

**UNIVERSITAT
JAUME·I**

Programa de Doctorado en Ciencias
Escuela de Doctorado de la Universitat Jaume I

**Sistema de baja dimensionalidad para aplicaciones
fotovoltaicas y optoelectrónicas.**

Autor:
Bruno Clasen Hames

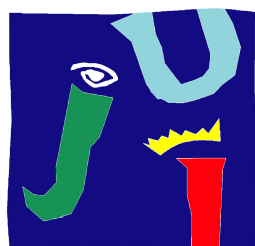
Director:
Iván Mora-Seró

Co-Director:
Rafael Sánchez-Sánchez

Castellón de la Plana, septiembre de 2019



Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico



**UNIVERSITAT
JAUME·I**

Tesis por compendio de las siguientes publicaciones:

1. Jesús Rodríguez-Romero, **Bruno Clasen Hames**, Iván Mora-Seró, and Eva M. Barea. Conjugated Organic Cations to Improve the Optoelectronic Properties of 2D/3D Perovskites, **ACS Publications ACS Energy Letters**, (2017), 2(9), 1969-1970. DOI: 10.1021/acsenergylett.7b00654 **Factor de impacto: 12.227**
2. Jesús Rodríguez-Romero, **Bruno Clasen Hames**, Pavel Galar, Azhar Fakharuddin, Isaac Suarez, Lukas Schmidt-Mende, Juan P. Martínez-Pastor, Abderrazzak Douhal, Iván Mora-Seró and Eva M. Barea. Tuning optical/electrical properties of 2D/3D perovskite by the inclusion of aromatic cation, **Royal Society of Chemistry Physical Chemistry Chemical Physics**, (2018) 20, 30189-30199. DOI: 10.1039/c8cp06418k **Factor de impacto: 3.906**
3. **Bruno Clasen Hames**, Iván Mora-Seró, and Rafael Sánchez Sánchez. Device performance and light characteristics stability of quantum-dot-based white-light-emitting diodes, **Springer Nano Research**, (2018), 11(3) 1575-1588. doi.org/10.1007/s12274-017-1773-2 **Factor de impacto: 7.994**
4. **Bruno Clasen Hames**, Rafael Sánchez Sánchez, Azhar Fakharuddin and Iván Mora-Seró. A Comparative Study of Light-Emitting Diodes Based on All-Inorganic Perovskite Nanoparticles (CsPbBr₃) Synthesized at Room Temperature and by a Hot-Injection Method, **Wiley Online Library ChemPlusChem**, (2018), 83, 294-299. DOI : 10.1002/cplu.201800014 **Factor de impacto: 3.205**

“Esta tesis dispone de la aceptación de los coautores de las publicaciones que el doctorando presenta como tesis y su renuncia expresa a presentarlas como parte de otra tesis doctoral”

Ao meu avô Longino.

Agradecimientos

En primer lugar agradezco a Dios. A continuación me gustaría agradecer inmensamente a mi director de tesis, profesor Iván Mora-Seró, por darme la oportunidad de participar en su grupo para realizar mi doctorado. Muchas gracias por la paciencia y orientación durante todo este período y por confiar en mí todos estos años. También quisiera agradecer al profesor Juan Bisquert, por permitir que hiciera uso de las instalaciones del INAM para realizar mi investigación.

Agradezco a mi co-director de tesis, Dr. Rafael Sánchez-Sánchez, por toda la ayuda y la paciencia, enseñándome las técnicas de preparación y caracterización de los dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos, además de las discusiones a la hora de analizar los resultados obtenidos. De la misma forma, agradezco al Dr. Jesús Rodríguez-Romero ya a la Dra. Eva M. Barea, por la ayuda, enseñanzas, colaboraciones y discusiones. Muchas gracias a todos los autores de todos los trabajos que publiqué y/o participé y todas las personas con las que colaboré aunque dichas colaboraciones no pudieran ser traducidas en artículos científicos. Sin vuestra ayuda y la de los demás compañeros de trabajo que contribuyeron de forma directa o indirecta en la elaboración de esta tesis, ese camino habría sido mucho más difícil.

Agradezco al Consejo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (CNPq) a través del programa ciencia sin fronteras, por financiar mis estudios.

Finalmente, quisiera agradecer a toda mi familia y amigos, en especial a mi madre que durante toda mi vida me ayudó, apoyó y me dió fuerzas para alcanzar mis objetivos. A mi padre y a mi hermana. A mis abuelos que siempre estuvieron muy presentes en mi vida, en especial mi abuelo Longino que incluso sin haber tenido la oportunidad de estudiar, se convirtió en un gran sabio con el paso de los años y que nunca dudó de mí y me animó a estudiar. A tía Vânia por ayudarme a dar los primeros pasos de esta larga jornada, ayudándome para que pudiera terminar mi graduación. A mi primo Nando por los consejos y ayuda antes de que comenzara el doctorado, cuando preparaba mi currículum y buscaba orientador. Me gustaría agradecer profundamente a mi tía Sandra por toda la ayuda, los consejos y el apoyo, en especial, en estos últimos cuatro años, haciendo que mi período de adaptación fuera lo más fácil y rápido posible.

Dejo por último el agradecimiento más importante que será dedicado a mi esposa. Muchas gracias por toda la ayuda durante todos estos años, sin duda has sido una de las personas que más ha colaborado de manera directa e indirecta en esta tesis. Muchas gracias por leer y corregir los problemas de ortografía presentes en las primeras versiones de esa tesis y principalmente por la paciencia, cariño y el apoyo en los momentos difíciles y estresantes, en esos momentos siempre has estado presente motivándome y animándome. Gracias por estar siempre mostrándome el lado positivo de todas las situaciones, te quiero.

Resumen

El aumento del consumo energético ha provocado un gran impacto ambiental debido al intenso uso de las fuentes de energía no renovables, provocando cambios climáticos y calentamiento global. Para frenar estos efectos no deseados es necesario utilizar y mejorar las fuentes de energía renovables además de utilizar dispositivos de menor consumo energético.

En los últimos diez años numerosos estudios han sido realizados sobre las células solares de perovskita, aunque muy eficientes, su inestabilidad dificulta su comercialización. La reducción de la dimensionalidad de la perovskita es una alternativa para mejorar la estabilidad de dichos dispositivos.

El uso de *anilinium* como catión orgánico en la síntesis de perovskitas 2D/3D ha sido reportado por primera vez en este trabajo destacando la calidad del material que presenta propiedades fotovoltaicas y optoelectrónicas significativamente mejores con respecto a la perovskita 2D/3D sintetizada con *butylammonium*, que es uno de los materiales más estudiados hasta el momento.

Posteriormente, se enfocó en la fabricación de una segunda generación de células solares basadas en perovskita 2D/3D utilizando *anilinium* como catión voluminoso mediante el método *hot-casting*. El efecto positivo de la temperatura sobre las propiedades de los materiales se demostró mediante una correlación directa entre la temperatura, el tamaño del cristal y el PCE. Se obtuvieron células solares con 7,63 % de eficiencia con J_{sc} de 13,79 mA/cm². Además, los estudios de estabilidad mostraron que las películas basadas en una perovskita 2D/3D fabricadas con *anilinium* mostraron una resistencia moderadamente superior a las condiciones ambientales en comparación con las células solares basadas en perovskitas 3D.

Por otro lado, se sintetizaron puntos cuánticos emisores de luz que cubren todo el espectro visible con altos rendimientos cuánticos de fluorescencia y pureza de color, y con ellos, se produjeron diodos emisores de luz de un solo color, de alto brillo y eficiencias cuánticas de 0,39 %, 1,04 %, 2,10 % y 1,30 % para diodos emisores de luz basados en puntos cuánticos emisores de luz roja, naranja, verde y azul, respectivamente. Además, los diodos emisores de luz blancos se prepararon mezclando puntos cuánticos, rojo-verde-azul y naranja-verde-azul, estos mostraron temperaturas de color de 5300 K e índice de reproducción cromática superior al 80 %. Los nanocristales coloidales son excelentes candidatos para la preparación de dispositivos electroluminiscentes como de pantallas de alta calidad.

También se sintetizaron nanopartículas de perovskita que han sido ampliamente estudiadas para aplicaciones optoelectrónicas debido a su rendimiento cuántico de fotoluminiscencia extremadamente alto, anchura de banda sintonizable y espectros de emisión excepcionalmente estrechos. Por lo tanto, las nanopartículas de perovskita también poseen un enorme potencial para el desarrollo de pantallas en color de alta eficiencia, bajo costo y amplia gama de colores con alta pureza. Sin embargo, su síntesis típicamente involucra procesos a alta temperatura y atmósfera controlada que pueden dificultar su desarrollo comercial. En la presente tesis doctoral, los diodos emisores de luz verde han sido preparados mediante el uso de nanopartículas de perovskita totalmente inorgánicas CsPbBr₃ que fueron sintetizadas a temperatura ambiente y mediante el método tradicional *hot-injection*.

Abstract

The increase in energy consumption has caused a great environmental impact due to the intense use of non-renewable energy sources, causing climate changes and global warming. To curb these unwanted effects it is necessary to use and improve renewable energy sources in addition to using devices with lower energy consumption.

In the last ten years numerous studies have been carried out on perovskite solar cells, although very efficient, their instability hinders their commercialization. The reduction of the dimensionality of the perovskite is an alternative to improve the stability of these devices.

The use of anilinium as an organic cation in the synthesis of perovskites 2D/3D has been reported for the first time in this work highlighting the quality of the material that has significantly better photovoltaic and optoelectronic properties with respect to the perovskite 2D/3D synthesized with butylammonium, which It is one of the most studied materials so far.

Subsequently, he focused on the manufacture of a second generation of solar cells based on 2D/3D perovskite using anilinium as bulky cation by the hot-casting method. The positive effect of temperature on the properties of the materials was demonstrated by a direct correlation between temperature, crystal size and PCE. Solar cells with 7.63 % efficiency were obtained with J_{sc} of 13.79 mA/cm². In addition, stability studies showed that films based on a 2D/3D perovskite made with anilinium showed a resistance moderately higher than environmental conditions compared to solar cells based on 3D perovskites.

On the other hand, light-emitting quantum dots were synthesized that cover the entire visible spectrum with high quantum yields of fluorescence and color purity, and with them, light-emitting diodes of single color, high brightness and quantum efficiencies were produced. 0.39 %, 1.04 %, 2.10 % and 1.30 % for light emitting diodes based on quantum dots emitting red, orange, green and blue light, respectively. In addition, the white light-emitting diodes were prepared by mixing quantum dots, red-green-blue and orange-green-blue, these showed color temperatures of 5300 K and color rendering index greater than 80 %. Colloidal nanocrystals are excellent candidates for the preparation of electroluminescent devices as well as high quality displays.

Perovskite nanoparticles that have been extensively studied for optoelectronic applications were also synthesized due to their extremely high photoluminescence quantum yield, tunable bandwidth and exceptionally narrow emission spectra. Therefore, perovskite nanoparticles also have an enormous potential for the development of high efficiency color screens, low cost and wide range of colors with high purity. However, its synthesis typically involves processes at high temperature and controlled atmosphere that can hinder its commercial development. In the present doctoral thesis, the green light emitting diodes have been prepared by using totally inorganic perovskite nanoparticles CsPbBr₃ that were synthesized at room temperature and by the traditional hot-injection method.

Índice general

1	Introducción	1
1.1	Motivación	1
1.2	Introducción a las celulas solares	2
1.3	Introducción a los diodos emisores de luz	5
1.4	Puntos Cuánticos	6
1.4.1	Aplicaciones	13
1.5	Perovskita	14
1.5.1	Células Solares de Perovskita	17
1.5.2	Diodos Emisores de Luz de Nanopartículas de Perovskita	21
1.5.3	Arquitectura de los Dispositivos	25
1.5.4	Métodos de Deposición	27
1.6	Objetivos	28
1.7	Estructura de la Tesis	29
2	Caracterización	31
2.1	Células Solares	31
2.2	Diodos Emisores de Luz	34
3	Publicación 1	43
3.1	Conjugated Organic Cations to Improve the Optoelectronic Properties of 2D/3D Perovskites	43
4	Publicación 2	55
4.1	Tuning optical/electrical properties of 2D/3D perovskite by the inclusion of aromatic cation	55
5	Publicación 3	93
5.1	Device performance and light characteristics stability of quantum-dot-based white-light-emitting diodes	93
6	Publicación 4	115
6.1	A Comparative Study of Light-Emitting Diodes Based on All-Inorganic Perovskite Nanoparticles (CsPbBr ₃) Synthesized at RT and by a Hot-Injection Method	115
7	Conclusión	133
	Bibliografía	135

1 Introducción

1.1 Motivación

El constante aumento de la demanda energética a nivel mundial, fruto del aumento poblacional y de la continua evolución tecnológica en la que nos encontramos, ha generado una gran preocupación social debido al gran impacto ambiental provocado en las últimas décadas. La necesidad de abastecer la creciente demanda energética, junto con el calentamiento global, causado principalmente por la explotación de fuentes de energía no renovables como el carbón mineral, el petróleo y el gas natural, ha motivado una carrera global hacia la búsqueda de fuentes de energía renovables; es decir, hacia la explotación de recursos energéticos ilimitados de bajas o nulas emisiones.

Con el objetivo de revertir la situación actual, en 2015 se realizó la 21ª Conferencia de las Partes (COP21), una conferencia de las Naciones Unidas sobre el cambio climático. En esta conferencia se adoptó el panorama preindustrial como referencia y se creó un acuerdo para limitar el aumento de la temperatura media global a valores por debajo de 2 °C con respecto a los niveles preindustriales, y realizando un esfuerzo adicional para que este valor no supere 1,5 °C.¹ Para lograrlo, los niveles de emisión acumulativa de dióxido de carbono deben situarse en el rango de 870 a 1240 Gt entre 2011 y 2050.² Esta meta sólo se cumplirá si las fuentes de energías renovables pueden suplir el consumo energético actual. Son muchas las fuentes de energía renovables, entre las más comunes encontramos la energía eólica, geotérmica, hídrica, biomasa y la solar.

El año 2015 fue un año extraordinario para las energías renovables. Sin embargo, todavía es necesario mucho trabajo e inversión para poder lograr el objetivo propuesto en la COP21. La Figura 1 muestra un grafico con las diversas fuentes de energía, sean renovables o no. Es posible observar que menos del 25% de la energía producida procede de las fuentes renovables, y que la participación de la energía solar es inferior al 2%.³ De todas las fuentes de energía limpia, la que posee el mayor potencial de aplicación global es la energía proveniente del Sol, una fuente de energía sostenible, ilimitada y de flujo abundante. Sin embargo, todo este potencial todavía está poco explorado. Para cuantificar la cantidad de energía solar que recibimos, cada hora el Sol nos proporciona una cantidad de energía equivalente a la utilizada por la civilización humana en un año.⁴

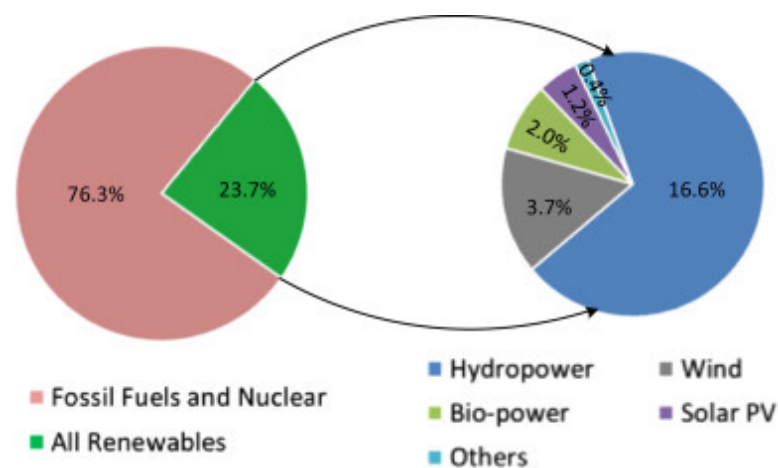


Figura 1 – Diagrama de diferentes fuentes de energía con sus respectivas contribuciones al suministro de energía global, 2014.³

Para ampliar el uso de la energía solar es necesario mejorar y abaratar las actuales tecnologías fotovoltaicas disponibles, así como estudiar, investigar y aplicar nuevos materiales en la preparación de células solares. Además, otra cuestión igualmente importante para disminuir la cantidad de CO₂ emitida es la economía energética, una de las aplicaciones que presentan un mayor consumo energético es la iluminación. Por lo tanto, utilizar sistemas de iluminación más eficientes permite un gran ahorro energético, como por ejemplo, intercambiar las antiguas lámparas de filamento por otras tecnologías como los diodos emisores de luz (LEDs). En las siguientes secciones estudiaremos más detalladamente estos dos tipos de dispositivos con muchas importantes implicaciones en la generación limpia y ahorro de energía.

