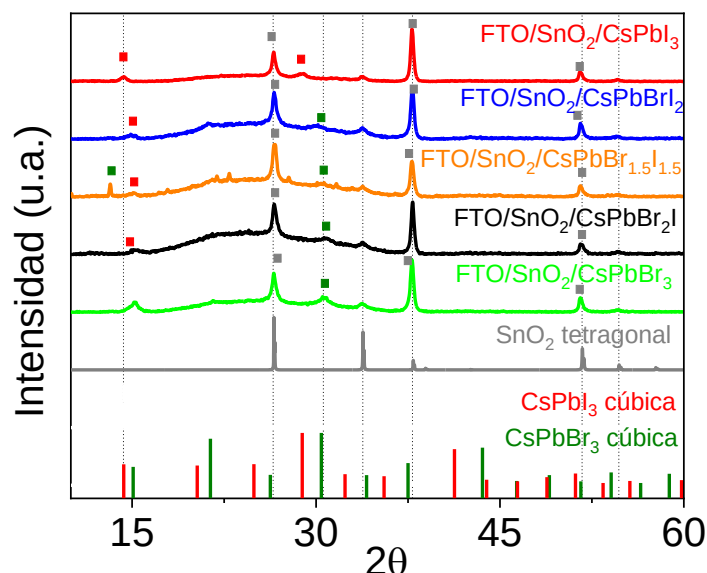


Figura 0.58. Patrones de DRX de fotoelectrodos ensamblados con la arquitectura: $\text{FTO}/\text{SnO}_2/\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$

Los foto-electrodos ensamblados fueron caracterizados por Espectroscopia UV-vis. La Figura 4.59 muestra los espectros de absorción correspondientes para las seis muestras medidas. A simple vista, se puede apreciar que existe un efecto en la absorción con la deposición de las capas correspondientes al material selectivo a electrones (SnO_2) y el material fotogenerador ($\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$), donde la muestra correspondiente a CsPbBrI_2 tuvo el mayor rango de absorción en el espectro UV-vis, donde la absorbancia es mayor a 0.1754 aproximadamente [25].

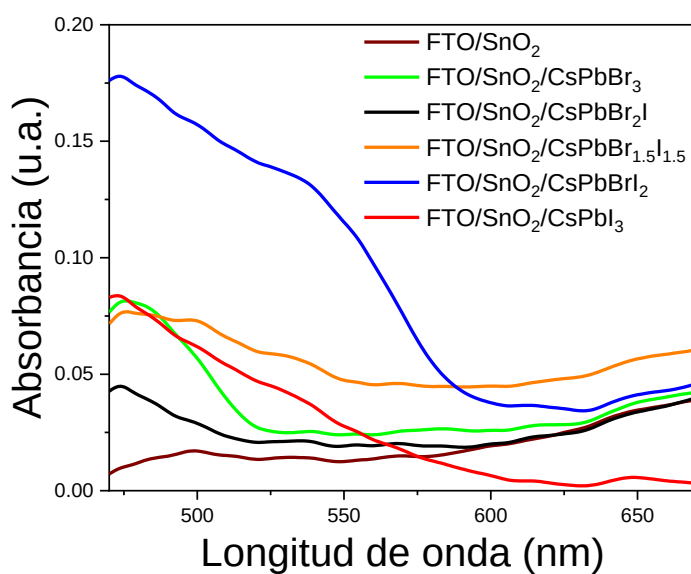


Figura 0.59. Espectros de absorción UV-vis de fotoelectrodos ensamblados con la arquitectura: FTO/SnO₂/CsPbBr_xI_{3-x}

Finalmente, se estableció que los fotoelectrodos ensamblados tienen el potencial para la arquitectura final de la celda solar propuesta: FTO/SnO₂/CsPbBr_xI_{3-x}/spiro-OMeTAD/Au.



CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

5.1.1 Puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3

- En la presente investigación, se puede verificar mediante las pruebas realizadas de caracterización sobre la síntesis de puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 , mediante el método de síntesis de inyección coloidal en caliente, variándose la temperatura de reacción (130, 155 y 180°C).
- Se determinó el proceso de purificación más eficiente de puntos cuánticos de perovskita, el cual implicó la mezcla con acetato de metilo y su redispersión en hexano. Para obtener puntos cuánticos idóneos para depósito es necesario implementar al menos dos ciclos, lo que aseguraría la eliminación de los compuestos orgánicos residuales que puedan estar presentes.
- Tanto el precipitado y sobrenadante fueron procesados mediante las diferentes técnicas de caracterización mencionadas. Se apreció que existe una diferencia considerable entre ambas fases de la solución, lo cual implicó la influencia existente entre el producto obtenido y los residuos de la reacción. De manera visual, se visualizó que al ser expuestas a radiación UV, las soluciones de sobrenadante emitían de color azul, mientras que las de precipitado de color verde.
- Por otro lado, la técnica de DRX indicó que existe una mezcla de fases cristalinas de los puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 , las cuales son: cúbica, ortorrómbica y romboédrica, principalmente.
- Las micrografías obtenidas con MEB parecen corroborar, en su mayoría, los resultados derivados de las técnicas espectroscópicas. Se determinó que la morfología para el caso de los puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 son nano-cubos en rangos de tamaño de 8 a 20 nm. Los tamaños medidos establecieron un patrón interesante que corrobora lo mencionado en los espectros de absorción.



- Los espectros de absorción, obtenidos mediante Espectroscopia de UV-vis, determinaron que el rango de absorción de estos puntos cuánticos es de 300 a 500 nm. Las muestras siguen una tendencia donde la absorción se corre hacia longitudes de onda más grandes conforme va aumentando la temperatura de reacción y, por tanto, el tamaño de partícula.
- Los espectros de emisión, obtenidos mediante la Espectroscopia de Fluorescencia, mostraron también diferencias para las tres temperaturas de reacción. Los resultados sugieren que existe coincidencia con lo reportado en la literatura. La emisión puede significar un problema para la eficiencia en el transporte de cargas dentro de las celdas solares, por lo que es necesario realizar mediciones de eficiencia cuántica externa del material.
- Finalmente, se experimentó de manera formal con el ensamblado de las celdas solares de puntos cuánticos de perovskita de bromuro de cesio y plomo de CsPbBr_3 . Se exploró con mayor profundidad el depósito de cada capa de la celda con la arquitectura anteriormente propuesta.
- Se sintetizaron puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 por Inyección Coloidal en caliente en condiciones atmosféricas normales, reduciendo considerablemente el tiempo invertido para la síntesis de este tipo de nanopartículas
- Se obtuvo una distribución de tamaño uniforme con un tamaño de partícula promedio de 12 nm.
- Los espectros de absorción UV-vis determinaron que los puntos cuánticos de CsPbBr_3 absorben en una longitud de onda máxima de 460 nm.
- Los espectros de emisión muestran que la longitud de onda máxima emitida estuvo alrededor de 520 nm.
- La estabilidad de los puntos cuánticos de CsPbBr_3 también fue medida de manera cualitativa alrededor de 2 meses.

5.1.2 Puntos cuánticos de perovskita de CsPbI_3

- En la presente investigación, se puede verificar mediante las pruebas de caracterización realizadas la síntesis de puntos cuánticos de perovskita de yoduro de



CsPbI₃, mediante el método de síntesis de *Inyección Coloidal en caliente*, variándose la temperatura de reacción.

- Las micrografías obtenidas con MEB parecen corroborar, en su mayoría, los resultados derivados de las técnicas espectroscópicas. Se determinó que la morfología para el caso de los puntos cuánticos de perovskita de CsPbI₃ son nano cubos en rangos de tamaño de 8 a 20 nm. Los tamaños medidos establecieron un patrón interesante que corrobora lo mencionado en los espectros de absorción.
- Los espectros de absorción determinaron que la temperatura de reacción sí tiene un efecto aparente sobre la absorción y se encuentra relacionado al tamaño de partícula: mientras aumenta la temperatura de reacción, el tamaño de partícula disminuye y por tanto la absorción se corre hacia longitudes de onda cortas.
- El espectro de emisión únicamente fue obtenido para la muestra sintetizada a 155 °C. Sin embargo, los resultados preliminares sugieren que existe coincidencia con lo reportado en la literatura.
- Se sintetizaron puntos cuánticos de perovskita de CsPbI₃ por Inyección Coloidal en caliente en condiciones atmosféricas normales, reduciendo considerablemente el tiempo invertido para la síntesis de este tipo de nanopartículas
- Se obtuvo una distribución de tamaño uniforme con un tamaño de partícula promedio de 11 nm.
- Los espectros de absorción UV-vis determinaron que los puntos cuánticos de CsPbI₃ absorben en una longitud de onda máxima de 680 nm.
- Los espectros de emisión muestran que la longitud de onda máxima emitida estuvo alrededor de 690 nm.