1.2 Introducción a las células solares

Las células solares son dispositivos capaces de generar electricidad cuando se iluminan. Para que ocurra la conversión de la energía solar en electricidad deben darse una serie de factores físicos tales como la fotoexcitación de un material, la separación de carga y la recolección de los portadores libres en los terminales. En 1839, el físico francés Alexandre-Edmond Becquerel observó por primera vez el efecto fotovoltaico (PV) al iluminar electrodos de Pt recubiertos con AgCl o AgBr insertados en solución ácida.⁵ El efecto fotovoltaico no es más que la conversión de la energía de una fuente luminosa en energía eléctrica. Este es el principal efecto que está detrás de las células solares (CSs). Una tecnología con más de 130 años, que fue presentada por primera vez por Charles Fritts en 1883,⁶ y ha sido perfeccionada y mejorada desde entonces. Son numerosas las tecnologías basadas en el efecto fotovoltaico. La Figura 2 enmarca la evolución de la eficiencia de las celdas solares desde el año 1975.⁷

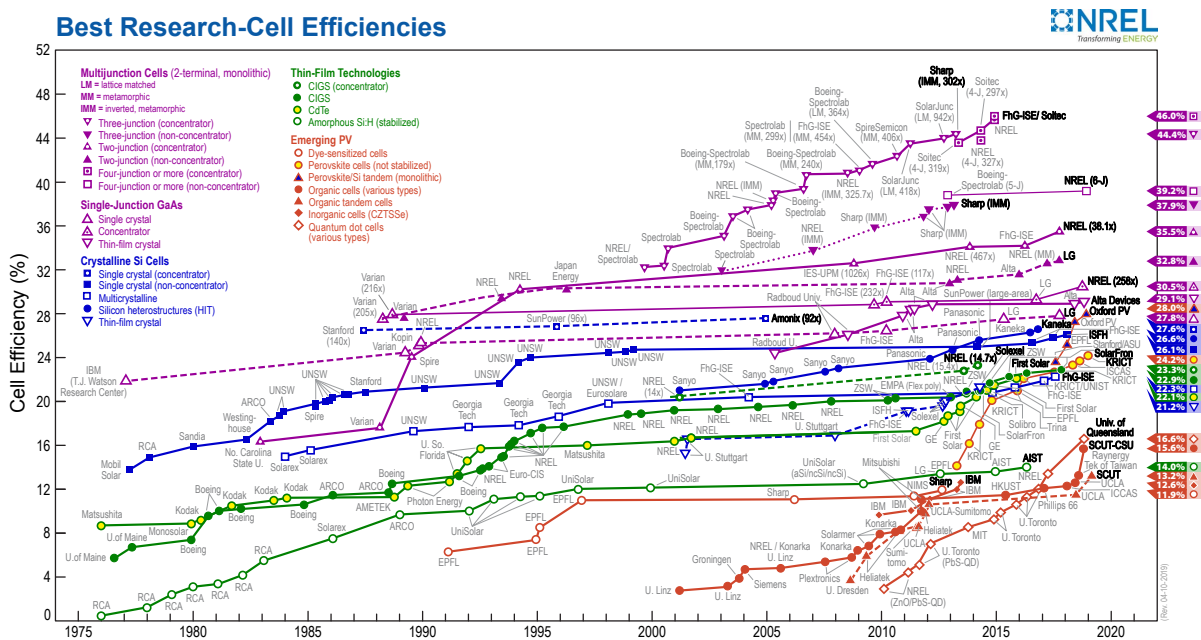


Figura 2 – Evolución de los dispositivos fotovoltaicos a lo largo de los años.⁷

Las CSs son generalmente nombradas de acuerdo con su material primario de absorción de luz. Podemos clasificar tecnologías PVs usando dos categorías: CSs basadas en *wafers* o en películas finas. Las células a base de *wafers* se fabrican en pastillas semiconductoras y se pueden manipular sin un sustrato adicional, aunque los módulos se cubren típicamente con vidrio para mejorar su estabilidad mecánica y su protección. Las células de película fina consisten en películas semiconductoras depositadas en un sustrato de vidrio, plástico o metal.⁸ Históricamente las CSs se clasifican en tres generaciones, tal y como se puede ver en la Figura 3.

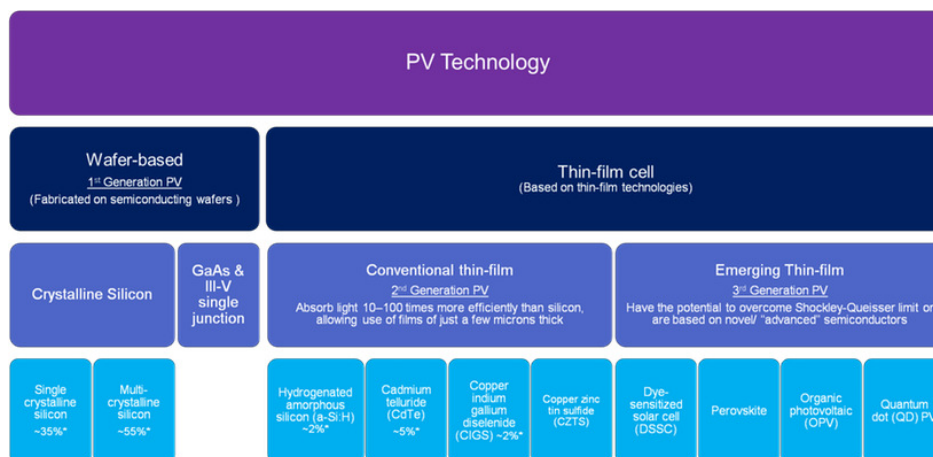


Figura 3 – Diagrama ilustrativo de los diferentes tipos de tecnologías fotovoltaicas separadas en tres generaciones.⁹

La primera generación de dispositivos fotovoltaicos está basada en las CS de una sola unión utilizando *wafers* de silicio monocristalino (c-Si), Figura 4 (a), o multicristalino (mc-Si), Figura 4 (b).¹⁰ Esta tecnología es sin duda la más popular y desarrollada entre todas las opciones existentes, y cuenta con más de 50 años de investigación. El mercado fotovoltaico global todavía está dominado por los módulos solares de Si con un total de más del 90 % del mercado, de los cuales ~ 35 % de los módulos están basados en c-Si y ~ 55 % mc-Si.⁸ Esta tecnología tiene la ventaja de usar un material fotoactivo estable, no tóxico, bien conocido y abundante. Además, posee un amplio espectro de absorción que va desde el ultravioleta (UV) hasta la región próxima del infrarrojo.¹¹

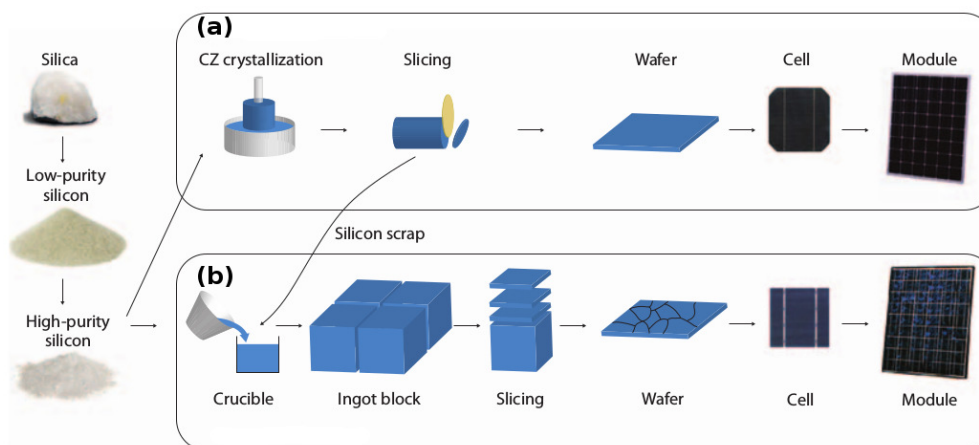


Figura 4 – Esquema de preparación de pastillas de silicio para fabricación de células y módulos solares (a) monocristalino y (b) multicristalino. Figura adaptada de la referencia.¹²

El silicio tiene un *bandgap* de 1,12 eV muy cerca del valor ideal de 1,34 eV, determinado en el modelo de Shockley-Queisser, que establece como límite teórico el 33,7 % de eficiencia para una célula fotovoltaica de una única unión.^{13,14} Actualmente el récord de eficiencia para una CS con esta tecnología es de 26,7 % empleando c-Si,^{15,16} y el 22,3 % utilizando mc-Si.^{15,17} Con respecto a los módulos solares, los valores de eficiencia giran alrededor de 24,4 % y 19,9 % para c-Si y mc-Si respectivamente.^{15,16} En la actualidad, el principal factor limitante en su empleo a gran escala está determinado por el elevado coste de producción de c-Si con un alto grado de pureza, 99,9999 %.⁸ En la primera generación también están los dispositivos más eficientes ya producidos como las células de múltiples uniones (MU), GaInP/GaAs; GaInAsP/GaInAs, que presentan valores de eficiencia del 46,0 %;¹⁵

Las CSs de MU se preparan con compuestos semiconductores del grupo III-V. Los elementos de estos grupos III (Al, Ga, In) y V (N, P, As, Sb) pueden formar películas cristalinas de alta calidad con *bandgaps* variables. El apilamiento de dos o más subcélulas con distintos *gaps* de energía permite la absorción de diferentes longitudes de onda de forma eficiente, lo que minimiza las pérdidas por termalización.⁸ En la Figura 5 es posible observar el espectro solar y las respectivas regiones de absorción de cada subcélula de un dispositivo compuesto de MU. La subcélula superior es responsable de absorber los fotones más energéticos, mientras que los fotones con longitud de onda más larga penetran en la célula excitando las capas más internas. Entre una subcélula y otra existe una *tunnel junction*, una capa relativamente transparente y altamente dopada.¹⁸ Esta capa es extremadamente importante para obtener altos valores de eficiencia, ya que las conexiones eléctricas entre las subcélulas se dan a través de esa *tunnel junction*. Las *tunnel junction* se procesan para evitar la formación de uniones p-n entre el material de tipo p de la subcélula superior y el material de tipo n de la subcélula inferior. Desafortunadamente, el alto coste de esta tecnología impide su comercialización actualmente por lo cual, su utilización se destina a aplicaciones espaciales.¹⁹

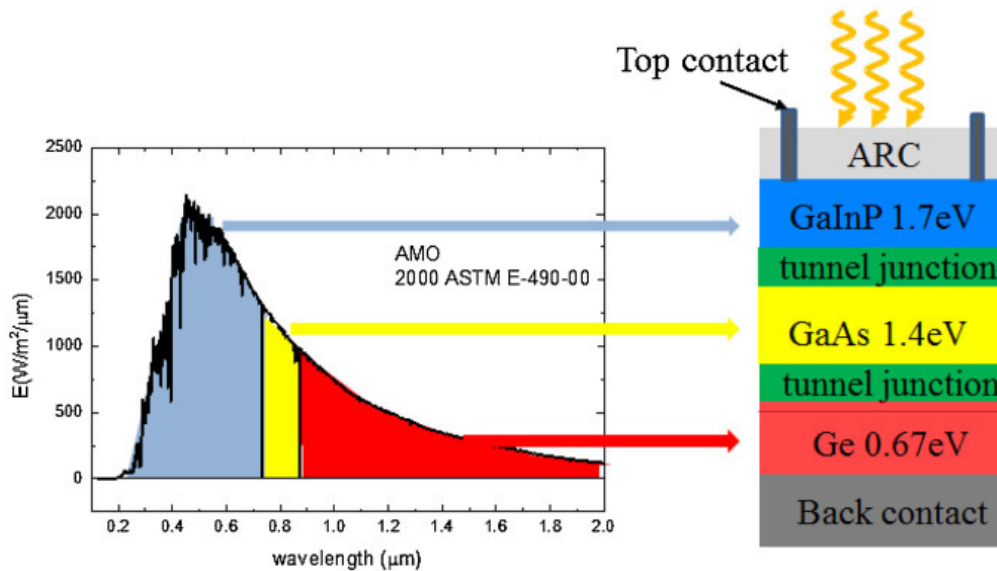


Figura 5 – Distribución del espectro AM0 a la izquierda y un esquema de una célula solar de múltiples uniones a la derecha.¹⁹

La segunda generación de dispositivos fotovoltaicos surgió con el fin de producir CSs de menor coste, además de explorar nuevas tecnologías capaces de producir dispositivos fotovoltaicos más ligeros y flexibles, lo cual no es posible en los dispositivos de primera generación. En este ámbito se tienen las CSs de silicio amorfo (a-Si), CuIn(Ga)Se₂ (CIGS), CdTe/CdS (CdTe) o silicio policristalino (p-Si) depositado en sustratos de bajo coste, como vidrio.¹⁰

A diferencia de las CSs de primera generación, donde los semiconductores se colocan entre paneles de vidrio para crear los módulos, los paneles basados en la tecnología de película fina se crean depositando capas finas de un determinado material sobre sustratos de vidrio o acero inoxidable. La gran ventaja de esta tecnología reside en el hecho de que el espesor de las capas depositadas gira en torno a unas pocas micras, a diferencia de los *wafers* de silicio cuyo grosor es del orden de cientos de micras. Además, la deposición de las películas sobre sustratos de acero inoxidable permite la creación de módulos PVs flexibles.

El bajo coste de los materiales y del proceso de fabricación de este tipo de CSs, comparándolas con la primera generación, es la principal ventaja de esta tecnología. Actualmente, las eficiencias para este tipo de dispositivos giran alrededor del 22,9% para las células de CIGS,²⁰ 22,1% para CdTe,⁷ y 14,0%

para células de a-Si utilizando tres uniones.²¹ Los módulos fotovoltaicos presentan eficiencias de 19,2% para CIGS,^{15,22} 18,6% para CdTe,¹⁵ y 12,3% para a-Si.^{15,23} De esta forma, esta tecnología constituye en torno al $\sim 10\%$ restante del mercado fotovoltaico global.⁸ La Figura 6 ilustra un ejemplo de un panel solar comercial de CIGS.²⁴

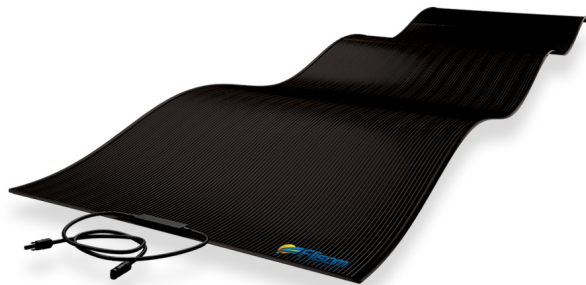


Figura 6 – Imagen de un panel solar flexible de CIGS utilizando la tecnología de películas finas.²⁴

Hasta el momento, cabe decir que los dispositivos PVs de mejor desempeño, considerando una única unión, se preparan con GaAs utilizando la tecnología de películas finas. Con una eficiencia del 28,8% para una CS y del 25,1% para los módulos fotovoltaicos.¹⁵ Estos dispositivos son los más eficientes de todas las tecnologías actuales. Sin embargo, el alto coste hace que su producción a gran escala no sea viable en este momento.