5.1.3 Puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_xI_{3-x}

- En la presente investigación, se verificó la formación de puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_xI_{3-x} por el método de Inyección Coloidal en caliente con las condiciones establecidas en meses anteriores. Las técnicas de caracterización implementadas corroboran la presencia de puntos cuánticos.



- Mediante DRX, se comprobó la presencia de perovskita en diferentes fases cristalinas combinadas de CsPbBr_3 y CsPbI_3 , donde se apreció la presencia de un plano fundamental (111). Los tamaños de cristalito determinados fueron similares a la información obtenida por MEB.
- Mediante MEB, se determinó que los puntos cuánticos de perovskita con distribución homogénea y tamaño promedio de 8.48 nm, donde los tamaños superiores correspondieron a los puntos cuánticos de CsPbBr_2I y $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$.
- El análisis químico semicuantitativo de las muestras evidenció la presencia de los elementos presentes en las muestras preparadas: Cs, Pb, Br y I.
- Los resultados por Espectroscopia de absorción UV-vis indicaron una absorción de los puntos cuánticos de perovskita centrada en un rango particular de 503 a 687 nm.
- Al incrementar el porcentaje de Br, la banda de absorción de UV-vis se desplazó hacia longitudes de onda menores, lo que estuvo estrechamente ligada a la composición química. Este comportamiento es favorecedor para aprovechar el transporte de carga en celdas solares.
- Los tamaños medidos por MEB no coinciden con una tendencia vinculada a sus propiedades ópticas. Esto puede deberse a las combinaciones implementadas.
- La emisión de puntos cuánticos de perovskita presentó una tendencia similar a los resultados medidos por Espectroscopia UV-vis. Se apreció que, a mayor concentración de I, las bandas de emisión se desplazaron a longitudes de onda mayores, y viceversa.
- Por último, se implementaron diferentes experimentos para el depósito de perovskita sobre vidrios con una película delgada de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Se variaron las capas depositadas, el volumen de muestra, el volumen de antisolvente y la concentración de las muestras.

5.1.4 Nanoestructuras de perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$

- En la presente investigación, se verificó que la formación de nano-hojas se promueve en atmósfera controlada de nitrógeno.



- Se evaluaron exitosamente, por medio del método de Inyección Coloidal en caliente, los parámetros de síntesis: ambiente de N_2 , relación molar de Cl/Br y tiempo de reacción.
- Mediante DRX, se comprobó la presencia de perovskita en diferentes fases cristalinas combinadas de $CsPbCl_3$, Cs_4PbCl_6 , $CsPbBr_3$ y Cs_4PbBr_6 , donde también se detectaron señales que corresponden al CsCl.
- Se logró la síntesis de un nanomaterial de perovskita con forma de nano-hoja con distribución homogénea y tamaño promedio de $1\ \mu m$ de longitud, con grosor promedio de 43 nm., este teniendo una relación molar de Cl/Br de 90:10.
- A una relación de Cl/Br de 70:30, las nanoestructuras crecieron dando lugar a microcubos con tamaños en un rango de 230 a 470 nm.
- Los espectros de IR indicaron bandas que corresponden vibraciones de hexano, ácido oleico y oleilamina, principalmente. Esto permitió comprobar el proceso de lavado aplicado a las muestras. En comparación con muestras que duraron más tiempo en ser lavadas, se apreció una diferencia indicativa, que se apoya con los resultados de MEB.
- Los resultados por Espectroscopia UV-vis indicaron una absorción de las nano-hojas centrada en un rango particular de 415 a 430 nm.
- Al incrementar el porcentaje de Br, la banda de absorción de UV-vis se desplazó hacia longitudes de onda mayores, lo que no sólo indicó tamaños de partícula con mayor dimensión, si no que se encontró estrechamente ligada a la composición química.
- La emisión de nano-hojas es favorecida mayormente al tener una concentración mayor de Br, por lo cual se beneficia una emisión en longitudes de onda cercano a los 462 nm, pero así mismo va perdiendo su morfología de hoja en la nanoestructura.

5.1.5 Evaluación fotovoltaica de celdas solares de nanoestructuras de perovskita

- A lo largo del presente trabajo de tesis doctoral, se logaron construir diversas celdas solares con diferentes arquitecturas, donde se obtuvieron resultados diversos y que dependieron de la construcción de los dispositivos, lo cual hasta la actualidad se ha estado trabajando para evitar cortocircuitos y fugas de corriente, que imposibilitan ver con claridad los fenómenos físicos que acontecen en estos dispositivos.



- Para el primer lote, se logró la construcción de una celda solar a base de TiO_2 con puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 con una eficiencia promedio de $5 \times 10^{-3}\%$ con una densidad de corriente de $4.10 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$, voltaje a cortocircuito de 0.4340 V y factor de llenado de 0.3056.
- Se logró la construcción de una celda solar a base de TiO_2 con puntos cuánticos de perovskita de CsPbBr_3 con una eficiencia promedio de $3.51 \times 10^{-3}\%$ con una densidad de corriente de 0.0196 mA/cm^2 , voltaje a cortocircuito de 0.7287 V y factor de llenado de 24.5756.
- Se logró la construcción de fotoelectrodos de puntos cuánticos de perovskita de haluros combinados ($\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$) con la siguiente arquitectura: $\text{FTO/SnO}_2/\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$. Así como su caracterización por Espectroscopia UV-vis, DRX y MEB, que facilitaron establecer las condiciones en las cuales se tienen que fabricar dispositivos fotovoltaicos de este tipo de materiales.

5.2 Recomendaciones y Prospectivas a Futuro

- Con respecto a la caracterización de puntos cuánticos y nanomateriales de perovskita, es necesario aplicar técnicas que no fueron posibles de ejecutar por diversas situaciones. La principal técnica de caracterización es por Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).
- En general, es necesario continuar estudiando la aplicación fotovoltaica de estos nanomateriales estudiados. En este punto, a futuro hay que continuar trabajando en la construcción de los dispositivos fotovoltaicos, estudiando la estabilidad y eficiencia de estos.
- Siendo más específicos, es de suma importancia dar seguimiento al último estudio del presente proyecto de tesis doctoral, relacionado con la construcción de fotoelectrodos de puntos cuánticos de perovskita de haluros combinados de bromuro y yoduro ($\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$) con la siguiente arquitectura: $\text{FTO/SnO}_2/\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$. El siguiente paso por seguir en el mismo sería la fabricación de las celdas solares utilizando estos puntos cuánticos como material fotogenerador.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1](NREL) N. R. E. L. Best Research-Cell Efficiencies[en línea]. Disponible en:<<http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>> [Consultado Access Date].
- [2]Zhao H.,Rosei F. Colloidal quantum dots for solar technologies. Chem, 3(2), 229-258 (2017).
- [3]Meinel A. B.,Meinel M. P. Applied solar energy: an introduction. NASA STI/Recon Technical Report A, 77 33445 (1977).
- [4]Laue E. G. The measurement of solar spectral irradiance at different terrestrial elevations. Solar Energy, 13(1), 43-57 (1970).
- [5]Pearson G. Conversion of solar to electrical energy. American Journal of Physics, 25(9), 591-598 (1957).
- [6]Hantula R. Solar power. 2010.
- [7]Ahmad L., Khordehgah N., Malinauskaite J.,Jouhara H. Recent advances and applications of solar photovoltaics and thermal technologies. Energy, 207 118254 (2020).
- [8]Ahmad S., Kazim S.,Grätzel M. Perovskite Solar Cells: Materials, Processes, and Devices. 2022.
- [9]Herez A., El Hage H., Lemenand T., Ramadan M.,Khaled M. Review on photovoltaic/thermal hybrid solar collectors: Classifications, applications and new systems. Solar Energy, 207 1321-1347 (2020).
- [10]Abir S. S. H., Gupta S. K., Ibrahim A., Srivastava B. B.,Lozano K. Tunable CsPb (Br/Cl) 3 perovskite nanocrystals and further advancement in designing light emitting fiber membranes. Materials Advances, 2(8), 2700-2710 (2021).
- [11]Gupta S. K.,Pradhan S. A review of recent advances and the role of nanofluid in solar photovoltaic thermal (PV/T) system. Materials Today: Proceedings, 44 782-791 (2021).
- [12]Pan Z., Rao H., Mora-Seró I., Bisquert J.,Zhong X. Quantum dot-sensitized solar cells. Chemical Society Reviews, 47(20), 7659-7702 (2018).
- [13]Brownson J. R. Solar energy conversion systems. 2013.
- [14]Barrera M. F. Energía solar: electricidad fotovoltaica. 2010.



- [15]Breeze P. Power generation technologies. 2019.
- [16]Jiang Y., Yuan J., Ni Y., Yang J., Wang Y., Jiu T., Yuan M.,Chen J. Reduced-dimensional α -CsPbX₃ perovskites for efficient and stable photovoltaics. *Joule*, 2(7), 1356-1368 (2018).
- [17]Xu F., Kong X., Wang W., Juan F., Wang M., Wei H., Li J.,Cao B. Quantum size effect and surface defect passivation in size-controlled CsPbBr₃ quantum dots. *Journal of Alloys and Compounds*, 831 154834 (2020).
- [18]Ling X., Zhou S., Yuan J., Shi J., Qian Y., Larson B. W., Zhao Q., Qin C., Li F.,Shi G. 14.1% CsPbI₃ perovskite quantum dot solar cells via cesium cation passivation. *Advanced Energy Materials*, 9(28), 1900721 (2019).
- [19]Akin S., Altintas Y., Mutlugun E.,Sonmezoglu S. Cesiumlead based inorganic perovskite quantum-dots as interfacial layer for highly stable perovskite solar cells with exceeding 21% efficiency. *Nano Energy*, 60 557-566 (2019).
- [20]Bian H., Bai D., Jin Z., Wang K., Liang L., Wang H., Zhang J., Wang Q.,Liu S. F. Graded bandgap CsPbI₂+ xBr_{1-x} perovskite solar cells with a stabilized efficiency of 14.4%. *Joule*, 2(8), 1500-1510 (2018).
- [21]Cha M., Da P., Wang J., Wang W., Chen Z., Xiu F., Zheng G.,Wang Z.-S. Enhancing perovskite solar cell performance by interface engineering using CH₃NH₃PbBr_{0.9}I_{0.1} quantum dots. *Journal of the American Chemical Society*, 138(27), 8581-8587 (2016).
- [22]Gao Y., Wu Y., Lu H., Chen C., Liu Y., Bai X., Yang L., William W. Y., Dai Q.,Zhang Y. CsPbBr₃ perovskite nanoparticles as additive for environmentally stable perovskite solar cells with 20.46% efficiency. *Nano Energy*, 59 517-526 (2019).
- [23]Liu C., Hu M., Zhou X., Wu J., Zhang L., Kong W., Li X., Zhao X., Dai S.,Xu B. Efficiency and stability enhancement of perovskite solar cells by introducing CsPbI₃ quantum dots as an interface engineering layer. *NPG Asia materials*, 10(6), 552-561 (2018).
- [24]Que M., Dai Z., Yang H., Zhu H., Zong Y., Que W., Padture N. P., Zhou Y.,Chen O. Quantum-dot-induced cesium-rich surface imparts enhanced stability to formamidinium lead iodide perovskite solar cells. *ACS Energy Letters*, 4(8), 1970-1975 (2019).



- [25]Wang H., Bian H., Jin Z., Zhang H., Liang L., Wen J., Wang Q., Ding L.,Liu S. F. Cesium lead mixed-halide perovskites for low-energy loss solar cells with efficiency beyond 17%. *Chemistry of Materials*, 31(16), 6231-6238 (2019).
- [26]Xie L., Vashishtha P., Koh T. M., Harikesh P. C., Jamaludin N. F., Bruno A., Hooper T. J., Li J., Ng Y. F.,Mhaisalkar S. G. Realizing reduced imperfections via quantum dots interdiffusion in high efficiency perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 32(40), 2003296 (2020).
- [27]Zhang J., Jin Z., Liang L., Wang H., Bai D., Bian H., Wang K., Wang Q., Yuan N.,Ding J. Iodine-optimized interface for inorganic CsPbI₂Br perovskite solar cell to attain high stabilized efficiency exceeding 14%. *Advanced Science*, 5(12), 1801123 (2018).
- [28]Zheng X., Troughton J., Gasparini N., Lin Y., Wei M., Hou Y., Liu J., Song K., Chen Z.,Yang C. Quantum dots supply bulk-and surface-passivation agents for efficient and stable perovskite solar cells. *Joule*, 3(8), 1963-1976 (2019).
- [29]Chen J., Jia D., Johansson E. M., Hagfeldt A.,Zhang X. Emerging perovskite quantum dot solar cells: feasible approaches to boost performance. *Energy & Environmental Science*, 14(1), 224-261 (2021).
- [30]Karani A., Yang L., Bai S., Futscher M. H., Snaith H. J., Ehrler B., Greenham N. C.,Di D. Perovskite/colloidal quantum dot tandem solar cells: theoretical modeling and monolithic structure. *ACS Energy Letters*, 3(4), 869-874 (2018).
- [31]Piao Z., Yang D., Cui Z., He H., Mei S., Lu H., Fu Z., Wang L., Zhang W.,Guo R. Recent advances in metal chalcogenide quantum dots: From material design to biomedical applications. *Advanced Functional Materials*, 32(44), 2207662 (2022).
- [32]Chand S., Thakur N., Katyal S., Barman P., Sharma V.,Sharma P. Recent developments on the synthesis, structural and optical properties of chalcogenide quantum dots. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 168 183-200 (2017).
- [33]Mal J., Nancharaiah Y., Van Hullebusch E.,Lens P. Metal chalcogenide quantum dots: biotechnological synthesis and applications. *RSC advances*, 6(47), 41477-41495 (2016).
- [34]Jun H., Careem M.,Arof A. Quantum dot-sensitized solar cells—perspective and recent developments: a review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22 148-167 (2013).



- [35] Sánchez-Godoy H. E., Erazo E. A., Gualdrón-Reyes A. F., Khan A. H., Agouram S., Barea E. M., Rodríguez R. A., Zarazúa I., Ortiz P., Cortés M. T. Preferred growth direction by PbS nanoplatelets preserves perovskite infrared light harvesting for stable, reproducible, and efficient solar cells. *Advanced Energy Materials*, 10(46), 2002422 (2020).
- [36] Aguilar M., Zarazúa I., Rodríguez R., Lopez-Luke T., Rosas G. Photovoltaic study of TiO₂ films sensitized with Cu₂O and CdS QDs for applications in a solar cell. *Journal of Solid State Chemistry*, 305 122648 (2022).
- [37] Barea E. M., Shalom M., Giménez S., Hod I., Mora-Seró I., Zaban A., Bisquert J. Design of injection and recombination in quantum dot sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 132(19), 6834-6839 (2010).
- [38] Giménez S., Mora-Seró I., Macor L., Guijarro N., Lana-Villarreal T., Gómez R., Diguna L. J., Shen Q., Toyoda T., Bisquert J. Improving the performance of colloidal quantum-dot-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, 20(29), 295204 (2009).
- [39] Pattantyus-Abraham A. G., Kramer I. J., Barkhouse A. R., Wang X., Konstantatos G., Debnath R., Levina L., Raabe I., Nazeeruddin M. K., Grätzel M. Depleted-heterojunction colloidal quantum dot solar cells. *ACS nano*, 4(6), 3374-3380 (2010).
- [40] Jiang C., Yao J., Huang P., Tang R., Wang X., Lei X., Zeng H., Chang S., Zhong H., Yao H. Perovskite quantum dots exhibiting strong hole extraction capability for efficient inorganic thin film solar cells. *Cell Reports Physical Science*, 1(1), 2020).
- [41] Rosiles-Perez C., Sidhik S., Ixtilico-Cortés L., Robles-Montes F., López-Luke T., Jiménez-González A. High short-circuit current density in a non-toxic Bi₂S₃ quantum dot sensitized solar cell. *Materials Today Energy*, 21 100783 (2021).
- [42] Hu L., Zhao Q., Huang S., Zheng J., Guan X., Patterson R., Kim J., Shi L., Lin C.-H., Lei Q. Flexible and efficient perovskite quantum dot solar cells via hybrid interfacial architecture. *Nature Communications*, 12(1), 466 (2021).
- [43] Lich P. B. Study of the Quantum Efficiency of the Excitonic Optical Amplification of Nanosensors by Linear and Rainbow Nonlinear Optical Spectroscopy. Universidade do Porto (Portugal). 2023.