En la tercera generación de dispositivos PVs es posible encontrar, los nuevos conceptos y las tecnologías emergentes como las células solares sensibilizadas por colorantes (DSSC), las células fotovoltaicas orgánicas (OPV), las células solares de perovskitas (PS) y las células solares de puntos cuánticos (QDSC).⁸ Las tecnologías emergentes más destacadas son las células solares de PS, que surgieron en 2009 y actualmente ya registran eficiencias superiores al 24%.⁷ En la Figura 2 se observa que ninguna tecnología fotovoltaica ha tenido una evolución tan rápida como las CSs de PS. Las propiedades optoelectrónicas de este material y la capacidad de ajustar el *bandgap* a través de la composición de la PS posibilita tal progreso. Aunque muy eficiente, para su futura comercialización debe resolverse la gran inestabilidad de las CSs cuando están expuestas a la humedad, el calor o la luz UV.²⁵ Se están estudiando diversas alternativas y se ha observado que al disminuir la dimensionalidad de las PSs, los dispositivos se vuelven más estables y resistentes, pero su eficiencia se ve afectada negativamente.^{25,26}

Otro ejemplo de tecnología emergente de gran interés son las celdas solares basadas en puntos cuánticos (QDs) que permite de manera sencilla hacer materiales con alta cristalinidad. Debido a su pequeño tamaño, los efectos de confinamiento cuántico comienzan a ser observados, lo que permite ajustar el *bandgap* de estos materiales controlando el tamaño de partícula y/o composición. El mejor dispositivo fabricado con esta tecnología hasta este momento alcanza eficiencias del orden del 16,6%.⁷

1.3 Introducción a los diodos emisores de luz

Así como la búsqueda de fuentes de energía nuevas y más eficientes es un asunto extremadamente importante, la economía energética es otro factor que ayuda a disminuir la emisión de CO₂. La Figura 7 muestra un cuadro del consumo mundial de energía por sectores. En esta figura es posible observar que el sector residencial corresponde al 27% del consumo y al 17% de la emisión de CO₂.²⁷ En la actualidad, la energía no sólo es indispensable para el crecimiento económico de la sociedad, sino también para garantizar una mejor calidad de vida.

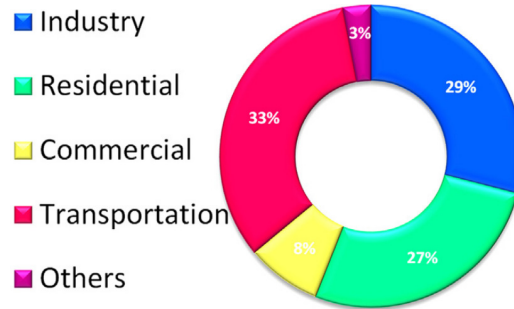


Figura 7 – Diagrama del consumo global de energía por sectores.²⁷

La iluminación es una necesidad humana básica, sin embargo, se estima que dos mil millones de personas no tienen acceso a la electricidad y viven prácticamente en la oscuridad tras la puesta de Sol.²⁸ Disponer y controlar una fuente de iluminación artificial fue crucial para el desarrollo de nuestra civilización. Sin las fuentes de iluminación artificial estaríamos a merced de la luz proveniente del Sol, que es periódica y cuya intensidad varía con relación a la posición geográfica. La evolución de la iluminación artificial se dio de manera extraordinariamente lenta en los primeros millones de años de la sociedad humana y extremadamente rápida desde la revolución industrial hasta los días actuales,²⁹ destacando el año 1879 con la invención de las lámparas de filamento de carbono por Thomas Edison. Aunque era una tecnología revolucionaria para la época y fue perfeccionada a lo largo de los años, actualmente las lámparas de filamento de tungsteno ya no son las mejores opciones debido al alto consumo energético. Para ello, una alternativa que está siendo adoptada es la utilización de LEDs por tener una mayor eficiencia energética y una mayor vida útil, en comparación con las lámparas incandescentes.

Además de la iluminación, los LEDs pueden ser aplicados en diversos ámbitos, como por ejemplo en la fabricación de pantallas para dispositivos electrónicos tales como ordenadores, televisores y smartphones, entre otros. Estos están constantemente evolucionando, buscando no solo el bajo consumo energético, sino también una mejor calidad de imagen a través de *displays* de alta definición con colores más vivos y puros. En este punto es donde los QDs se presentan como candidatos muy prometedores para la producción de equipos de esta gama debido a sus singulares propiedades, ya que muestran espectros de emisión cuya anchura a media altura (FWHM) es extremadamente estrecha, lo que acaba por proporcionar colores más puros. Además, el confinamiento cuántico observado en estos materiales permite controlar el *bandgap*, lo cual posibilita modificar el color de la emisión de manera controlada en función de la composición y/o tamaño de partícula, y cubrir así todo el rango espectral del visible.

La siguiente sección presenta una pequeña introducción sobre los puntos cuánticos con el objetivo de facilitar la comprensión además de resaltar el gran potencial de esa tecnología que posee innumerables aplicaciones que serán explicadas con más detalle en la sección 1.5.2 y en los capítulos 5 y 6.

1.4 Puntos Cuánticos

Los QDs son nanopartículas semiconductoras, generalmente compuestas de elementos de los grupos II-VI, III-V o IV-VI de la tabla periódica,³⁰ donde los excitones están confinados en las tres dimensiones espaciales. También se llaman cristales semiconductores de dimensión cero (0 D) o átomos artificiales.³¹ Este tipo de material fue expuesto por primera vez en 1981 por Alexey I. Ekimov, físico ruso, en su trabajo sobre CuCl.³² Posteriormente, Louis Brus desarrolló una serie de trabajos experimentales y teóricos sobre nanocristales semiconductores.³³⁻³⁵ Sin embargo, el popular término usado en los días actuales QD surgió por primera vez en 1986.³⁶

Estos semiconductores nanoscópicos exhiben propiedades intermedias entre los semiconductores *bulk* y las moléculas,³¹ lo que genera un gran interés debido a su estructura electrónica que les proporciona propiedades ópticas y eléctricas únicas que pueden ser sintonizadas en función del tamaño o composición del material.

Para comprender un poco mejor estas propiedades es importante prestar atención a la teoría de bandas desarrollada en el campo de la física del estado sólido, dando lugar a las bandas de energía. En los átomos individuales, los electrones tienen estados discretos de energía bien definidos; sin embargo, en un sólido con k átomos, los niveles individuales se sitúan en rangos de energía muy cercanos, de manera que los estados individuales se convierten en estados continuos que se conocen como bandas de energía. En el modelo de bandas, solo un número limitado de electrones pueden habitar dichas bandas de energía, las cuales se llenan con electrones desde los estados de menor hacia los de mayor energía, respetando el principio de exclusión de Pauli. La última banda completamente llena se llama banda de valencia (BV). La siguiente banda es la banda de conducción (BC), que puede estar parcialmente llena o completamente vacía. El espacio entre la BV y la BC también llamada zona prohibida (FZ), contiene los estados de energía prohibidos, y puede ser mayor o menor dependiendo del material analizado. La diferencia de energía entre la BV y la BC se llama *bandgap* y se representa por E_g .³⁷

Dependiendo de cómo están organizadas las bandas y cuántos electrones contienen, los sólidos se dividen en las categorías de conductores eléctricos, semiconductores y aislantes, ver Figura 8. En los conductores, la BV y la BC están superpuestas, o los electrones rellenan parcialmente la BC, por lo cual, los electrones se pueden mover libremente dentro del sólido, lo que permite que haya conductividad eléctrica. Para los aislantes, en el cero absoluto, la BV está totalmente llena y la BC está completamente vacía, o sea, no hay electrones que puedan moverse libremente, y además poseen un gran *bandgap* ($E_g \geq 5$ eV), lo que significa que es necesaria mucha energía para que los electrones pasen de la BV hacia la BC. Por último, los semiconductores se parecen a los aislantes, ya que en el cero absoluto su BV también está completamente llena y la BC no contiene electrones, sin embargo, su *bandgap* es más pequeño $E_g < 5$ eV, y por lo tanto, en ciertas condiciones pueden permitir la conductividad eléctrica.³⁷

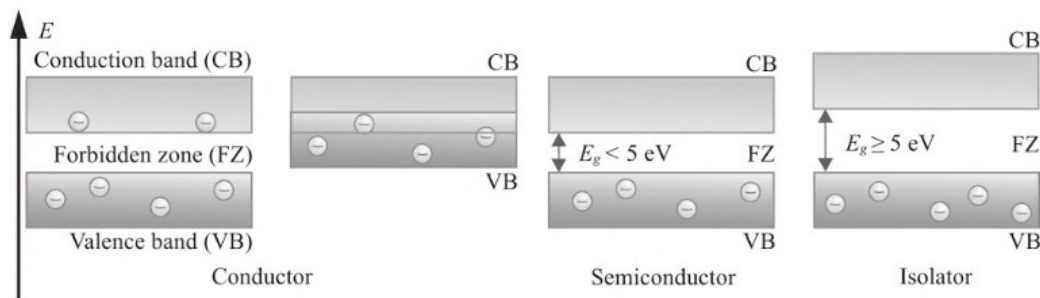


Figura 8 – Bandas de energía para conductores, semiconductores y aislantes.³⁷

El nivel de Fermi en los semiconductores intrínsecos está situado en esta zona prohibida, es decir, entre la BV y la BC, por lo tanto, a bajas temperaturas los semiconductores no son buenos conductores eléctricos.³⁸ Algunos semiconductores cuando son iluminados promueven un electrón desde la BV a la BC por lo que se tiene un electrón excitado en la BC y un hueco en la BV. Este par electrón–hueco, que está conectado vía atracción Coulombiana, es llamado excitón. Este excitón se comporta de manera similar al átomo de hidrógeno, excepto por el hecho de que el hueco no es un protón y su masa es mucho menor que la de un protón, lo que afecta la solución de la función de onda de Schrödinger. Como cada material semiconductor posee una determinada separación entre sus BV y BC, se definió matemáticamente el radio de Bohr del excitón (a_B).³⁹ El valor de a_B nos da una importante información sobre los efectos de

confinamiento cuántico en los QDs.

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{q^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right); \quad \frac{1}{\mu} = \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right); \quad a_0 \equiv \left(\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_0q^2} \right)$$

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{\mu q^2}; \quad a_B = \frac{\epsilon_r m_0}{\mu} a_0 \quad (1.1)$$

donde ϵ_r es la constante dieléctrica relativa del material, ϵ_0 es la permitividad del vacío, q es la carga eléctrica, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ siendo h la constante de Planck, m_e^* la masa efectiva de un electrón en un excitón, m_h^* la masa efectiva de un hueco en un excitón, m_0 masa del electrón libre, μ es la masa reducida del par electrón–hueco, a_0 es el radio de Bohr (0,0528 nm).³⁹

En los cristales semiconductores macroscópicos, el radio de Bohr del excitón es pequeño en comparación con el tamaño del cristal, y el excitón es relativamente libre para moverse en el cristal ya que los niveles de energía en las BV y BC son continuos, es decir, los innumerables niveles de energía están disponibles y las transiciones entre estos estados dan lugar a un amplio pico de emisión. Sin embargo, a medida en que el tamaño del cristal disminuye hasta alcanzar escalas nanométricas, surgen efectos de confinamiento cuántico que no pueden ser omitidos.

El confinamiento cuántico restringe el movimiento de los electrones, en una (*quantum well*), dos (*quantum wire*) o tres (*quantum dots*) dimensiones.³¹ Los efectos de confinamiento se pueden describir en tres diferentes regímenes según el tamaño del radio del nanocristal a : Cuando $a \gg a_B$, $a \sim a_B$ o $a \ll a_B$, que corresponden a un confinamiento débil, intermedio y fuerte, respectivamente.⁴⁰ Es en el régimen de fuerte confinamiento cuando las propiedades de los QDs son más singulares y estudiadas.

Para entender y/o prever el comportamiento de materiales nanométricos, en especial, los QDs, se hace necesario el uso de la mecánica cuántica. El caso de una partícula en un pozo cuadrado infinito es un buen e importante ejemplo para ilustrar la idea de confinamiento y prever algunos fenómenos que ocurren en estos materiales.

Considerando un determinado potencial definido como:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{si } 0 \leq x \leq a \\ \infty, & \text{caso contrario} \end{cases} \quad (1.2)$$

y resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo no relativista para una partícula en una caja tenemos:

$$E\Psi(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \Psi(x) \quad (1.3)$$

donde m la masa de la partícula. Aplicando las condiciones de contorno la ecuación 1.3 se reduce a:

$$E\Psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \quad (1.4)$$

La solución general de la ecuación 1.4 es la misma que la del oscilador armónico simple,

$$\Psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx) \quad (1.5)$$

donde A , B e k son constantes arbitrarias. Aplicando una de las condiciones de contorno en la ecuación 1.5 tendremos:

$$\Psi(0) = \Psi(a) = 0 \quad (1.6)$$

Cuando $x = 0$, B debe ser obligatoriamente igual a cero para satisfacer la ecuación, con ello reducimos la ecuación a:

$$\Psi(x) = A \sin(kx) \quad (1.7)$$

Sin embargo, cuando $x = a$ la ecuación queda:

$$\Psi(a) = A \sin(ka) = 0 \quad (1.8)$$

En este caso o $A = 0$, solución trivial, o $\sin(ka) = 0$, para ello:

$$k = \frac{n\pi}{a}, \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.9)$$

Con eso, se puede escribir la ecuación 1.7 como:

$$\Psi(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad (1.10)$$

La magnitud de la constante A se puede determinar normalizando la función de onda utilizando el hecho de que la probabilidad de encontrar la partícula en el pozo cuadrado infinito sea igual a 1, siendo así tenemos:

$$\int_0^a \Psi^2(x) dx = 1$$

$$\int_0^a |A|^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx = 1 \quad (1.11)$$

Resolviendo la integral se obtiene:

$$|A|^2 \frac{a}{2} = 1 \quad \text{entonces} \quad A = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (1.12)$$

Por lo tanto, la función de onda normalizada es:

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad (1.13)$$

Diferenciando la ecuación 1.13 con relación a x se obtiene:

$$\frac{d\Psi(x)}{dx} = \left(\frac{n\pi}{a}\right) \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \Psi(x) \quad (1.14)$$

Sustituyendo y cambiando los debidos términos en la ecuación de Schrödinger 1.4, se pueden determinar los posibles valores de energía E_n . Vemos que la energía es cuantizada, es decir, sólo se permiten algunos valores de energía, así, respecto al principio de la incertidumbre de Heisenberg, el menor valor de la energía posible es cuando $n = 1$, recordando que el número cuántico n es un número entero, mayor o igual a uno.

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \quad (1.15)$$

Cuando $n = 1$ se tiene el llamado estado fundamental, el nivel de energía más baja, todos los otros estados subsiguientes se llaman estados excitados. Cuanto menor es el tamaño de la caja más grande es el valor de la energía E_n .

Dicho esto, el primer modelo teórico para describir el comportamiento de los QDs y los efectos de confinamiento fue propuesto por Efros y Efros en 1982.⁴¹ Este modelo se basó en el ejemplo descrito anteriormente sobre una partícula en una caja. Posteriormente, el primer modelo basado en la aproximación de masa efectiva (EMA) fue propuesto por Brus.^{33,35} Esta aproximación permitía obtener la energía del excitón confinado en una esfera de radio R , en términos de las masas efectivas del electrón y del hueco como se muestra en la ecuación 1.16.^{33,35}

$$E^* \approx E_g^{bulk} + E_{confinamiento} + E_{Coulomb}$$

donde E_g^{bulk} es el *bandgap* del semiconductor macroscópico, $E_{confinamiento}$ es el término de confinamiento cuántico que se asemeja al término encontrado para una partícula en un pozo cuadrado infinito, sin embargo, en este caso el QD es considerado una esfera de radio R , por fin, $E_{Coulomb}$ es el término de interacción Coulombiana.

$$E^* \approx E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} \quad (1.16)$$

Kayanuma mejoró el modelo agregando un término de correlación.⁴² Por lo tanto, el desplazamiento de la energía del *bandgap*, $\Delta E_g = E(R) - E_g^{bulk}$, debido al confinamiento del éxciton en un QD de radio R fue escrito como:^{31,43}

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,78e^2}{\epsilon R} - 0,248E_{Ry}^* \quad (1.17)$$

donde el último término es la energía de Rydberg que no tiene ninguna dependencia con el tamaño del QD, por este motivo, este término es generalmente omitido a menos que el material semiconductor en cuestión tenga una pequeña constante dieléctrica.³¹

Con base en la ecuación 1.17, la primera transición excitónica, o sea, el *bandgap*, aumenta a medida que el radio R del QD disminuye. Es posible ver en la ecuación 1.17 que el término de confinamiento tiene una dependencia radial del tipo R^{-2} , mientras que la dependencia de la contribución Coulombiana, es del orden de R^{-1} , por lo que el término predominante en la ecuación es el de confinamiento. La figura 9 ilustra bien lo comentado. En la Figura 9 (a) es posible observar que cuanto menor sea el tamaño de la partícula mayor es el *bandgap*, en consecuencia, el rango espectral de emisión de los QDs de un cierto material puede ser modificado en función del tamaño de partícula, tal y como se muestra en la Figura 9 (b).

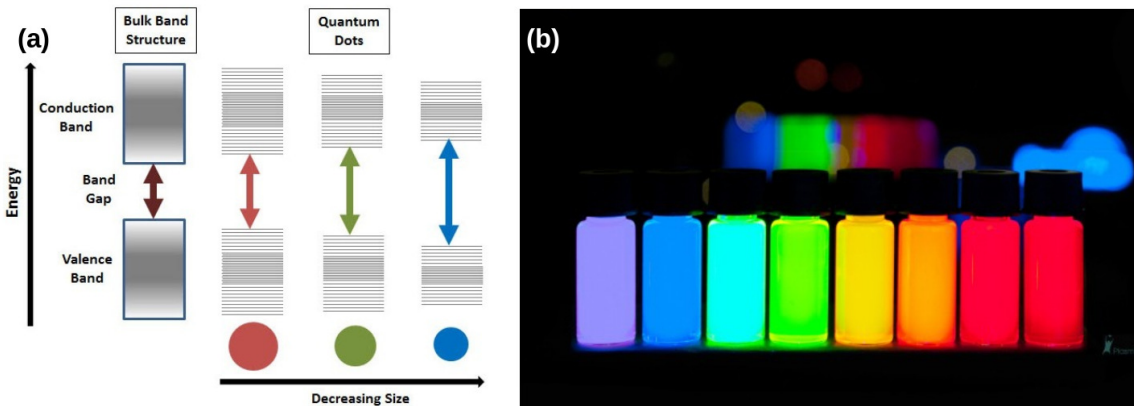


Figura 9 – (a) Esquema de la dependencia del *bandgap* de energía en función del tamaño de partícula y las bandas de energía para materiales *bulk* y para QDs.⁴⁴ (b) Imagen de QDs de ZnCdSe cubriendo todo el espectro visible.⁴⁵

Los efectos de confinamiento cuántico no solo afectan a la energía, sino también a la densidad de estados (DOS) de los nanomateriales semiconductores. Para los nanomateriales semiconductores *bulk*

la DOS es continua y proporcional a $E^{1/2}$. Para estructuras bidimensionales como en el caso de los *quantum well* el confinamiento en una dirección espacial resulta en la formación de estados cuánticos para el movimiento en esta dirección, haciendo que la DOS sea constante y tenga la forma de la función de Heaviside. Para los *quantum wires*, el movimiento de las cargas está permitido en solo una dimensión, ya que las otras dos están cuantizadas, en este caso la DOS es proporcional a $E^{-1/2}$, y por último, cuando hay un confinamiento en las tres direcciones, como es el caso de los QDs, la DOS sigue la función δ de Dirac como se puede ver en la Figura 10.⁴⁶

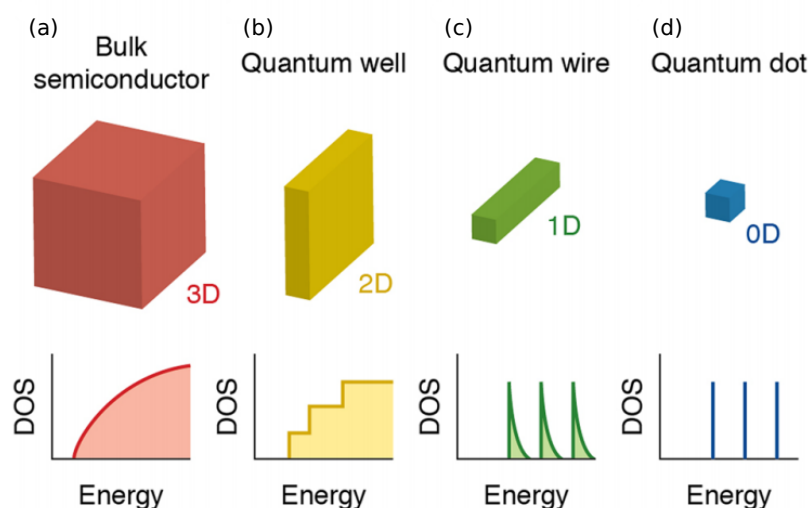


Figura 10 – Esquema del efecto del confinamiento electrónico en la densidad de estados. En (a) semiconductor *bulk*, (b) confinamiento unidimensional nanoestructura semiconductor 2D (*quantum well*), (c) confinamiento bidimensional nanoestructura semiconductor 1D (*quantum wire*) y, por último, (d) confinamiento tridimensional nanoestructura semiconductor 0D (*quantum dot*).⁴⁷

La razón entre superficie-volumen de los QDs tiene un efecto significativo en las propiedades ópticas de los QDs debido a los estados cuánticos asociados a la superficie, lo que podría permitir un aumento o reducción en la tasa de transferencia de portadores de cargas fotogeradas. Los estados superficiales de los QDs pueden influir en la absorción óptica, eficiencia cuántica e intensidad luminiscente ya que las energías de estos estados generalmente están en el intervalo de bandas de los QDs, o sea, en la zona prohibida. Por lo tanto, pueden atrapar los transportadores de carga (electrón o hueco), lo que también acaba afectando la conductividad de los QDs. Por lo tanto, los estados de superficie tienen efectos significativos en las propiedades ópticas y optoelectrónicas de los QDs. Los defectos en la superficie de los QDs que contribuyen a una desactivación de su fluorescencia pueden ser corregidos o atenuados a través de la pasivación de la superficie de los QDs, de manera que la carga queda confinada dentro del núcleo y así, se mejoran las propiedades ópticas y la fotoestabilidad de los QDs. Sin embargo, esta capa de pasivación actúa como aislante o barrera para la conducción de la carga, de manera que también puede inducir un efecto no deseado en las propiedades eléctricas del material.³¹

Generalmente los QDs coloidales monodispersos son desarrollados mediante la introducción de moléculas orgánicas que son adsorbidas sobre la superficie del QD y actúan como agentes estabilizantes. La elección de los ligandos orgánicos que se unen a los átomos de superficie de los QDs es un tema que debe ser tratado con delicadeza, ya que la naturaleza de estas especies orgánicas pueden determinar propiedades tales como la solubilidad en determinados disolventes, estabilidad térmica y/o fotoquímica, fotoluminiscencia, etc. A pesar de que la utilización de especies orgánicas puede ayudar a estabilizar los QDs y/o atenuar los efectos de sus estados superficiales, dicha pasivación está lejos de ser ideal; de hecho, la unión entre los grupos funcionales de las especies orgánicas con los átomos de la superficie de los QDs suele ser de carácter relativamente débil, de manera que presentan cierta labilidad y son sensibles a la

fotodegradación, especialmente bajo la exposición a luz UV. La Figura 11 (a) ilustra un QD pasivado con moléculas orgánicas.³¹

Una segunda alternativa para pasivar la superficie de los QDs es posible a través de capas inorgánicas, particularmente utilizando un material que tiene un mayor *bandgap*, tal y como se puede ver en la Figura 11 (b). El rendimiento cuántico (QY) de los QDs aumenta con la presencia de una capa uniforme y sin defectos. La eficiencia máxima de fotoluminiscencia (PL) o QY de los QDs de estructura *core/shell* dependen del grosor de la capa *shell*.³¹

Para la capa *shell*, generalmente se elige un material cuyo *bandgap* sea mayor que el *bandgap* del núcleo, creando así una barrera de potencial alrededor del núcleo del QD para confinar el excitón como ilustra la Figura 11 (c). El confinamiento de los portadores de carga en el núcleo resulta en una eficiente y fotoestable luminiscencia de los QDs.³¹ Vale la pena comentar que normalmente para los QDs preparados mediante procedimientos en disolución, se utiliza una pasivación con moléculas orgánicas sobre la capa inorgánica del *shell* para evitar la aglomeración de los nanocristales.

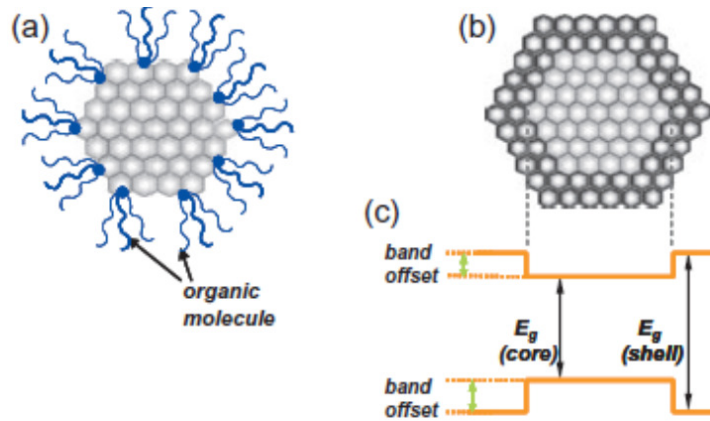


Figura 11 – Ilustración esquemática de (a) un QD pasivado con moléculas orgánicas y (b) un QD pasivado inorgánicamente (estructura *core/shell* de QD). (c) Un diagrama de energía que muestra la diferencia entre las bandas del *core* y del *shell* de QDs inorgánicamente pasivadas.³¹

Dependiendo de la posición de la BV, de la BC y del *bandgap* de energía entre los semiconductores, los QDs de estructura *core/shell* se pueden clasificar en diferentes categorías, como se puede ver en la Figura 12.⁴⁸

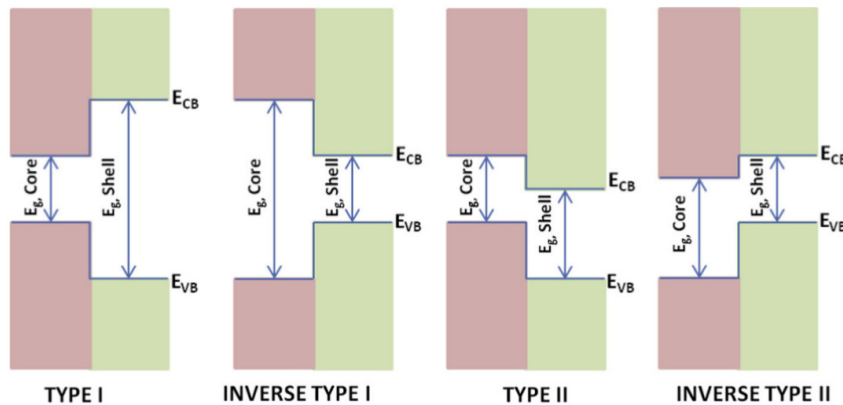


Figura 12 – Tipos de QD de estructura *core/shell*.⁴⁸

En el primer caso, tipo I, el *bandgap* del material de *shell* es mayor que el del *core* y tanto los electrones como los huecos están confinados en el *core*, lo que reduce sus interacciones con los estados de

captura de superficie y mejora sus rendimientos cuánticos de fotoluminescencia (PLQYs).³¹ También es posible obtener la estructura del tipo I invertida, donde el *bandgap* del *core* es mayor que la capa *shell*, y por lo tanto las cargas están confinadas preferentemente en el *shell*. Otra configuración posible es la de tipo II, donde la banda de conducción o la banda de valencia del *core* podría estar ubicada dentro del *bandgap* de *shell*. Esta configuración puede proporcionar estados “espacialmente indirectos”, en los cuales los electrones están espacialmente confinados en el *core* (o *shell*) y los huecos confinados en el *shell* (o *core*). Estas estructuras muestran una vida útil prolongada del excitón y son útiles en aplicaciones fotovoltaicas y de fotocatalisis.³¹

La modificación de la superficie con capas inorgánicas se presentó inicialmente para la estructura *core/shell* (CdSe/ZnS). Sin embargo, a medida que el grosor de la capa *shell* aumenta para mejorar la estabilidad química, en algunas aplicaciones, la eficiencia cuántica comienza a disminuir después de un cierto grosor debido a los defectos en la capa *shell* inducidos por el *lattice mismatch* entre la capa *core* y la *shell* y el crecimiento no uniforme de dicha capa. Con el objetivo de mejorar la estabilidad estructural y la eficiencia cuántica, estructuras *multishell* fueron desarrolladas.⁴⁹ Ese tipo de pasivación vía *multishell* es un de los mejores métodos para mejorar la fotoestabilidad,⁵⁰ sin embargo, las estructuras *core/shell* o *core/multishell* utilizan fosfinas como disolventes coordinantes o ligandos y alquilfosfinas como *trioctylphosphine* (TOP) y *trioctylphosphine oxide* (TOPO), que son inestables, peligrosos y hostiles para el medio ambiente.⁵¹

Hay una gran variedad de materiales que pueden ser sintetizados en forma de QDs, entre todos, vale la pena destacar la importancia de los QDs de PS, que además de poseer un gran valor de PLQY y cubrir todo el espectro visible, sección 1.5.2, pueden ser sintetizados a más bajas temperaturas en comparación con los QDs basados en Cd, además, pueden incluso ser preparados a temperatura ambiente.

1.4.1 Aplicaciones

Desde su surgimiento hasta la actualidad, los QDs se están estudiando cada vez más por el potencial de aplicaciones en diversas áreas, entre ellas: biológica,^{52,53} médica,^{54,55} fotovoltaica,^{56,57} y optoelectrónica.^{58,59} Debido a sus propiedades semiconductoras, el uso de estos semiconductores nanométricos en la preparación de células solares,^{60,61} fotodetectores^{62–65} y LEDs^{66,67} es cada vez más común y exitosa. Actualmente el récord de eficiencia para los LEDs de puntos cuánticos (QLEDs) basados en cadmio es de 20,5 % para los LEDs rojos,⁶⁶ 21 % para los verdes,⁶⁸ y 15,6 % para los azules.⁶⁹ Recientemente un nuevo récord se ha alcanzado para los QLEDs *tandem* que presentan valores de *external quantum efficiency* (EQE) superior al 20 %, más precisamente 23,1 %, 27,6 % y 21,4 % para los LEDs de emisión roja, verde y azul, respectivamente.⁷⁰ En función de su gran importancia tecnológica, se espera que la participación de los QDs en el mercado alcance US\$ 5 mil millones en 2020.⁷¹

Los QDs han entrado recientemente en el mercado en la preparación de *displays* con alta pureza y amplia gama de colores. Estos *displays* combinan la pantalla de cristal líquido (LCD) y la tecnología LED, utilizando diodos emisores de luz azul como iluminación de fondo y QDs, típicamente verdes y rojos, como *down-converters* para producir una amplia paleta de colores.⁵⁹ La excepcional calidad de estos materiales, QDs, y el grado de control sobre sus propiedades ópticas en la producción a gran escala permitieron el lanzamiento del primer producto electrónico basado en la tecnología de QDs en 2013.⁷²

Actualmente los televisores que emplean la tecnología de QDs ya están siendo comercializados y compiten directamente con los dispositivos electrónicos que utilizan LEDs orgánicos (OLEDs). Los QLEDs tienen varias ventajas cuando se comparan con los OLED. La anchura a media altura del espectro de emisión es del orden de 20–30 nm para los QDs, mientras que para los materiales orgánicos estos valores superan los 50 nm. Cuanto menor es este valor, mayor es la definición del color de la imagen

reproducida por el dispositivo respecto al color real de los objetos reproducidos. Los materiales inorgánicos generalmente presentan una mejor estabilidad térmica en comparación con los materiales orgánicos, como consecuencia de ello, se espera una vida útil más larga para los materiales inorgánicos, ya que el efecto *Joule* es una de las principales causas de degradación de los dispositivos cuando funcionan con alto brillo y/o alta corriente. Además, la exhibición de los colores en los dispositivos basados en la tecnología OLED generalmente cambia con el tiempo debido a que los píxeles rojos, verdes y azules tienen diferentes tiempos de vida. Sin embargo, es posible obtener estos tres colores primarios con los QDs de una misma composición alterando sólo el tamaño de las partículas, debido al efecto de confinamiento cuántico ya comentado anteriormente. Siendo así, al poseer la misma composición química, estos materiales deberían presentar un tiempo de degradación similar.³¹

En esta tesis, los QDs serán abordados desde el punto de vista de aplicaciones en LEDs. Estas nanopartículas destacan por los efectos de confinamiento de los excitones, que pueden desplazar su absorción óptica y su energía de emisión debido al tamaño o composición de las partículas. Estos efectos son importantes para ajustar la luminiscencia estimulada por fotones (fotoluminiscencia) o por un campo eléctrico (electroluminiscencia). Este control sobre *bandgap* permite que la emisión de luz sea relativamente monocromática ya que el espectro de emisión es bastante estrecho, además, sus altos valores de PLQY les otorga una posición destacada en la tecnología de *displays*. En el Capítulo 5 se presentará un artículo publicado en la revista *Nano Research*, donde se sintetizaron diferentes puntos cuánticos y se realizaron una serie de caracterizaciones previas para su posterior utilización en la fabricación de LEDs con diferentes emisiones, entre ellas, LED de luz blanca. Gran parte del consumo de energía se utiliza en la iluminación. La iluminación corresponde a 15 % del consumo global de energía y 5 % de las emisiones mundiales de CO₂.⁷³ Por ese motivo, el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos de emisión de luz blanca es tan importante.