- [44]Oosthuizen D. N. Introduction to compound semiconductor nanocrystals and their applications. En: Nanoscale Compound Semiconductors and their Optoelectronics Applications. 1-46. 2022.
- [45]Mustafa S. M., Barzinjy A. A., Hamad A. H.,Hamad S. M. Biosynthesis of quantum dots and their usage in solar cells: insight from the novel researches. International Nano Letters, 12(2), 139-151 (2022).
- [46]Han C.-Y., Yang H., Han C.-Y.,Yang H. Development of colloidal quantum dots for electrically driven light-emitting devices. Journal of the Korean Ceramic Society, 54(6), 449-469 (2017).
- [47]Talapin D. V., Lee J.-S., Kovalenko M. V.,Shevchenko E. V. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. Chemical reviews, 110(1), 389-458 (2010).
- [48]Lan X., Masala S.,Sargent E. H. Charge-extraction strategies for colloidal quantum dot photovoltaics. Nature materials, 13(3), 233-240 (2014).
- [49]Hetsch F., Zhao N., Kershaw S. V.,Rogach A. L. Quantum dot field effect transistors. Materials Today, 16(9), 312-325 (2013).
- [50]Shirasaki Y., Supran G. J., Bawendi M. G.,Bulović V. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies. Nature photonics, 7(1), 13-23 (2013).
- [51]PEREZ C. R. Estudio de la Generación de Puntos Cuánticos de Soluciones Sólidas Cd1-Xznxs por Método de Nanoemulsión y sus Propiedades Ópticas. 2017).
- [52]Shekhirev M., Goza J., Teeter J. D., Lipatov A.,Sinitskii A. Synthesis of cesium lead halide perovskite quantum dots. Journal of Chemical Education, 94(8), 1150-1156 (2017).
- [53]Chen D.,Chen X. Luminescent perovskite quantum dots: synthesis, microstructures, optical properties and applications. Journal of Materials Chemistry C, 7(6), 1413-1446 (2019).
- [54]Qaid S. M., Al-Asbahi B., Ghaithan H. M.,AlSalhi M. Optical and structural properties of CsPbBr₃ perovskite quantum dots/PFO polymer composite thin films. Journal of Colloid and Interface Science, 563 426-434 (2020).
- [55]Suhail A., Teron G., Yadav A.,Bag M. Tuneable structural and optical properties of inorganic mixed halide perovskite nanocrystals. Applied Research, 3(1), e202200095 (2024).



- [56]Zhang X., Pang G., Xing G.,Chen R. Temperature dependent optical characteristics of all-inorganic CsPbBr₃ nanocrystals film. *Materials Today Physics*, 15 100259 (2020).
- [57]Velasco J. G. Foeoeleetroquímica de semiconductores: su aplicación a la conversión y almacenamiento de energía solar. 2012.
- [58]Bisquert J. The physics of solar cells: perovskites, organics, and photovoltaic fundamentals. 2017.
- [59]Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M. I., Krieg F., Caputo R., Hendon C. H., Yang R. X., Walsh A.,Kovalenko M. V. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano letters*, 15(6), 3692-3696 (2015).
- [60]Katz E. A. Perovskite: name puzzle and German-Russian odyssey of discovery. *Helvetica Chimica Acta*, 103(6), e2000061 (2020).
- [61]Abood M. M., Baron A. S.,Dakhil O. A. A. Synthesis and Characterization of Methyl Ammonium Lead Halide Perovskite MAPbI₃ for Applications in Photodetector Devices. *Journal of Kufa-Physics*, 13(02), 17-24 (2021).
- [62]Mundt L. E. High-resolution analysis of perovskite absorbers in photovoltaics. Dissertation, Universität Freiburg, 2018. 2019.
- [63]Dey A., Ye J., De A., Debroye E., Ha S. K., Bladt E., Kshirsagar A. S., Wang Z., Yin J.,Wang Y. State of the art and prospects for halide perovskite nanocrystals. *ACS nano*, 15(7), 10775-10981 (2021).
- [64]Yin W.-J., Weng B., Ge J., Sun Q., Li Z.,Yan Y. Oxide perovskites, double perovskites and derivatives for electrocatalysis, photocatalysis, and photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, 12(2), 442-462 (2019).
- [65]Rose G. Beschreibung einiger neuen Mineralien des Urals. *Annalen der Physik*, 124(12), 551-573 (1839).
- [66]Rao C. Perovskites. 2003).
- [67]Goldschmidt V. M. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21), 477-485 (1926).
- [68]Kumar A., Kumar A.,Krishnan V. Perovskite oxide based materials for energy and environment-oriented photocatalysis. *Acs catalysis*, 10(17), 10253-10315 (2020).



- [69]Kumar D., Chaudhary J., Kumar S., Bhardwaj S., Yusuf M.,Verma A. INVESTIGATION OF METHYLAMMONIUM LEAD BROMIDE HYBRID PEROVSKITE BASED PHOTOACTIVE MATERIAL FOR THE PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS. Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB), 16(1), 2021).
- [70]Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M. I., Bertolotti F., Masciocchi N., Guagliardi A.,Kovalenko M. V. Monodisperse formamidinium lead bromide nanocrystals with bright and stable green photoluminescence. Journal of the American Chemical Society, 138(43), 14202-14205 (2016).
- [71]Wali Q., Iftikhar F. J., Khan M. E., Ullah A., Iqbal Y.,Jose R. Advances in stability of perovskite solar cells. Organic Electronics, 78 105590 (2020).
- [72]Sharma M., Pathak M.,Kapoor P. N. The sol-gel method: pathway to ultrapure and homogeneous mixed metal oxide nanoparticles. Asian J. Chem, 30(7), 1405-1412 (2018).
- [73]Varma A., Mukasyan A. S., Rogachev A. S.,Manukyan K. V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. Chemical reviews, 116(23), 14493-14586 (2016).
- [74]Assirey E. A. R. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. Saudi Pharmaceutical Journal, 27(6), 817-829 (2019).
- [75]Zakhariev Z. Polycrystalline Materials: Theoretical and Practical Aspects. 2012.
- [76]Nieto S., Polanco R.,Roque-Malherbe R. Absorption kinetics of hydrogen in nanocrystals of BaCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-δ} proton-conducting perovskite. The Journal of Physical Chemistry C, 111(6), 2809-2818 (2007).
- [77]Li F., Zhou S., Yuan J., Qin C., Yang Y., Shi J., Ling X., Li Y.,Ma W. Perovskite quantum dot solar cells with 15.6% efficiency and improved stability enabled by an α -CsPbI₃/FAPbI₃ bilayer structure. ACS Energy Letters, 4(11), 2571-2578 (2019).
- [78]Yin Y., Luan W., Zhang C.,Yang F. A high quality and quantity hybrid perovskite quantum dots (CsPbX₃, X= Cl, Br and I) powders synthesis via ionic displacement. En: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Year.
- [79]Bai Y., Hao M., Ding S., Chen P.,Wang L. Surface chemistry engineering of perovskite quantum dots: strategies, applications, and perspectives. Advanced Materials, 34(4), 2105958 (2022).



- [80]Wang H. C., Bao Z., Tsai H. Y., Tang A. C.,Liu R. S. Perovskite quantum dots and their application in light-emitting diodes. *Small*, 14(1), 1702433 (2018).
- [81]Ye J., Gaur D., Mi C., Chen Z., Fernández I. L., Zhao H., Dong Y., Polavarapu L.,Hoye R. L. Strongly-confined colloidal lead-halide perovskite quantum dots: from synthesis to applications. *Chemical Society Reviews*, 2024).
- [82]Duan L., Zhang H., Eickemeyer F. T., Gao J., Zakeeruddin S. M., Grätzel M.,Luo J. CsPbBr₃ quantum dots sensitized mesoporous TiO₂ electron transport layers for high efficiency perovskite solar cells. *Solar Rrl*, 2023).
- [83]Ramirez-Ferreira H., Aguilar M., Zarazúa I., Desirena H., Herrera-Rodríguez A.,López-Luke T. Effect of reaction temperature on CsPbBr₃ perovskite quantum dots with photovoltaic applications. En: *Organic, Hybrid, and Perovskite Photovoltaics XXIV*. Year.
- [84]Ramírez-Ferreira H., Aguilar M., Zarazúa I., Desirena H., Reyes-Francis E., Contreras-García M.,López-Luke T. Synthesis and characterization of cesium lead bromide perovskite quantum dots with photovoltaic applications. *MRS Advances*, 1-5 (2022).
- [85]Zhang X., Qian Y., Ling X., Wang Y., Zhang Y., Shi J., Shi Y., Yuan J.,Ma W. α -CsPbBr₃ perovskite quantum dots for application in semitransparent photovoltaics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(24), 27307-27315 (2020).
- [86]Xue J., Lee J.-W., Dai Z., Wang R., Nuryyeva S., Liao M. E., Chang S.-Y., Meng L., Meng D.,Sun P. Surface ligand management for stable FAPbI₃ perovskite quantum dot solar cells. *Joule*, 2(9), 1866-1878 (2018).
- [87]Swarnkar A., Ravi V. K.,Nag A. Beyond colloidal cesium lead halide perovskite nanocrystals: analogous metal halides and doping. *ACS Energy Letters*, 2(5), 1089-1098 (2017).
- [88]Liu W., Lin Q., Li H., Wu K., Robel I., Pietryga J. M.,Klimov V. I. Mn²⁺-doped lead halide perovskite nanocrystals with dual-color emission controlled by halide content. *Journal of the American Chemical Society*, 138(45), 14954-14961 (2016).
- [89]Mir W. J., Jagadeeswararao M., Das S.,Nag A. Colloidal Mn-doped cesium lead halide perovskite nanoplatelets. *ACS Energy Letters*, 2(3), 537-543 (2017).
- [90]Parobek D., Dong Y., Qiao T.,Son D. H. Direct hot-injection synthesis of Mn-doped CsPbBr₃ nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 30(9), 2939-2944 (2018).