1.5 Perovskita

Perovskita es el nombre dado a la estructura cristalina del mineral titanato de calcio, CaTiO₃, descubierto en las montañas de Ural (Rusia) por el científico alemán Gustav Rose en 1839. Gustav nombró este tipo de material perovskita en homenaje al mineralogista ruso Count Lev Aleksevich von Perovski (1792-1856).⁷⁴ Hoy se sabe que el mineral más abundante en la Tierra son las perovskitas (MgSiO₃), en especial la estructura ortorrómica ABO₃, también llamada *bridgmanite* en homenaje al físico Percy Williams Bridgman (1882-1961), premio Nobel de Física de 1946.⁷⁵ Los estudios apuntan que más del 93 % del manto inferior de la Tierra y alrededor del 38 % del volumen total de nuestro planeta constituido por PS.^{75,76}

La PS puede ser completamente inorgánica o híbrida, orgánico-inorgánico, ya que ambos tipos poseen la misma fórmula general ABX₃. En la Figura 13, se puede observar la cantidad de elementos que se pueden utilizar para formar la estructura PS. Con tantas posibilidades y combinaciones, esta clase de material presenta propiedades dieléctricas,⁷⁷ piezoeléctricas,⁷⁸ ferroeléctricas,⁷⁹ superconductoras,⁸⁰ fotovoltaicas,⁸¹ optoelectrónicas,⁸² entre otras. Con tantas propiedades, la gama de aplicaciones de este material va desde sensores y biosensores,^{83,84} fotodetectores,⁸⁵ células electroquímicas emisoras de luz,⁸⁶ catalizadores,⁸⁷ conversión fotoquímica,⁸⁸ láser,⁸⁹ LEDs⁹⁰⁻⁹⁵ y células solares.⁹⁶⁻⁹⁹

Entre todas las posibles aplicaciones, esta tesis está centrada en las dos últimas citadas, los LEDs y las CSs. Para este propósito, la estructura cristalina ABX₃ mencionada anteriormente es generalmente construida de la siguiente manera: “A” está representado por un catión monovalente orgánico o inorgánico (como *metilammonium* CH₃NH₃⁺, *formamidinium* CH₂(NH₂)₂⁺ o Cs⁺), “B” es un metal divalente (Pb²⁺, Sn²⁺) y el anión “X” representado por un haluro monovalente (I⁻, Br⁻, Cl⁻).^{100,101} Esta estructura ABX₃

presenta una red tridimensional de octaédros BX_6 que comparten esquinas como se puede ver en la Figura 13, mientras que en la cavidad cuboctaédrica, formada por esa disposición de octaedros, encontramos el catión “A” coordinado por 12 aniones X^- .¹⁰²

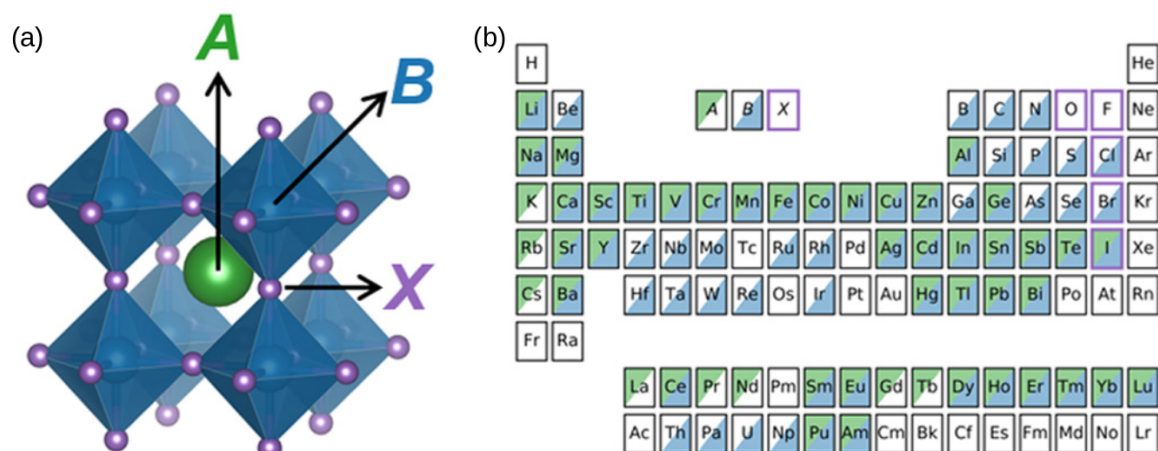


Figura 13 – Posibles combinaciones de elementos que pueden formar la estructura PS ABX_3 . Figura adaptada de la referencia.¹⁰³

La formación de la estructura de PS puede ser estimada a través de un factor de tolerancia de Goldschmidt,¹⁰⁴ t , definido de la siguiente manera:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (1.18)$$

donde R_A , R_B y R_X son los radios iónicos efectivos de A, B y X respectivamente.¹⁰⁵ El factor de tolerancia t es necesario, pero, no suficiente para que se tengan compuestos ABX_3 estables. Para ello es necesario analizar el factor octaédrico, μ , definido por:

$$\mu = \frac{R_B}{R_X} \quad (1.19)$$

Estas estructuras son estables cuando $0,76 \leq t \leq 1,13$ y $0,44 \leq \mu \leq 0,90$.^{101,106} Para $t < 0,80$, $0,80 \leq t \leq 1,00$ y $t > 1,00$ la estructura de PS es ortorrómbica, cúbica y hexagonal respectivamente.¹⁰⁷

Además de los radios iónicos, factores como la presión y la temperatura (T) son también importantes en lo que se refiere a la estabilidad de la PS. La temperatura puede influir en la estructura de las mismas a través de cambios de fase, sin embargo, estas transiciones dependen de la composición de la PS formada.¹⁰²

Las PS bidimensionales (2D) se forman cuando el catión “A” es tan grande que no se puede acomodar en los huecos de la estructura octaédrica, Figura 14 (a). Por lo que, la capa inorgánica de la PS es separada por estos cationes voluminosos adoptando la estructura Ruddlesden–Popper. En las estructuras 2D/3D, se observa la presencia de dos tipos de cationes orgánicos, los cationes voluminosos responsables por separar las laminas inorgánicas y los cationes pequeños que serán encontrados en los huecos de las estructuras octaédrica y que obedecen las ecuaciones 1.18 y 1.19, Figura 14 (b) y (c). Por último, la Figura 14 (d), representa una típica PS 3D del tipo ABX_3 , utilizando solo cationes pequeños.

A finales de la década de 1950, Ruddlesden y Popper realizaron una serie de estudios sobre perovskitas de óxidos de estructura bidimensional.^{108,109} Desde entonces, numerosos estudios se han realizado sobre estas estructuras que pueden ser completamente inorgánicas o híbridas, orgánica-inorgánica,

entre ellos están los trabajos de Mitzi y coautores sobre diversos tipos de PS 2D.^{110–114} El espacio existente entre las capas inorgánicas puede ser llenado por una bicapa o monocapa de cationes orgánicos.^{115,116}

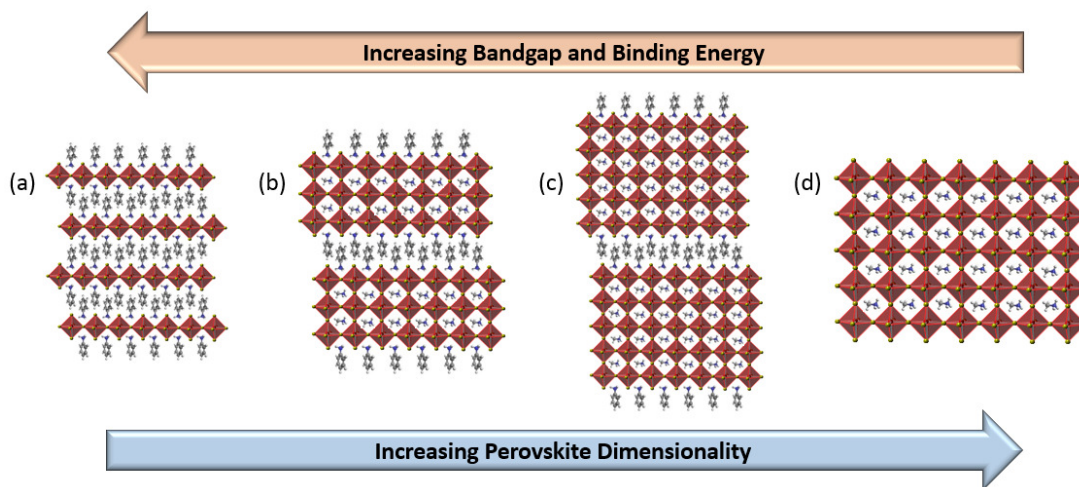


Figura 14 – Estructura de la PS para (a) $n = 1$, PS 2D; (b) $n = 3$, PS 2D/3D; (c) $n = 5$, PS 2D/3D y (d) $n = \infty$, PS 3D.

Los compuestos de haluros de plomo ya se han estudiado desde hace más de 20 años,^{117,118} sin embargo, los estudios sobre las PS 2D como material el absorbedor de luz en las células solares todavía se encuentra en fases primarias y abre un nuevo campo para explorar. Tal y como las PS 3D, las bidimensionales también se rigen por una fórmula general, $(\text{RNH}_3)_2(\text{A})_{n-1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}$ (con $n \geq 1$). “RNH₃” son cationes grandes de alquilamonio alifáticos o aromáticos, suficientemente grandes para causar una separación en la estructura. “A” es un catión orgánico monovalente, “M” a su vez es un catión metálico divalente y por último, “X” un haluro monovalente. El subíndice n representa el número de capas octaédricas $[\text{MX}_6]^{4-}$.¹¹⁹ Cuando $n = \infty$ se obtiene una estructura tridimensional de la perovskita, sin embargo, al reducir su dimensionalidad las propiedades físicas del material comienzan a cambiar produciendo un aumento en la energía de unión de los excitones y en el *bandgap* debido al confinamiento cuántico y dieléctrico.^{119,120}

A diferencia de las estructuras 3D, donde cada capa octaédrica $[\text{MX}_6]^{4-}$ está conectada con seis vecinos a través de los átomos halogenados y el espacio localizado entre los octaedros está relleno por pequeños cationes orgánicos o inorgánicos. Las perovskitas 2D están formadas por n capas octaédricas $[\text{MX}_6]^{4-}$ separadas por dos capas formadas por grandes cationes orgánicos, dando origen a estructuras compuestas de múltiples pozos cuánticos en las cuales las capas inorgánicas sirven como “pozos” de potencial mientras que las capas orgánicas funcionan como “barreras” de potencial,^{110,119} tal y como se puede ver en la Figura 15 (a). Sin embargo, otras estructuras/configuraciones son posibles, como se representa en la Figura 15 (b) y Figura 15 (c).¹¹⁰

Es posible tener un mayor control sobre las propiedades ópticas y electrónicas de las PSs 2D en relación a las PSs 3D, ya que hay una gran variedad de cationes orgánicos que podrían ser utilizados para formar tal estructura, además, estas propiedades también pueden ser modificadas al cambiar el número de capas inorgánicas presentes en la estructura, es decir, modificando el valor de n .^{119,121}

El tamaño del catión “A”, además de ser importante para la formación de una estructura estable, también puede determinar la dimensionalidad de la PS. Si es lo suficientemente pequeño para acomodarse a la cavidad existente en la estructura, tendremos una PS 3D, pero a medida que se utilizan cationes mayores, esa dimensionalidad migra a 2D, 1D y 0D. Las propiedades de las PS, así como la de muchos materiales, poseen una fuerte influencia de su dimensionalidad debido a algunos efectos de confinamiento.¹²²

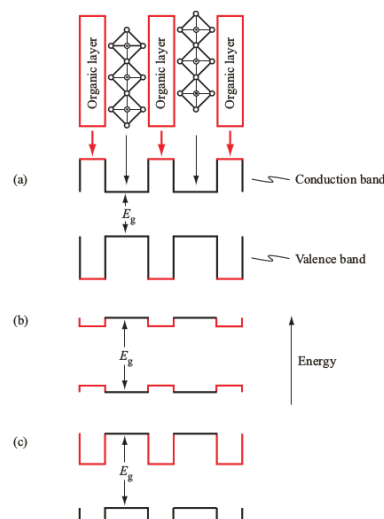


Figura 15 – Esquema de la estructura de la PS orgánica-inorgánica y varios posibles niveles de energía que pueden surgir dentro de esas estructuras. El caso más común se representa en (a), donde las capas inorgánicas semiconductoras alternan con capas orgánicas con $bandgaps$ mucho más grandes, resultando en una estructura de pozo cuántico del tipo I. En (b), capas inorgánicas de mayor $bandgap$ y cationes orgánicos con menores valores de los estados HOMO–LUMO provoca un cambio de las funciones de pozo/barrera de las capas orgánicas e inorgánicas. En (c), desplazando la afinidad electrónica de las capas orgánicas en relación a las capas inorgánicas, un escalonamiento de los niveles de energía conduce a una estructura de pozo cuántico del tipo II.¹¹⁰

1.5.1 Células Solares de Perovskita

Las PSs 3D enmarcadas dentro de la familia de las híbridas orgánica-inorgánica, ya han demostrado ser uno de los materiales más prometedores para aplicaciones PVs. A pesar de que los materiales basados en estructura de PS fueron estudiados extensamente durante las últimas décadas, el primer precedente de su uso como materiales captadores de luz fue publicado en el año 2009; en este caso una PS híbrida sustituía los colorantes orgánicos que recubrían la superficie de la capa mesoporosa de TiO_2 . Estas CSs sensibilizadas por PS, más precisamente $CH_3NH_3PbI_3$ y $CH_3NH_3PbBr_3$, presentaron una eficiencia máxima del 3,8%.⁹⁶ A pesar de sus modestos valores de eficiencia de conversión de energía (PCE), estos investigadores abrieron nuevos caminos en el campo de la fotovoltaica. La evolución de las células solares utilizando PS 3D como material fotoactivo se puede ver en la Figura 2. En menos de una década fue posible alcanzar eficiencias superiores al 24%,⁷ lo que es sorprendente cuando se compara con otras tecnologías fotovoltaicas que requirieron un período mucho mayor para alcanzar esta marca.

La utilización de las PS 3D, de haluro, como material absorbente de luz en las CSs ha sido un éxito por una serie de factores, entre ellos: su alto coeficiente de absorción,¹²³ posibilidad de ajustar el $bandgap$,¹²⁴ su alta tensión de circuito abierto (V_{oc}),¹²⁵ alta movilidad y gran longitud de difusión de los portadores de carga.¹²⁶

La baja energía de unión de los excitones (~ 6 meV a 300 K) siendo menor que la energía térmica a temperatura ambiente ($kT \sim 25$ meV) lo que significa que la mayoría de los excitones son disociados térmicamente,¹²⁷ además, el proceso simple de producción, la facilidad de producir dispositivos a bajas temperaturas, el bajo coste y la abundancia de materia prima hacen estos materiales tan atractivos.¹²⁸ Sin embargo, la baja estabilidad a largo plazo sumada a la inestabilidad térmica y la gran sensibilidad de los dispositivos a la humedad dificultan su comercialización.¹²⁹

La reducción de la dimensionalidad de las PS, ha sido una ingeniosa alternativa para solucionar ambos problemas con gran éxito. Sin embargo, a pesar de ser más estables los valores de eficiencia de las células solares de PS 2D son modestos comparados con las estructuras 3D.

El primer trabajo haciendo uso de este tipo de material como absorbente de luz en los dispositivos fotovoltaicos data de 2014.¹³⁰ Las PS 2D no disponen de las propiedades electrónicas que un buen material absorbente de luz debe tener ya que el aumento del *bandgap* causado por la presencia de los cationes orgánicos que separan las capas inorgánicas disminuyen la movilidad de los portadores de carga, produciendo acumulaciones de cargas y pérdida de eficiencia.^{119,130}

Smith y coautores prepararon PSs 2D/3D, $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$, con $n = 3$, donde PEA = *phenylethylammonium* $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$ y MA = CH_3NH_3^+ . Con esta estructura obtuvieron un PCE de 4,73 %, una densidad de corriente en cortocircuito (J_{sc}) = 6,72 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y un V_{oc} = 1,18 V. Las películas PS fueron expuestas a una humedad relativa del 52 % durante más de 40 días y no se observó ningún cambio significativo en los patrones de difracción de rayos-X ni en los espectros de absorción.¹³⁰ A pesar de que estos materiales presentaron gran estabilidad en condiciones de humedad los valores de eficiencia eran bastante inferiores a los de las estructuras tridimensionales. La baja eficiencia puede ser explicada en función de la fuerte energía de unión de los excitones y la baja movilidad de los portadores de carga debido al espaciamiento causado por la presencia de los grandes cationes en la estructura. Coa y coautores utilizaron *n-butylamine* para sintetizar la perovskita $(\text{BA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{n+1}$ utilizada como capa fotoactiva en las CSs. La eficiencia obtenida fue un poco más de 4 %, J_{sc} = 9,22 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y V_{oc} = 876 mV para $(\text{BA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$, o sea, $n = 3$.¹³¹

Tsai y coautores lograron un significativo progreso después de preparar películas de PS de alta calidad a través del método de *hot-casting*, Figura 16.¹²⁶

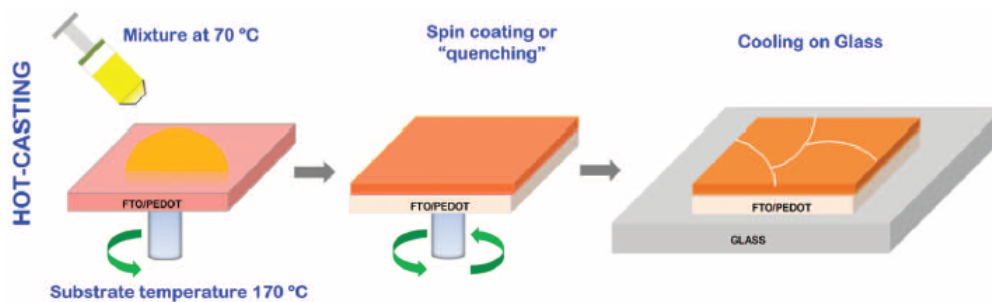


Figura 16 – Esquema del método de *hot-casting*.¹²⁶

Utilizando la estructura **p-i-n** para fabricar el dispositivo con PCE de 12,52 % sin histeresis, J_{sc} = 16,76 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y V_{oc} = 1,01 V para $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$, tal y como ilustra la Figura 17.

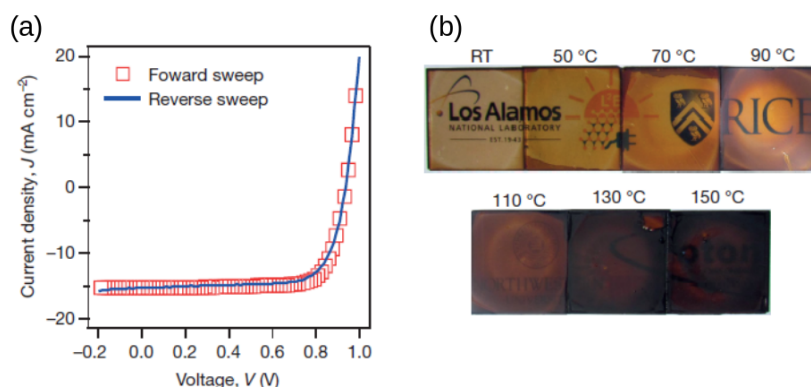


Figura 17 – (a) Curvas $J - V$ para pruebas de histéresis bajo iluminación AM1.5G medida con el voltaje en el sentido *forward* y *reverse*. (b) Fotos de películas delgadas $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ moldeadas desde temperatura ambiente (RT) hasta 150 °C. El color de la película se oscurece con el aumento de la temperatura. Figura adaptada de la referencia.¹³²

Los dispositivos fueron sometidos a pruebas de estabilidad comparando el desempeño de las estructuras 2D/3D con las 3D MAPbI₃, Figura 18. Las primeras pruebas se realizaron bajo iluminación constante (AM1.5G) sin ningún tipo de encapsulación. El PCE de los dispositivos 3D se degradó al 40 % de su valor original en las primeras 24 horas, seguido de una continua, pero más lenta, degradación después de 2250 horas, registrando PCE inferiores al 10 % del valor inicial. Mientras que los dispositivos utilizando (BA)₂(MA)₃Pb₄I₁₃ mantuvieron el 80 % de los valores iniciales de PCE después de 200 horas y una lenta degradación hasta un 70 % del PCE inicial en las siguientes 2050 horas. La segunda prueba fue realizada sometiendo ambos dispositivos a una humedad relativa del 65 %. Las PSs 3D, en las 10 primeras horas, sufrieron una fuerte degradación. Se esperaba este resultado debido la naturaleza higroscópica del catión MA y de la capa transportadora de huecos elegida para fabricar los dispositivos. Las PSs 2D/3D también presentaron degradaciones, pero, a una tasa mucho más lenta comparada con las estructuras tridimensionales. Estas mismas pruebas también se aplicaron a dispositivos encapsulados. Después de 10 horas de iluminación las perovskitas 3D presentaban el 50 % de su valor inicial, seguida de una lenta degradación hasta registrar alrededor del 10 % de sus valores iniciales después de 800 horas. Sorprendentemente las estructuras bidimensionales cuando estaban encapsuladas no presentaron signos de degradación a lo largo de 2250 horas. Por otro lado, en las pruebas de humedad las PSs 3D, aunque encapsuladas, registraron valores inferiores al 10 % de su PCE inicial después de 350 horas mientras que las 2D/3D en las primeras 650 horas no presentaron signos de degradación lo que representa un importante avance en la evolución de la preparación de dispositivos fotovoltaicos.¹³²

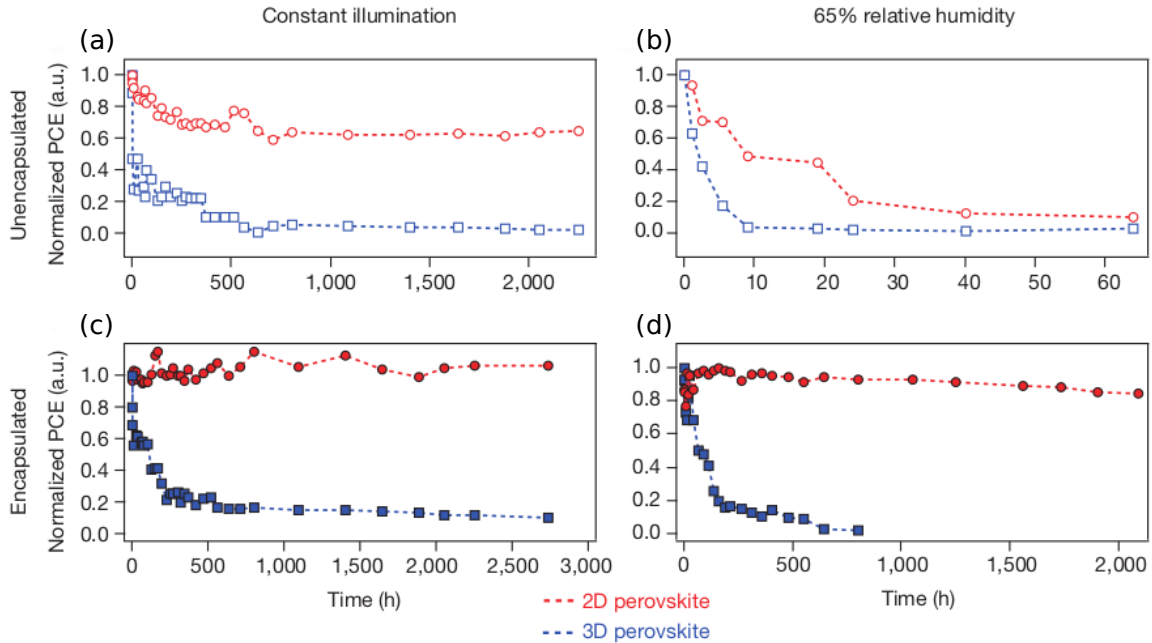


Figura 18 – Medidas de estabilidad de las células solares de estructura planar. (a) y (c) Pruebas de fotoestabilidad con iluminación constante AM1.5G para dispositivos de perovskita 2D ((BA)₂(MA)₃Pb₄I₁₃; rojo) y 3D (MAPbI₃; azul) no encapsuladas en (a) y encapsuladas en (c). En (b) y (d) pruebas de estabilidad bajo humedad relativa de 65 %. Los dispositivos analizados fueron las perovskita 2D ((BA)₂(MA)₃Pb₄I₁₃; rojo) y 3D (MAPbI₃; azul) no encapsuladas en (b) y encapsuladas en (d).¹³²

La primera célula solar 2D/3D certificada fue publicada por primera vez por Quan y coautores, con un PCE de 15,3 % para $n = 60$. Estas estructuras combinan la estabilidad deseada de las PS 2D con los parámetros optoelectrónicos óptimos típicos de las estructuras 3D. Fueron fabricados dispositivos fotovoltaicos con diferentes valores de n , $\text{PEA}_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$, con ello verificaron a través de los espectros de absorbancia que el *bandgap* varía de acuerdo con el n elegido. Además, investigaron la estabilidad de los dispositivos en función de su dimensionalidad. Las perovskitas 3D, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$,

comenzaron con un valor de PCE del 16,6 %, sin embargo, a consecuencia de la degradación, a lo largo de 8 semanas hizo que los valores de PCE fueran inferiores al 3 % como se puede ver en la Figura 19 (a).

Para las CSs preparadas con $n = 10$, se observó una mejora en la eficiencia sumado a una buena estabilidad a largo plazo, sin embargo, los valores de PCE obtenidos siguen siendo bajos comparados con las perovskitas 3D, debido al pobre transporte de los portadores de carga. Los resultados obtenidos para las perovskitas 2D/3D, es decir, $n = 40$ y $n = 60$ pueden ser analizados en las Figuras 19 (b)–(e). La eficiencia de los dispositivos preparados con $n = 60$ disminuyó al 11,3 % después de 60 días expuestos a baja humedad atmosférica. También se realizaron estudios sobre la estabilidad térmica y en humedad relativa de 55 % y, en ambos casos, las perovskitas de menor dimensionalidad presentaron mejores resultados.²⁶

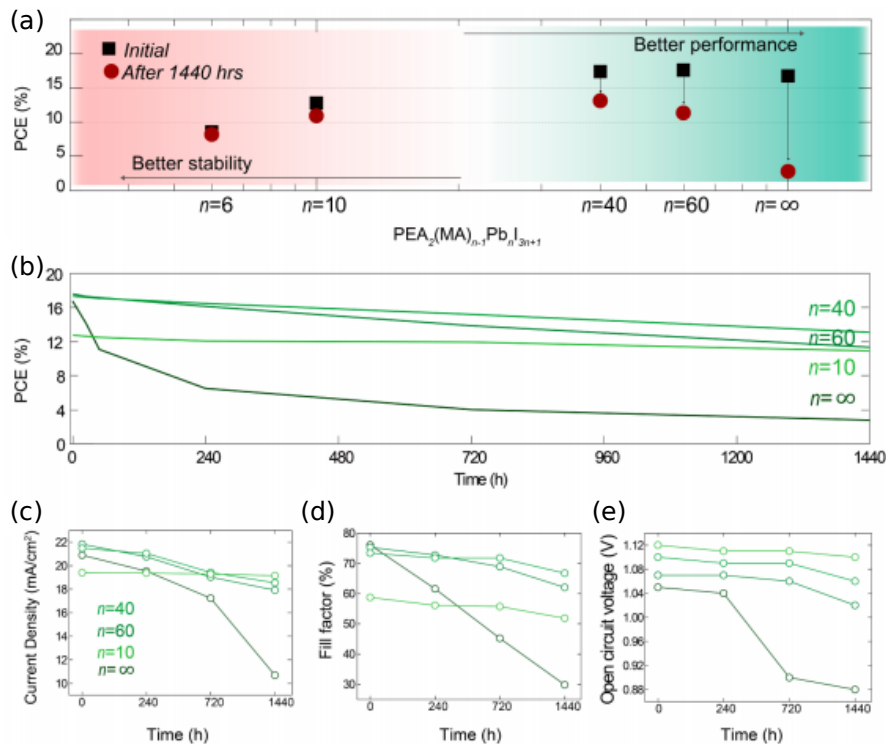


Figura 19 – Estabilidad de las PSC. (a) Rendimiento de los dispositivos en función del valor de n , muestra que el aumento del desempeño se ha alcanzado aumentando el valor n ; sin embargo, la estabilidad disminuyó. (b) Evolución del rendimiento de los dispositivos en función del tiempo con diferentes valores n . Registro de la variación de densidad de corriente (c), *fill factor* (d) y tensión de circuito abierto (e) para diferentes dispositivos de PS almacenados en nitrógeno durante dos meses.²⁶

A pesar de los grandes avances conquistados con relación a la estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos utilizando la PS en su forma bidimensional, es necesaria mucha investigación en este aspecto para su futura comercialización. Un producto comercializable requiere una garantía de 20 a 25 años con una pérdida inferior a 10 % en el rendimiento, es decir, la garantía exigida por el mercado es dos veces mayor que todo el tiempo dedicado a la investigación de CSs de PS. En pruebas de envejecimiento acelerado estándar, correspondería a una pérdida del 10 % en los valores de PCE, en al menos 1000 horas.

Los problemas de degradación presentes en las CSs de PS no son causados solo por la baja estabilidad de la capa fotoactiva de la PS sino también por las otras capas que componen los dispositivos. Las celdas preparadas con la configuración estándar donde el material transportador de huecos (HTM), en general, orgánico que es depositado sobre la PS es inestable cuando entra en contacto con agua, además puede sufrir fotodegradación, lo que acaba acelerando el proceso de degradación de las células. El resultado más relevante, con relación a la estabilidad, fue obtenido por Grancini y coautores donde se desarrolló un concepto multidimensional de PS 2D/3D, $(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. La idea detrás de

esta multidimensionalidad es aprovechar el excelente transporte de carga y absorción característicos de las PS 3D y unirlos a la buena estabilidad proveniente de las estructuras bidimensionales, logrando con ello dispositivos fotovoltaicos eficientes y con una estabilidad sin precedentes. Se fabricaron células solares y módulos, ambos sin utilizar HTM, o sea, sustituyendo el HTM y el contacto metálico de Au por una matriz de carbono hidrofóbico. Lo que termina reduciendo el coste de producción de los dispositivos ya que no se utilizan los materiales orgánicos carísimos y oro. Las curvas $J-V$ para una CS con área del orden de 0.64 cm^2 y para un módulo solar de área $10 \times 10 \text{ cm}^2$, ambos libres de HTM se puede ver en las Figuras 20 (a), (b).

Los módulos fabricados se probaron en diferentes condiciones bajo un simulador solar AM 1.5G con 1000 W/cm^2 y con ciclos de temperatura de hasta $90 \text{ }^\circ\text{C}$ en condiciones ambientales. La Figura 20 (c), muestra una estabilidad a largo plazo nunca vista antes para este tipo de material, manteniendo un PCE del 11,2% durante más de 10.000 horas, lo que equivale a más de un año sin pérdida de eficiencia en las medidas realizadas en condiciones estándar controladas, y en presencia de oxígeno y humedad.