- [91]Swarnkar A., Chulliyil R., Ravi V. K., Irfanullah M., Chowdhury A., Nag A. Colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystals: luminescence beyond traditional quantum dots. *Angewandte Chemie*, 127(51), 15644-15648 (2015).
- [92]Zhang X., Xu B., Wang W., Liu S., Zheng Y., Chen S., Wang K., Sun X. W. Plasmonic perovskite light-emitting diodes based on the Ag–CsPbBr₃ system. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(5), 4926-4931 (2017).
- [93]Jiang H., Cui S., Chen Y., Zhong H. Ion exchange for halide perovskite: From nanocrystal to bulk materials. *Nano Select*, 2(11), 2040-2060 (2021).
- [94]Sallenave X., Shasti M., Anaraki E. H., Volyniuk D., Grazulevicius J. V., Zakeeruddin S. M., Mortezaali A., Grätzel M., Hagfeldt A., Sini G. Interfacial and bulk properties of hole transporting materials in perovskite solar cells: Spiro-MeTAD versus spiro-OMeTAD. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(17), 8527-8539 (2020).
- [95]Xue J., Wang R., Yang Y. The surface of halide perovskites from nano to bulk. *Nature Reviews Materials*, 5(11), 809-827 (2020).
- [96]González-Carrero S., Galian R. E., Pérez-Prieto J. Organometal halide perovskites: bulk low-dimension materials and nanoparticles. *Particle & Particle Systems Characterization*, 32(7), 709-720 (2015).
- [97]Udayabhaskararao T., Kazes M., Houben L., Lin H., Oron D. Nucleation, growth, and structural transformations of perovskite nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 29(3), 1302-1308 (2017).
- [98]Ning W., Gao F. Structural and functional diversity in lead-free halide perovskite materials. *Advanced Materials*, 31(22), 1900326 (2019).
- [99]Chen J., Liu D., Al-Marri M. J., Nuuttila L., Lehtivuori H., Zheng K. Photo-stability of CsPbBr₃ perovskite quantum dots for optoelectronic application. *Science China Materials*, 9(59), 719-727 (2016).
- [100]Yu H., Tian G., Xu W., Wang S., Zhang H., Niu J., Chen X. Green light-emitting devices based on perovskite CsPbBr₃ quantum dots. *Frontiers in Chemistry*, 6 381 (2018).
- [101]Chen H., Guo A., Zhu J., Cheng L., Wang Q. Tunable photoluminescence of CsPbBr₃ perovskite quantum dots for their physical research. *Applied Surface Science*, 465 656-664 (2019).



- [102]Yuan J., Bi C., Wang S., Guo R., Shen T., Zhang L.,Tian J. Spray-coated colloidal perovskite quantum dot films for highly efficient solar cells. *Advanced Functional Materials*, 29(49), 1906615 (2019).
- [103]Le Q. V., Hong K., Jang H. W.,Kim S. Y. Halide perovskite quantum dots for light-emitting diodes: properties, synthesis, applications, and outlooks. *Advanced Electronic Materials*, 4(12), 1800335 (2018).
- [104]Garoufalis C. S., Galanakis I., Zeng Z., Hayrapetyan D. B.,Baskoutas S. Structural and Electronic Properties of Small Perovskite Nanoparticles of the Form ABX_3 ($A = MA, DEA, FA, GA, B = Pb, Sn, X = Cl, Br, I$). *Electronic Materials*, 2(3), 382-393 (2021).
- [105]Zhang Q., Diao F., Xue X., Sheng X., Barba D.,Wang Y. Self-assembly of $CsPbBr_3$ nanocubes into 2D nanosheets. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(37), 44777-44785 (2021).
- [106]Yang L., Li D., Wang C., Yao W., Wang H.,Huang K. Room-temperature synthesis of pure perovskite-related Cs_4PbBr_6 nanocrystals and their ligand-mediated evolution into highly luminescent $CsPbBr_3$ nanosheets. *Journal of Nanoparticle Research*, 19 1-13 (2017).
- [107]Shamsi J., Dang Z., Bianchini P., Canale C., Di Stasio F., Brescia R., Prato M.,Manna L. Colloidal synthesis of quantum confined single crystal $CsPbBr_3$ nanosheets with lateral size control up to the micrometer range. *Journal of the American Chemical Society*, 138(23), 7240-7243 (2016).
- [108]Lv L., Xu Y., Fang H., Luo W., Xu F., Liu L., Wang B., Zhang X., Yang D.,Hu W. Generalized colloidal synthesis of high-quality, two-dimensional cesium lead halide perovskite nanosheets and their applications in photodetectors. *Nanoscale*, 8(28), 13589-13596 (2016).
- [109]Liu Q., Li H., Wang X., He J., Luo X., Wang M., Liu J.,Liu Y. Synthesis and Properties of Size-Adjustable $CsPbBr_3$ Nanosheets for Potential Photocatalysis. *Materials*, 17(11), 2563 (2024).
- [110]Li Z.-J., Hofman E., Davis A. H., Maye M. M.,Zheng W. General strategy for the growth of $CsPbX_3$ ($X = Cl, Br, I$) perovskite nanosheets from the assembly of nanorods. *Chemistry of Materials*, 30(11), 3854-3860 (2018).



- [111]Lao X., Zhou W., Bao Y., Wang X., Yang Z., Wang M., Xu S. Photoluminescence signatures of thermal expansion, electron–phonon coupling and phase transitions in cesium lead bromide perovskite nanosheets. *Nanoscale*, 12(13), 7315-7320 (2020).
- [112]Lao X., Yang Z., Su Z., Wang Z., Ye H., Wang M., Yao X., Xu S. Luminescence and thermal behaviors of free and trapped excitons in cesium lead halide perovskite nanosheets. *Nanoscale*, 10(21), 9949-9956 (2018).
- [113]Ding J., Liu X., Zhou S., Huang J., Li Y., Gao Y., Dong C., Yue G., Tan F. In-situ free-standing inorganic 2D Cs₂PbI₂Cl₂ nanosheets for efficient self-powered photodetectors with carbon electrode. *Journal of Colloid and Interface Science*, 654 1356-1364 (2024).
- [114]Acharyya P., Pal P., Samanta P. K., Sarkar A., Pati S. K., Biswas K. Single pot synthesis of indirect band gap 2D CsPb₂Br₅ nanosheets from direct band gap 3D CsPbBr₃ nanocrystals and the origin of their luminescence properties. *Nanoscale*, 11(9), 4001-4007 (2019).
- [115]Park N.-G., Miyasaka T., Grätzel M. Organic-inorganic halide perovskite photovoltaics. Cham, Switzerland: Springer, 2016).
- [116]Galasso F. S. Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds: international series of monographs in solid state physics. 2013.
- [117]Rubenacker G. V., Haines D. N., Drumheller J. E., Emerson K. Magnetic properties of the alkanediammonium copper halides. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 43 238-242 (1984).
- [118]García-Fernández A., Bermúdez-García J., Castro-García S., Llamas-Saiz A., Artiaga R., López-Beceiro J., Hu S., Ren W., Stroppa A., Sánchez-Andújar M. Phase transition, dielectric properties, and ionic transport in the [(CH₃)₂NH₂] PbI₃ organic–inorganic hybrid with 2H-hexagonal perovskite structure. *Inorganic chemistry*, 56(9), 4918-4927 (2017).
- [119]Nie Y., Zhu Y., Lee C.-H., Kourkoutis L. F., Mundy J. A., Junquera J., Ghosez P., Baek D., Sung S., Xi X. Atomically precise interfaces from non-stoichiometric deposition. *Nature Communications*, 5(1), 4530 (2014).
- [120]Wuttig M., Liu X. Ultrathin metal films: magnetic and structural properties. 2004.
- [121]Schmidt L. C., Pertegás A., González-Carrero S., Malinkiewicz O., Agouram S., Minguez Espallargas G., Bolink H. J., Galian R. E., Pérez-Prieto J. Nontemplate synthesis of



CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 136(3), 850-853 (2014).