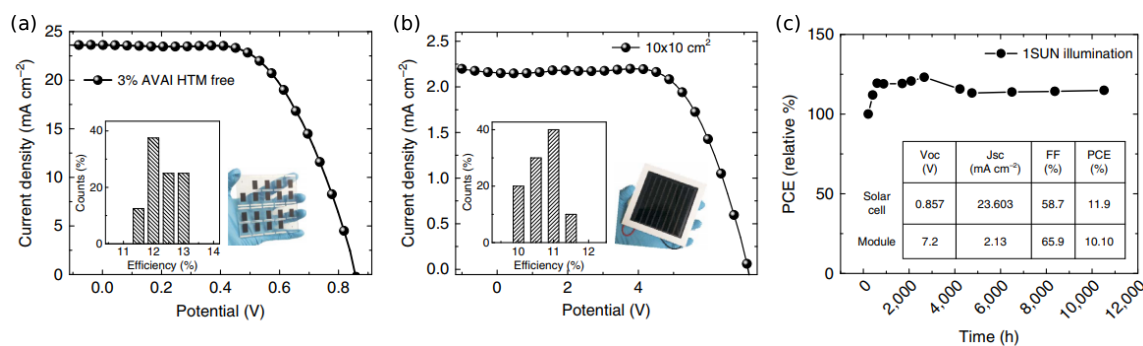


Figura 20 – (a) Curva $J-V$ usando PS 2D/3D con 3% de AVAI en una célula solar sin HTM, medida bajo iluminación AM 1.5G. (b) Curva $J-V$ usando la PS 2D/3D con 3% de AVAI en un módulo de área $10 \times 10 \text{ cm}^2$. (c) Típica prueba de estabilidad del módulo bajo condiciones de 1 Sol, AM 1.5G, a temperatura estabilizada de $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Medidas de estabilidad hechas de acuerdo con las condiciones estándar de envejecimiento.²⁵

Los cationes orgánicos más utilizados para ello son: *phenylethylammonium iodide*,^{26, 130, 133} *phenylethylammonium bromide*,^{120, 134} *aminovaleric acid iodide*,²⁵ *n-butylammonium*,^{131, 132} *2-iodoethylammonium iodide*,¹³⁵ y *anilinium iodide*.^{136, 137} En general la elección de los cationes se ha hecho debido a sus propiedades hidrofóbicas para aumentar la resistencia de los dispositivos a la humedad. No obstante, es imprescindible un balance entre eficiencia y estabilidad.

En el Capítulo 3 se presentarán los resultados obtenidos por primera vez mediante la utilización del catión *anilinium* para la fabricación de CSs de PS 2D/3D además de resaltar su gran potencial en aplicaciones optoelectrónicas.

1.5.2 Diodos Emisores de Luz de Nanopartículas de Perovskita

La primera síntesis de nanopartículas de PS híbrida orgánica-inorgánica, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}_3$, data del año 2014.¹³⁸ En este trabajo se observó un estrecho FWHM del orden de 21 nm y un PLQY superior a 20%. En el año 2015, Protesescu y coautores publicaron un innovador trabajo sintetizando nanopartículas de PS, completamente inorgánica, del tipo CsPbX_3 donde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ o una combinación entre Cl/Br o Br/I. Utilizando estos tres haluros y sus respectivas combinaciones, es posible sintetizar QDs de PS cuyas emisiones cubren prácticamente todo el espectro visible (410 – 700 nm) como se puede ver en la Figura 21 (a).⁸²

Las Figuras 21 (b) y (c) ilustran el espectro óptico de emisión y absorción, respectivamente, que pueden ajustarse a través del tamaño y la composición de las nanopartículas. Estos QDs poseen un estrecho

FWHM que varía entre 12 – 42 nm y presentan tamaños de orden de 4 – 15 nm que pueden ser ajustados a través de la temperatura de reacción. Además, estos QDs son extremadamente fotoluminiscentes con valores de PLQY que van de 50 – 90 % y con tiempos de vida radiativos de 1 – 29 ns con emisiones más rápidas para los nanocristales de mayor *gap* de energía. Cabe comentar que independientemente de la composición de los QDs, todos cristalizan en la fase cúbica.⁸²

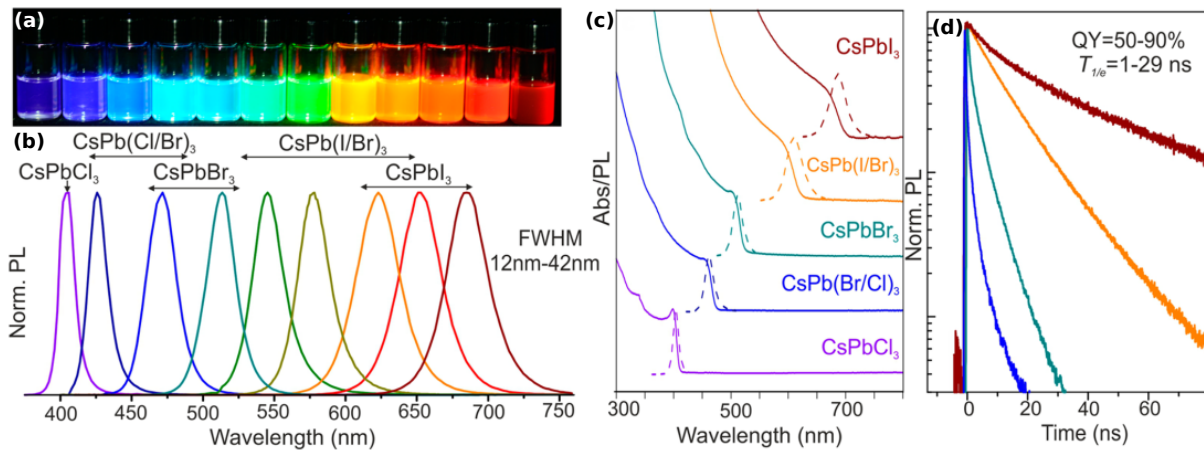


Figura 21 – Soluciones de nanocristales coloidales de perovskita CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Cl/Br}$ y Br/I) cuya energía del *bandgap* puede ser ajustada a través del tamaño y composición de las nanopartículas, cubriendo toda la región del espectro visible con una emisión estrecha y brillante. (a) Soluciones coloidales dispersas en tolueno bajo la iluminación de luz UV; (b) espectro representativo de PL; (c) típico espectro de absorción óptica y PL; (d) decaimiento de PL.⁸²

Las soluciones coloidales de CsPbX_3 también fueron proyectadas en el diagrama introducido por la *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) como se puede ver en la Figura 22. Este diagrama permite comparar la calidad de los colores, mapeando los colores visibles al ojo humano en términos de matiz y saturación. En la Figura 22 también están representados los patrones de colores de los televisores de pantalla LCD y el estándar de color de la televisión *National Television System Committee* (NTSC). Esta figura resalta el gran potencial de aplicaciones de este tipo de nanopartículas en la fabricación de LEDs y de *displays* con alta pureza de colores.

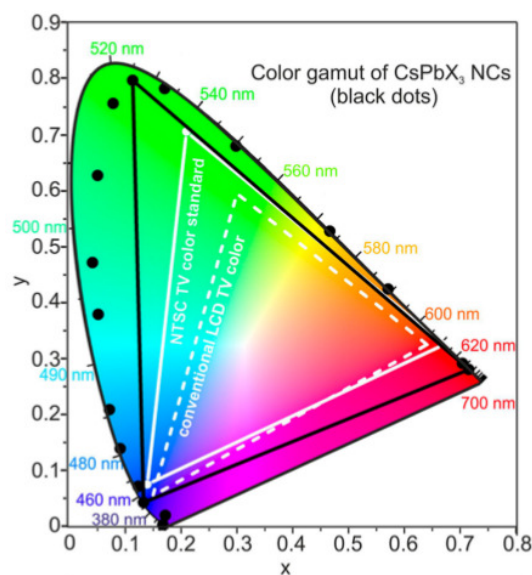


Figura 22 – Emisión de los nanocristales CsPbX_3 (puntos negros) trazados en coordenadas de cromaticidad CIE y comparadas con los patrones de color más comunes (TV LCD, triángulo blanco discontinuo y TV NTSC, triángulo blanco sólido).⁸²

Posteriormente, en 2016, Li y coautores sintetizaron por primera vez QDs de PS CsPbX_3 , completamente inorgánica, a temperatura ambiente sin necesidad de altas temperaturas o atmósfera controlada. Las síntesis se realizan a través de la llamada recristalización supersaturada, es decir, cuando el estado de equilibrio de un sistema soluble es activado por un estímulo, por ejemplo, agitación o presencia de una impureza, haciendo que los iones supersaturados precipiten en forma de cristal. Estos QDs también presentan valores de PLQY del orden de 95 % y FWHM de 15 – 35 nm.⁵⁸

Después de estos trabajos, fueron publicados una serie de artículos haciendo uso de los QDs de PS en la fabricación de LEDs.¹³⁹ Song y coautores fueron los primeros en utilizar los QDs de PS para la fabricación de LEDs. La Figura 23 (a) ilustra la configuración adoptada. En la Figura 23 (b) se puede observar la emisión de los dispositivos preparados y finalmente, en la Figura 23 (c), se compara la paleta de colores del estándar NTSC y el alcanzado con los LEDs de PS. Aunque los valores de EQE no son muy altos, del orden del 0,12 % para los LEDs de emisión verde (CsPbBr_3), ese trabajo apuntó uno de los principales problemas que afectaba la eficiencia de los LEDs. El exceso de orgánicos presentes en los QDs forma una capa aislante, perjudicando la movilidad de carga.

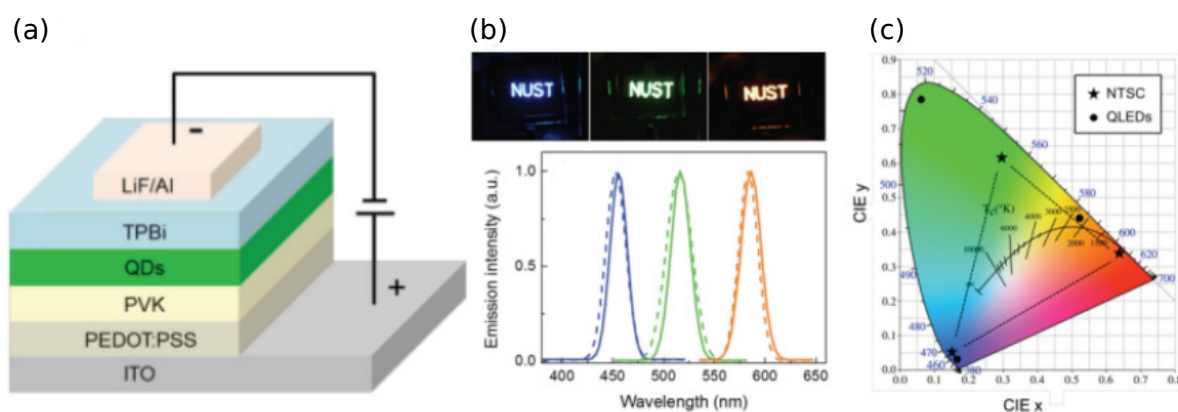


Figura 23 – (a) Ilustración de la estructura de los dispositivos de PS. (b) Fotografías de dispositivos preparados con diferentes QDs de PS, con sus respectivos espectros de EL (línea continua) y PL de los QDs (línea discontinua). (c) Coordenadas de los tres colores producidos por los QDs en el diagrama CIE (circular) en comparación con los patrones de colores NTSC (estrellas). Figura adaptada de la referencia.¹³⁹

Posteriormente, en 2017, Li y coautores fabricaron LEDs con QDs de PS, CsPbBr_3 , alcanzando valores de EQE superiores al 6 % tras un proceso de purificación de los QDs, aplicando dos ciclos de purificación con hexano/acetato de etilo, con un balance entre la pasivación de la superficie y la inyección de carga a través del control de la densidad de ligandos en los QDs.⁹⁴

En el mismo año, Chiba y coautores realizaron un estudio similar, donde investigaron el uso y efecto de diferentes solventes en el proceso de purificación de los QDs de PS. Este estudio muestra que es fundamental el proceso de lavar los QDs eliminando el exceso de los ligandos, ácido oleico y oleilamina, para conseguir dispositivos de alta eficiencia. Los dispositivos preparados en dicho trabajo presentaron alta pureza de color, con FWHM de 17 nm, emitiendo luz desde bajo potencial (2,6 V) y con EQE superior al 8 %, Figura 24.⁹⁰

En 2018, Song y coautores, prepararon QDs de PS, CsPbBr_3 a temperatura ambiente con PLQY superiores al 90 %. Además de ser altamente estables, pueden ser utilizados en la fabricación de películas de QDs de PS con rugosidad del orden de 2,3 nm. El uso de ligandos de cadena corta permite producir películas finas con transporte e inyección de carga eficaz. Además, las películas de QDs con menos centros de recombinación no radiativa mostraron una mayor intensidad en las medidas de PL después de dopar el material con una pequeña cantidad de *formamidinium* (FA)⁺. Con ello, fabricaron LEDs de emisión de

luz verde altamente eficiente, con valores de EQE también superiores al 11%.¹⁴⁰

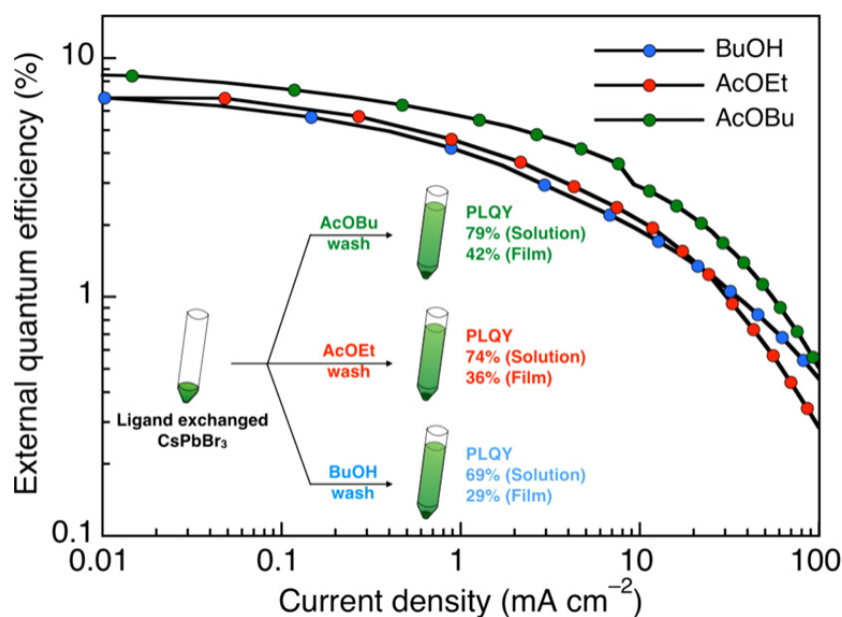


Figura 24 – Esquema del proceso de purificación realizado en los QDs de PS con distintos disolventes y los valores de EQE en función de la densidad de corriente.⁹⁰

También en 2018, Chiba y coautores prepararon LEDs basados en QDs de PS altamente eficientes alcanzando valores de EQE superiores al 20%. Para conseguir estos resultados, inicialmente sintetizaron los QDs del tipo CsPbBr_3 a través del método de *hot injection*,⁸² y luego se añadió *oleylammonium iodide* (OAM-I) o *aniline hydroiodide* (An-HI), tal y como ilustra la Figura 25.¹⁴¹ Después de aplicar el método de *anion-exchange* los QDs sufren un fuerte desplazamiento en su espectro de fotoluminiscencia, cambiando de 508 nm a 649 nm, debido a la sustitución de algunos aniones Br^- por I^- en los QDs de PS.