[122]Gan J., He J., Hoyer R. L., Mavlonov A., Raziq F., MacManus-Driscoll J. L., Wu X., Li S., Zu X., Zhan Y. α -CsPbI₃ colloidal quantum dots: synthesis, photodynamics, and photovoltaic applications. *ACS Energy Letters*, 4(6), 1308-1320 (2019).

[123]Li B., Fu L., Li S., Li H., Pan L., Wang L., Chang B., Yin L. Pathways toward high-performance inorganic perovskite solar cells: challenges and strategies. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(36), 20494-20518 (2019).

[124]Sharma S., Weiden N., Weiss A. Phase diagrams of quasibinary systems of the type: ABX₃—A' BX₃; ABX₃—AB' X₃, and ABX₃—ABX' ₃; X= halogen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 175(Part_1), 63-80 (1992).

[125]LaMer V. K., Dinegar R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72(11), 4847-4854 (1950).

[126]Murray C., Norris D. J., Bawendi M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, 115(19), 8706-8715 (1993).

[127]Zacharaki E., Kalyva M., Fjellvåg H., Sjøstad A. O. Burst nucleation by hot injection for size controlled synthesis of ϵ -cobalt nanoparticles. *Chemistry Central Journal*, 10 1-11 (2016).

[128]Salaheldin A. M., Walter J., Herre P., Levchuk I., Jabbari Y., Kolle J. M., Brabec C. J., Peukert W., Segets D. Automated synthesis of quantum dot nanocrystals by hot injection: Mixing induced self-focusing. *Chemical Engineering Journal*, 320 232-243 (2017).

[129]Vighnesh K., Wang S., Liu H., Rogach A. L. Hot-injection synthesis protocol for green-emitting cesium lead bromide perovskite nanocrystals. *Journal*, (Issue), (2022).

[130]Zhang Y., Siegler T. D., Thomas C. J., Abney M. K., Shah T., De Gorostiza A., Greene R. M., Korgel B. A. A “tips and tricks” practical guide to the synthesis of metal halide perovskite nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 32(13), 5410-5423 (2020).

[131]Jodlowski A. D., Roldán-Carmona C., Grancini G., Salado M., Ralaifarisoa M., Ahmad S., Koch N., Camacho L., De Miguel G., Nazeeruddin M. K. Large guanidinium cation mixed



with methylammonium in lead iodide perovskites for 19% efficient solar cells. *Nature Energy*, 2(12), 972-979 (2017).

[132]Kim H.-S., Lee C.-R., Im J.-H., Lee K.-B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Yum J.-H., Moser J. E. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific reports*, 2(1), 591 (2012).

[133]Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050-6051 (2009).

[134]Ottochian A., Dezanneau G., Gilles C., Raiteri P., Knight C., Gale J. D. Influence of isotropic and biaxial strain on proton conduction in Y-doped BaZrO₃: a reactive molecular dynamics study. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(9), 3127-3133 (2014).

[135]Ghosh D., Ali M. Y., Chaudhary D. K., Bhattacharyya S. Dependence of halide composition on the stability of highly efficient all-inorganic cesium lead halide perovskite quantum dot solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 185 28-35 (2018).

[136]Chan K. K., Yap S. H. K., Giovanni D., Sum T. C., Yong K.-T. Water-stable perovskite quantum dots-based FRET nanosensor for the detection of rhodamine 6G in water, food, and biological samples. *Microchemical Journal*, 180 107624 (2022).

[137]Song W., Wang D., Tian J., Qi G., Wu M., Liu S., Wang T., Wang B., Yao Y., Zou Z. Encapsulation of dual-passivated perovskite quantum dots for bio-imaging. *Small*, 18(42), 2204763 (2022).

[138]Lian H., Li Y., Saravanakumar S., Jiang H., Li Z., Wang J., Xu L., Zhao W., Han G. Metal halide perovskite quantum dots for amphiprotic bio-imaging. *Coordination Chemistry Reviews*, 452 214313 (2022).

[139]Pramanik A., Gates K., Patibandla S., Davis D., Begum S., Iftekhhar R., Alamgir S., Paige S., Porter M. M., Ray P. C. Water-soluble and bright luminescent cesium–lead–bromide perovskite quantum dot–polymer composites for tumor-derived exosome imaging. *ACS applied bio materials*, 2(12), 5872-5879 (2019).



- [140]Drbohlavova J., Adam V., Kizek R.,Hubalek J. Quantum dots—characterization, preparation and usage in biological systems. *International journal of molecular sciences*, 10(2), 656-673 (2009).
- [141]Hoffman J. B., Zaiats G., Wappes I.,Kamat P. V. CsPbBr₃ solar cells: controlled film growth through layer-by-layer quantum dot deposition. *Chemistry of Materials*, 29(22), 9767-9774 (2017).
- [142]Panigrahi S., Jana S., Calmeiro T., Nunes D., Martins R.,Fortunato E. Imaging the anomalous charge distribution inside CsPbBr₃ perovskite quantum dots sensitized solar cells. *ACS nano*, 11(10), 10214-10221 (2017).
- [143]Xue J., Wang R., Chen L., Nuryyeva S., Han T. H., Huang T., Tan S., Zhu J., Wang M.,Wang Z. K. A small-molecule “charge driver” enables perovskite quantum dot solar cells with efficiency approaching 13%. *Advanced Materials*, 31(37), 1900111 (2019).
- [144]Chi W.,Banerjee S. K. Application of perovskite quantum dots as an absorber in perovskite solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 61(9), e202112412 (2022).
- [145]Wu H., Pi J., Zhou D., Wang Q., Long Z.,Qiu J. Effect of cation vacancy on lattice and luminescence properties in CsPbBr₃ quantum dots. *Ceramics International*, 48(3), 3383-3389 (2022).
- [146]Yan D., Shi T., Zang Z., Zhou T., Liu Z., Zhang Z., Du J., Leng Y.,Tang X. Ultrastable CsPbBr₃ perovskite quantum dot and their enhanced amplified spontaneous emission by surface ligand modification. *Small*, 15(23), 1901173 (2019).
- [147]Al-Ahmadi A. Quantum Dots: a variety of new applications. 2012.
- [148]Chakraborty J.,Jiao L. H. A comparative Study on the Stability and Degradation of Perovskite Solar Cells. En: 2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP). Year.
- [149]Bera D., Qian L., Tseng T.-K.,Holloway P. H. Quantum dots and their multimodal applications: a review. *Materials*, 3(4), 2260-2345 (2010).
- [150]Wang H., Song Y., Dang S., Jiang N., Feng J., Tian W.,Dong Q. Reducing photovoltage loss in inverted perovskite solar cells by quantum dots alloying modification at cathode contact. *Solar Rrl*, 4(3), 1900468 (2020).



- [151]Lee H., Song H.-J., Shim M.,Lee C. Towards the commercialization of colloidal quantum dot solar cells: perspectives on device structures and manufacturing. *Energy & Environmental Science*, 13(2), 404-431 (2020).
- [152]Sze S. *Physics of Semiconductor Devices* 2nd edition Awiley Inter-science John wiley and Sons. New York, 1981).
- [153]Naylor M. F.,Farmer K. C. The case for sunscreens: a review of their use in preventing actinic damage and neoplasia. *Archives of Dermatology*, 133(9), 1146-1154 (1997).
- [154]Kasten F.,Young A. T. Revised optical air mass tables and approximation formula. *Applied optics*, 28(22), 4735-4738 (1989).
- [155]Sepúlveda S. Radiación solar: factor clave para el diseño de sistemas fotovoltaicos. *Mundo FESC*, 4(8), 60-65 (2014).
- [156]Standard A. G173-03 (reapproved 2012), standard tables for reference solar spectral irradiances: Direct normal and hemispherical on 37 tilted surface. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2012).
- [157]Skoog D. A., Holler F. J.,Nieman T. A. *Principios de análisis instrumental*. 2001.
- [158]Carreras M. B. *Clasificación de las instalaciones solares fotovoltaicas y sus componentes (ISF)*. 2019.
- [159]Moreno R. B.,Ramírez A. M. *Análisis instrumental*. 2014.
- [160]Fonash S. J. *Introduction to light trapping in solar cell and photo-detector devices*. 2014.
- [161]Ansari M. I. H., Qurashi A.,Nazeeruddin M. K. Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 35 1-24 (2018).
- [162]Bakr Z. H., Wali Q., Fakharuddin A., Schmidt-Mende L., Brown T. M.,Jose R. Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells. *Nano Energy*, 34 271-305 (2017).
- [163]Zarazua I., Han G., Boix P. P., Mhaisalkar S., Fabregat-Santiago F., Mora-Seró I., Bisquert J.,Garcia-Belmonte G. Surface recombination and collection efficiency in perovskite solar cells from impedance analysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(24), 5105-5113 (2016).



- [164]Zarazua I., Bisquert J.,Garcia-Belmonte G. Light-induced space-charge accumulation zone as photovoltaic mechanism in perovskite solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(3), 525-528 (2016).
- [165]Qin Z., Caraveo-Frescas J. A., Fernandez-Izquierdo L., Arellano-Jimenez M. J., Aguirre-Tostado F. S., Reyes-Banda M. G.,Quevedo-Lopez M. A. Stability of Cesium-Based Lead Halide Perovskites under UV Radiation. *ACS omega*, 2024).
- [166]Tsvetkov D. S., Mazurin M. O., Sereda V. V., Ivanov I. L., Malyshkin D. A.,Zuev A. Y. Formation thermodynamics, stability, and decomposition pathways of CsPbX₃ (X= Cl, Br, I) photovoltaic materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(7), 4252-4260 (2020).
- [167]Ma T., Wang S., Zhang Y., Zhang K.,Yi L. The development of all-inorganic CsPbX₃ perovskite solar cells. *Journal of Materials Science*, 55 464-479 (2020).
- [168]Leblebici S. Y., Leppert L., Li Y., Reyes-Lillo S. E., Wickenburg S., Wong E., Lee J., Melli M., Ziegler D.,Angell D. K. Facet-dependent photovoltaic efficiency variations in single grains of hybrid halide perovskite. *Nature Energy*, 1(8), 1-7 (2016).
- [169]Jeong J., Kim M., Seo J., Lu H., Ahlawat P., Mishra A., Yang Y., Hope M. A., Eickemeyer F. T.,Kim M. Pseudo-halide anion engineering for α -FAPbI₃ perovskite solar cells. *Nature*, 592(7854), 381-385 (2021).
- [170]Yuan J., Ling X., Yang D., Li F., Zhou S., Shi J., Qian Y., Hu J., Sun Y.,Yang Y. Band-aligned polymeric hole transport materials for extremely low energy loss α -CsPbI₃ perovskite nanocrystal solar cells. *Joule*, 2(11), 2450-2463 (2018).
- [171]Tabassum M., Zia Q., Ye H., Neal W. G., Aslam S., Zhang J.,Su L. Fabrication of Potassium-and Rubidium-Doped Formamidinium Lead Bromide Nanocrystals for Surface Defect Passivation and Improved Photoluminescence Stability. *ACS Applied Electronic Materials*, 6(1), 550-558 (2024).
- [172]Duijnste E. A., Gallant B. M., Holzhey P., Kubicki D. J., Collavini S., Sturdza B. K., Sansom H. C., Smith J., Gutmann M. J.,Saha S. Understanding the degradation of methylenediammonium and its role in phase-stabilizing formamidinium lead triiodide. *Journal of the American Chemical Society*, 145(18), 10275-10284 (2023).



- [173]Li X., Ding C., Yin L., Zhang L., Yang Y., Yan L.,Ma C.-Q. Stabilizing formamidinium lead triiodide α -phase with diamine cations for perovskite solar cells. *Chemical Engineering Journal*, 472 145024 (2023).
- [174]Zhao J., F  rer S. O., McMeekin D. P., Lin Q., Lv P., Ma J., Tan W. L., Wang C., Tan B.,Chesman A. S. Efficient and stable formamidinium–caesium perovskite solar cells and modules from lead acetate-based precursors. *Energy & Environmental Science*, 16(1), 138-147 (2023).
- [175]Ponce-Aguilar M. G. Síntesis y caracterización de nanomateriales de CsPbCl₃ y Cs₄PbCl₆. Tesis de Licenciatura. Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, México 2022.
- [176]Erazo E. A., Sánchez-Godoy H., Gualdrón-Reyes A. F., Masi S.,Mora-Ser   I. Photo-Induced Black Phase Stabilization of CsPbI₃ QDs Films. *Nanomaterials*, 10(8), 1586 (2020).
- [177]Méndez P. F., Muhammed S. K., Barea E. M., Masi S.,Mora-Sero I. Analysis of the UV–Ozone-Treated SnO₂ Electron Transporting Layer in Planar Perovskite Solar Cells for High Performance and Reduced Hysteresis. *Solar Rrl*, 3(9), 1900191 (2019).
- [178]M  ller C. K. Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbahalides. *Nature*, 182(4647), 1436-1436 (1958).
- [179]de Weerd C., Lin J., Gomez L., Fujiwara Y., Suenaga K.,Gregorkiewicz T. Hybridization of single nanocrystals of Cs₄PbBr₆ and CsPbBr₃. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(35), 19490-19496 (2017).
- [180]Bao Z., Chiu H.-D., Wang W., Su Q., Yamada T., Chang Y.-C., Chen S., Kanemitsu Y., Chung R.-J.,Liu R.-S. Highly luminescent CsPbBr₃@ Cs₄PbBr₆ nanocrystals and their application in electroluminescent emitters. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(23), 10196-10202 (2020).
- [181]Hui J., Jiang Y., Gokcinar O. O., Tang J., Yu Q., Zhang M.,Yu K. Unveiling the Two-Step Formation Pathway of Cs₄PbBr₆ Nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 32(11), 4574-4583 (2020).
- [182]Li G., Rivarola F. W. R., Davis N. J., Bai S., Jellicoe T. C., de la Peña F., Hou S., Ducati C., Gao F.,Friend R. H. Highly Efficient Perovskite Nanocrystal Light-Emitting Diodes Enabled by a Universal Crosslinking Method. 2016).



- [183]Aguilar-Saldivar J. B. Síntesis y caracterización de puntos cuánticos de perovskita CsPbBr_3 y CsPbI_3 por Inyección Coloidal, sin atmósfera controlada. Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, México 2023.
- [184]Sanehira E. M., Marshall A. R., Christians J. A., Harvey S. P., Ciesielski P. N., Wheeler L. M., Schulz P., Lin L. Y., Beard M. C., Luther J. M. Enhanced mobility CsPbI_3 quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells. *Science advances*, 3(10), eaao4204 (2017).
- [185]Treglia A., Prato M., Wu C. S. J., Wong E. L., Poli I., Petrozza A. Understanding the Surface Chemistry of Tin Halide Perovskites. *Advanced Functional Materials*, 2406954 (2024).
- [186]Arora N., Greco A., Meloni S., Hinderhofer A., Mattoni A., Rothlisberger U., Hagenlocher J., Caddeo C., Zakeeruddin S. M., Schreiber F. Kinetics and energetics of metal halide perovskite conversion reactions at the nanoscale. *Communications Materials*, 3(1), 22 (2022).
- [187]Dar I., Arora N., Friend R., Graetzel M., Greco A., Meloni S., Hinderhofer A., Mattoni A., Ursula R., Hagenlocher J. Kinetics of Metal Halide Perovskite Conversion Reactions at the Nanoscale. 2022).
- [188]Gualdrón-Reyes A. F., Masi S., Mora-Seró I. Progress in halide-perovskite nanocrystals with near-unity photoluminescence quantum yield. *Trends in Chemistry*, 3(6), 499-511 (2021).
- [189]Dang Z., Shamsi J., Akkerman Q. A., Imran M., Bertoni G., Brescia R., Manna L. Low-temperature electron beam-induced transformations of cesium lead halide perovskite nanocrystals. *ACS omega*, 2(9), 5660-5665 (2017).
- [190]Bekenstein Y., Koscher B. A., Eaton S. W., Yang P., Alivisatos A. P. Highly luminescent colloidal nanoplates of perovskite cesium lead halide and their oriented assemblies. *Journal of the American Chemical Society*, 137(51), 16008-16011 (2015).
- [191]Juarez-Perez E. J., Wußler M., Fabregat-Santiago F., Lakus-Wollny K., Mankel E., Mayer T., Jaegermann W., Mora-Sero I. Role of the selective contacts in the performance of



lead halide perovskite solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(4), 680-685 (2014).

[192]Martínez-Razo A. Efecto de diferentes parámetros para la obtención de nanohojas con estructura perovskita de $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$. Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, México 2023.

[193]Seo J. Y., Akin S., Zalibera M., Preciado M. A. R., Kim H. S., Zakeeruddin S. M., Milić J. V., Grätzel M. Dopant engineering for SPIRO-OMeTAD hole-transporting materials towards efficient perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 31(45), 2102124 (2021).

[194]Prochowicz D., Tavakoli M. M., Wolska-Pietkiewicz M., Jędrzejewska M., Trivedi S., Kumar M., Zakeeruddin S. M., Lewiński J., Graetzel M., Yadav P. Suppressing recombination in perovskite solar cells via surface engineering of TiO_2 ETL. *Solar Energy*, 197 50-57 (2020).

[195]Almora O., Zarazua I., Mas-Marza E., Mora-Sero I., Bisquert J., Garcia-Belmonte G. Capacitive dark currents, hysteresis, and electrode polarization in lead halide perovskite solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(9), 1645-1652 (2015).

[196]Agrawal A., Siddiqui S. A., Soni A., Sharma G. D. Device Modeling and Characteristics of Solution Processed Perovskite Solar Cell at Ambient Conditions. En: *Intelligent Computing Techniques for Smart Energy Systems: Proceedings of ICTSES 2018*. Year.

[197]Grätzel M. The rise of highly efficient and stable perovskite solar cells. *Accounts of chemical research*, 50(3), 487-491 (2017).

[198]Yang S., Duan Y., Liu Z., Liu S. Recent Advances in CsPbX_3 Perovskite Solar Cells: Focus on Crystallization Characteristics and Controlling Strategies. *Advanced Energy Materials*, 2201733 (2022).

[199]Ahn N., Kwak K., Jang M. S., Yoon H., Lee B. Y., Lee J.-K., Pikhitsa P. V., Byun J., Choi M. Trapped charge-driven degradation of perovskite solar cells. *Nature Communications*, 7(1), 13422 (2016).

[200]Sidhik S., Pérez C. R., Estrada M. A. S., López-Luke T., Torres A., De la Rosa E. Improving the stability of perovskite solar cells under harsh environmental conditions. *Solar Energy*, 202 438-445 (2020).



[201]Paniagua-Méndez J., Ramírez-Sandoval S., Reyes-Urbe E.,Contreras-Garcia M. Photocatalytic Activity and Biocide Effect of Nanostructured SnO₂/ZnO/TiO₂ Thin Film Heterostructure Obtained by Sol-Gel Spin Coating Technique. *Ceramics International*, 2024).



PRODUCTOS OBTENIDOS

En el presente apartado, se enlistan los productos publicados que fueron derivados del presente proyecto de investigación durante el Programa de Doctorado.

Artículos publicados

Artículos científicos

- Ramírez-Ferreira, H.O., Aguilar, M.S., Zarazúa, I., Desirena, H., Reyes-Francis, E., Contreras-García, M.E., and López-Luke, T. Synthesis and characterization of cesium lead bromide perovskite quantum dots with photovoltaic applications. MRS Advances 7, 1175–1179 (2022). <https://doi.org/10.1557/s43580-022-00386-0>

Proceedings

- H. O. Ramirez-Ferreira, M. S. Aguilar, I. Zarazúa, H. Desirena, A. Herrera-Rodríguez, and T. López-Luke "Effect of reaction temperature on CsPbBr₃ perovskite quantum dots with photovoltaic applications", Proc. SPIE 12660, Organic, Hybrid, and Perovskite Photovoltaics XXIV, 126600A (1 October 2023); <https://doi.org/10.1117/12.2676826>

Congresos, Talleres y Cursos

Constancias de participación de Congresos

- XXIX International Material Research Congress 2021
- LXIV Congreso Nacional de Física de la Sociedad Mexicana de Física
- XXX International Material Research Congress 2022
- 31st International Material Research Congress 2023
- LXVI Congreso Nacional de Física de la Sociedad Mexicana de Física
- 2° Congreso Internacional de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica Aplicada (CIIMMA), Morelia 2023



- SPIE Optics + Photonics 2023
- XVI Nanotech Congress de la División de Materia Condensada y Nanotecnología de la Sociedad Mexicana de Física
- 32nd International Material Research Congress 2024

Constancias de asistencia de Congresos

- XXIX International Material Research Congress 2021
- LXIV Congreso Nacional de Física de la Sociedad Mexicana de Física
- XXX International Material Research Congress 2022
- 31st International Material Research Congress 2023
- LXVI Congreso Nacional de Física de la Sociedad Mexicana de Física
- 2° Congreso Internacional de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica Aplicada (CIIMMA), Morelia 2023
- SPIE Optics + Photonics 2023
- XVI Nanotech Congress de la División de Materia Condensada y Nanotecnología de la Sociedad Mexicana de Física
- 32nd International Material Research Congress 2024

Constancia de Talleres

- **14 de mayo de 2022:** Participante Responsable en la 30° Edición del Tianguis de la Ciencia, organizado por el Comité de Investigación Científica (CIC) de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH).
- **16 mayo de 2022:** Miembro del Comité Organizador en el XXVII Evento de Investigación en Tecnología Alimentaria e Ingeniería Ambiental y 11ma. Semana de Oxigena Tus Ideas. Instituto Tecnológico de Morelia. Morelia, Michoacán, México.
- **21 de septiembre de 2022:** Tallerista en el INNOVA-TecNM Edición 2022, celebrado en el Tecnológico Nacional de México / Instituto Tecnológico de León, León, Guanajuato, México. El taller fue en colaboración la Dra. Tzarara López Luke y la Dra. Ma Del Socorro Aguilar Hernández.



- **23 de noviembre de 2022:** Tallerista en las Jornadas Académicas de la carrera de Ingeniería en Nanotecnología en el Tecnológico Nacional de México / Instituto Tecnológico Superior de Ciudad Hidalgo, Ciudad Hidalgo, Michoacán, México. El taller fue en colaboración la Dra. Tzarara López Luke y la Dra. Ma Del Socorro Aguilar Hernández.
- **22-24 mayo de 2022:** Miembro del Comité Organizador en el XXVIII Evento de Investigación en Tecnología Alimentaria e Ingeniería Ambiental y 12ma. Semana de Oxigena Tus Ideas. Instituto Tecnológico de Morelia. Morelia, Michoacán, México.
- **7 de marzo de 2023:** Conferencista sobre “Nanomateriales luminiscentes con estructura perovskita”, celebrado en la Universidad Tecnológica de Querétaro, Querétaro, México. La conferencia fue en colaboración la Dra. Tzarara López Luke y la Dra. Ma Del Socorro Aguilar Hernández.
- **21 y 22 de abril de 2023:** Participante Responsable en la 31° Edición del Tianguis de la Ciencia, organizado por el Comité de Investigación Científica (CIC) de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH).
- **30 de mayo de 2023:** Tallerista en un evento organizado por el Comité de Investigación Científica (CIC) de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH) en las instalaciones del Preparatoria Isaac Arriaga, Morelia, Michoacán, México.
- **2 y 3 de agosto de 2023:** Participante en el Taller de “Revisiones Sistemáticas” dentro del marco del Primer Encuentro del Posgrado Nicolaita.
- **19 y 20 de abril de 2024:** Participante Responsable en la 32° Edición del Tianguis de la Ciencia, organizado por el Comité de Investigación Científica (CIC) de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH).

Constancias de Cursos

- **28-31 de mayo de 2024:** Participante del taller “Simulación molecular de moléculas polares y tensoactivos”, dentro del marco del XVI Nanotech Congress and Annual Meeting of the Condensed Matter & Nanotechnology Division 2024, Zapopan, Jalisco, México.

Hazael Ociel Ramírez Ferreira

Síntesis y Caracterización de Puntos Cuánticos de Perovskita de CsPbX₃ (X= Br y I) con Alta Eficiencia

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:431115410

Fecha de entrega

17 feb 2025, 12:49 p.m. GMT-6

Fecha de descarga

17 feb 2025, 12:58 p.m. GMT-6

Nombre de archivo

Síntesis y Caracterización de Puntos Cuánticos de Perovskita de CsPbX₃ (X= Br y I) con Alta Eficiencia....pdf

Tamaño de archivo

6.4 MB

160 Páginas

43,107 Palabras

238,676 Caracteres

27% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Fuentes principales

- 26%  Fuentes de Internet
- 17%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

No se han detectado manipulaciones de texto sospechosas.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales	
Título del trabajo	Síntesis y Caracterización de Puntos Cuánticos de Perovskita de CsPbX ₃ (X= Br y I) con Alta Eficiencia Cuántica con y sin Atmósfera Controlada y de Nanomateriales de Perovskita de CsPbCl _x Br _{3-x} con Aplicaciones en Celdas Fotovoltaicas	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Hazael Ociel Ramírez Ferreira	1650843c@mich.mx
Director	Dra. Tzarara López Luke	tzarara@umich.mx
Codirector	Dr. Isaac Zarazúa Macías	isaac.zarazua@academicos.udg.mx
Coordinador del programa	Dr. Alberto Ruíz Marines	alberto.ruiz@umich.mx

Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	No	

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	No	
Traducción a otra lengua	No	
Revisión y corrección de estilo	No	
Análisis de datos	No	
Búsqueda y organización de información	No	
Formateo de las referencias bibliográficas	No	
Generación de contenido multimedia	No	
Otro	No	

Datos del solicitante	
Nombre y firma	Hazael Ariel Ramírez Ferreire
Lugar y fecha	Morelia, Michoacán a 27 de febrero de 2025