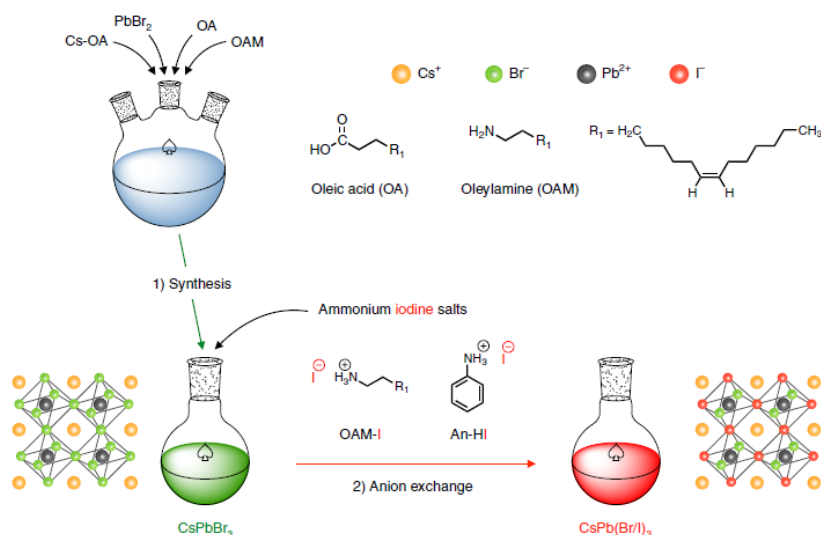


Figura 25 – Esquema del método de *anion-exchange* aplicado a la síntesis de QDs de PS (CsPbBr_3).¹⁴¹

La Figura 26 (a) muestra el diagrama de energía de los LEDs en puntos cuánticos de perovskita, mientras que en la Figura 26 (b) es posible observar el espectro de electroluminiscencia normalizado para los LEDs preparados con diferentes QDs de PS. Las curvas de densidad de corriente – voltaje – luminancia así como las curvas de EQE de dichos dispositivos pueden ser analizadas en las Figuras 26 (c)

y (d) respectivamente. Por último, se realizaron pruebas de estabilidad en los dispositivos preparados con QDs de PS después de aplicar el método de *anion-exchange* con OAM-I y An-HI, Figuras 26 (e) y (f).

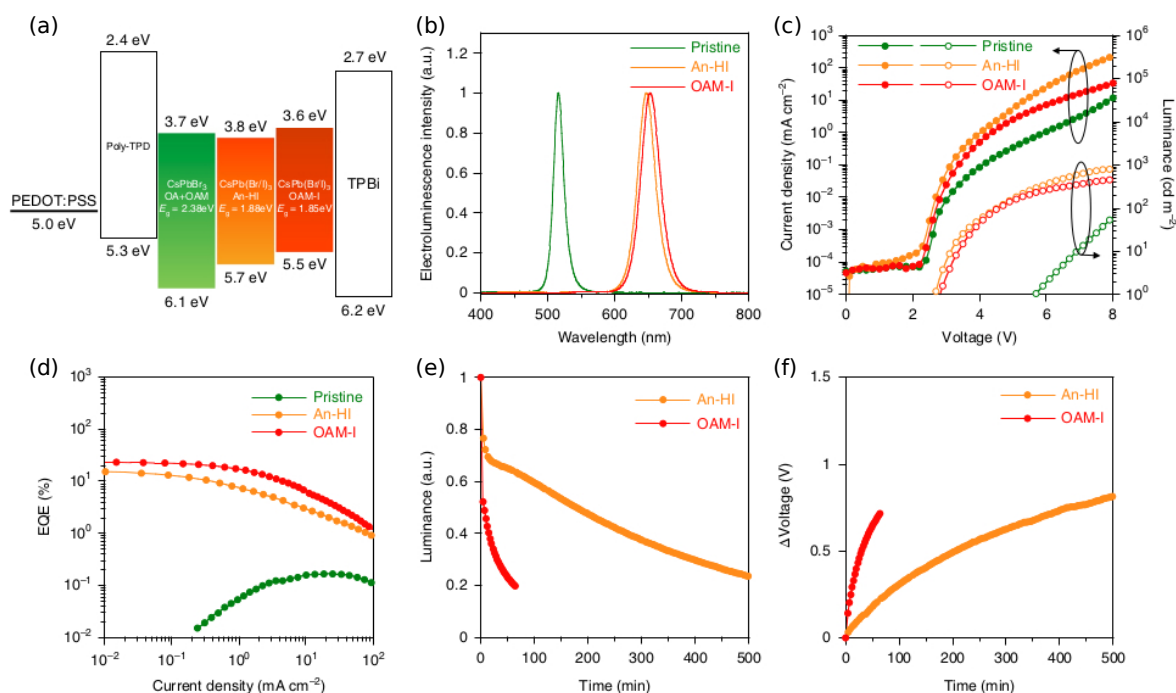


Figura 26 – (a) Diagrama de energía de los LEDs basados en QDs de PS. (b) Espectros de electroluminiscencia de los LEDs a 25 mA/cm². (c) Curvas de densidad de corriente – voltaje – luminancia de los QDs LEDs. (d) EQE. (e) y (f) Vida útil operacional y cambios de voltaje de los QDs LEDs a una densidad de corriente constante.¹⁴¹

En este corto intervalo de tiempo, este tipo de material presentó resultados comparables e incluso mejores que los convencionales QDs basados en calcogenuros de cadmio. Las características ópticas de los QDs de PS hacen que este tipo de materiales sean excelentes candidatos para la próxima generación de LEDs con alta eficiencia, alta pureza y una sencilla sintonización de color.¹⁴²

En el Capítulo 6 se presentarán los resultados obtenidos con las síntesis de nanopartículas de PSs preparadas a temperatura ambiente y mediante el método de *hot injection* para su posterior aplicación en LEDs de emisión de luz verde.

1.5.3 Arquitectura de los Dispositivos

Como ya se ha comentado anteriormente, la primera CS que utilizó la PS como material absorbedor de luz fueron las DSSCs con un PCE inferior a 4,0%.⁹⁶ En estos dispositivos se utilizó el par redox de yodo/triyoduro (I^-/I_3^-) como electrolito. Después de un proceso de optimización, se logró mejorar la eficiencia de estos dispositivos alcanzando la marca del 6.5%.¹⁴³ Sin embargo, aunque los dispositivos mostraban propiedades fotoactivas prometedoras, la PS se descomponía en el electrolito, y esto era un punto negativo que dificultaba nuevos avances. La sustitución de los electrolitos líquidos por un material HTM sólido resolvió el problema de la inestabilidad de las PSs en las DSSCs. Esta inteligente alternativa resaltó aún más el potencial de este material. Por lo tanto, las DSSCs de estado sólido (ss-DSSCs) alcanzaron un nuevo récord de eficiencia, esta vez, superando el 9%.¹⁴⁴

Un año después, una nueva tecnología fue empleada en la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos, donde la capa mesoporosa de TiO₂ fue sustituida por una capa mesoporosa aislante de Al₂O₃ revestido con una película extremadamente fina (2 – 10 nm) de PS. Este nuevo enfoque fue de gran importancia para la evolución de las CSs basadas en PS ya que superó el 10% de eficiencia.¹⁴⁵ El uso

de Al_2O_3 permitió observar que los electrones fotoexcitados no necesitaban ser inyectados en una capa semiconductor mesoporosa para ser transportados, de manera que se demostraba que las PSs además de actuar como material absorbente de luz también presentan la capacidad de transportar electrones.¹⁴⁶ Otro estudio igualmente importante fue realizado en el mismo año al preparar CSs de PS sin la capa de HTM, mostrando así que la PS es también capaz de transportar los huecos al electrodo.¹⁴⁷

Después de una serie de estudios optimizando la estructura y estableciendo anualmente nuevos récords, las principales arquitecturas utilizadas actualmente son las llamadas mesoscópica y plana. Tanto una estructura como la otra pueden ser fabricadas utilizando la heterojunción **n-i-p**, también llamada estructura estándar o convencional, o a través de la heterounión **p-i-n** también conocida como configuración invertida. La terminología **n** se utiliza cuando se refiere a materiales dopados del tipo-n, las PSs se utilizaron como material intrínseco **i**, absorbente de luz y por último, **p** se refiere a los materiales dopados del tipo-p. Por ejemplo, una estructura mesoscópica **n-i-p** se fabrica utilizando un óxido conductor transparente como sustrato, sobre dicho sustrato se forma una capa uniforme y continua de un material bloqueador de huecos, como por ejemplo TiO_2 . Sobre esta capa compacta se deposita una estructura mesoporosa utilizando un óxido metálico del tipo-n, nuevamente utilizando TiO_2 , como ejemplo. Hecho esto, se deposita la película de PS sobre la matriz porosa previamente preparada, para después depositar el contacto selectivo del tipo-p, de entre los varios existentes, se utilizará, como ejemplo, la molécula de Spiro-OMeTAD. Para finalizar el dispositivo, se deposita un electrodo, en general, metálico sobre el HTM. La configuración **p-i-n** tiene la misma idea, pero invirtiendo el orden de preparación de los contactos selectivos de carga.¹⁴⁸ La Figura 27 ilustra una típica celda solar del tipo **n-i-p**.

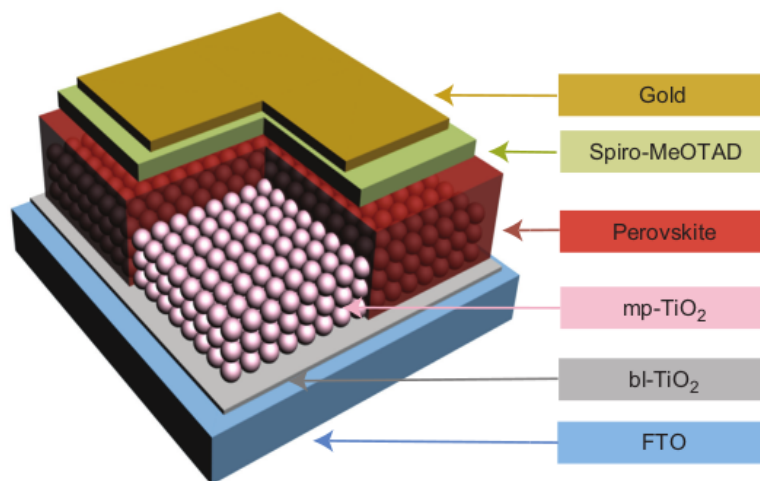


Figura 27 – Ilustración esquemática de una posible configuración de célula solar de perovskita.¹⁴⁹

Por último, la estructura plana **n-i-p** o **p-i-n** se prepara de manera similar a la mesoscópica, excepto por el hecho de no utilizar la estructura mesoporosa. No obstante, la diferencia entre la estructura mesoscópica y plana va mucho más allá. En la típica configuración mesoporosa utilizando nanopartículas de TiO_2 , la transferencia de los electrones por inyección se da entre la capa de PS y la capa mesoporosa de TiO_2 . Sin embargo, se constató que el espesor de la capa de TiO_2 afecta el comportamiento de la histéresis observada en las curvas $J-V$. Además, la forma de esta capa mesoporosa es extremadamente importante, estudios realizados con nanohilos, nanobastones, nanoconos, nanofibras, nanotubos y nanohélices han demostrado que la morfología afecta la dispersión de la luz y la carga de la PS que, en última instancia, determinará la J_{sc} . Además, la difusión e inyección de carga cambia de acuerdo con las nanoestructuras utilizadas lo que termina reflejando en el desempeño de los dispositivos a través de la variación del V_{oc} y del *fill factor* (FF).¹⁵⁰ Por otro lado, las estructuras planas, debido a su simplicidad, fueron muy estudiadas

para analizar y seleccionar los materiales transportadores de electrones (ETM) y HTM más apropiados en la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos. Además, esta arquitectura tiene mucho potencial en la fabricación a gran escala debido al bajo coste además de que las propiedades físicas de los dispositivos de estructura planar son más fáciles de analizar e interpretar.¹⁵⁰

En el caso de los LEDs la configuración es distinta ya que se desea que haya una recombinación radiativa en la capa fotoactiva. En la Figura 28 es posible ver una de las configuraciones adoptadas para fabricar LEDs, en este caso, basados en puntos cuánticos de cadmio.⁶⁶ Para ello, se utilizó ITO como sustrato, seguido de una capa de PEDOT:PSS que actúa como capa inyectora de huecos. Después de una bicapa de HTM se depositó *poly-TPD*/*poly(9-vinylcarbazole)*(PVK). Esta combinación de HTM fue elegida aprovechando las ventajas de ambos materiales, por un lado se tiene el *poly-TPD* con una movilidad de huecos relativamente alta y por otro el PVK, que posee un profundo nivel de energía para el orbital molecular ocupado de más energía (HOMO), que es fundamental en este sistema para realizar una inyección de huecos de forma eficiente en la capa de QDs. Después de la deposición de los QDs, se preparó una capa de *poly (metil methacrylate)* (PMMA) que fue crucial para obtener dispositivos de alta eficiencia. En la capa aislante de PMMA se depositó la capa de ETM que fue preparada usando ZnO debido a su simplicidad y alta movilidad electrónica. Por último, los electrodos de Ag fueron depositados a través de la evaporación térmica.⁶⁶

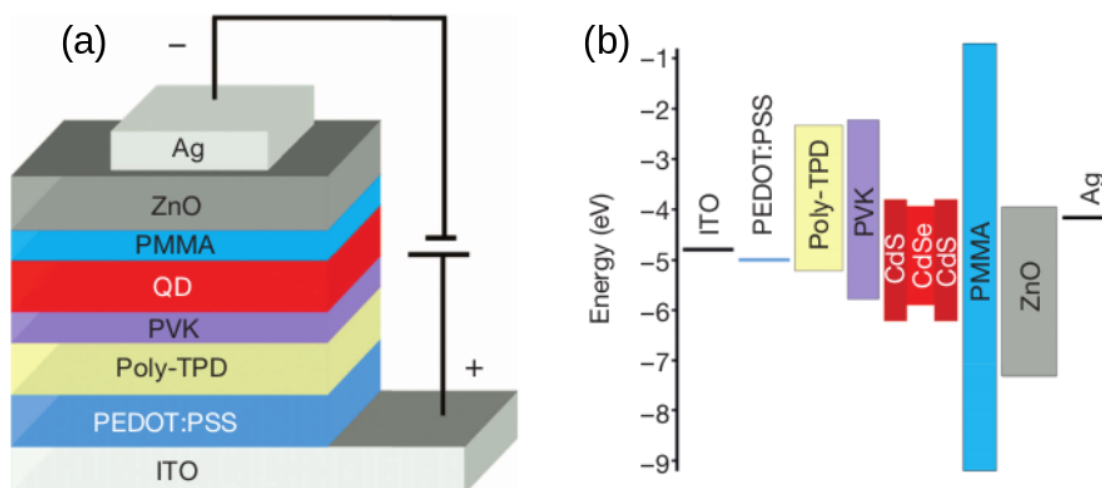


Figura 28 – a) Estructura del dispositivo. b) Diagrama de los niveles de energía de las distintas capas que componen el LED. Figura adaptada de la referencia.⁶⁶

Vale la pena comentar que, en general, estas tecnologías utilizan Cd o Pb, que son elementos tóxicos, sin embargo, la cantidad de Cd o Pb utilizada en la preparación de los dispositivos es muy pequeña. Otros elementos menos tóxicos siguen siendo investigados, pero, desafortunadamente, en los días actuales las eficiencias no son comparables.

1.5.4 Métodos de Deposición

La preparación de los dispositivos sean CSs o LEDs, se pueden realizar a través de las técnicas más diversas. La Figura 29 ilustra algunos de los métodos más utilizados en la preparación de este tipo de dispositivos.¹⁵¹ Entre ellos podemos citar la técnica de procesamiento de solución, que es una de las técnicas más utilizadas debido a su facilidad y bajo coste. Este método permite depositar una película de PS sobre un determinado sustrato de dos maneras distintas. La primera, basada en un solo paso, consiste en *spin coating* una solución que contiene todas las sales precursoras necesarias para formar la PS, la segunda forma, también llamada método de dos pasos, donde inicialmente se deposita una película de, por

ejemplo, PbI_2 por *spin coating* y luego una segunda película, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, es depositada sobre la película de PbI_2 previamente depositada a través de *spin coating*, Figura 29 (a).

Otro método para fabricar las películas de PS, utilizando dos pasos, en el que el primer paso es realizado como en el caso anterior, la preparación de una película de PbI_2 vía *spin coating* y el segundo paso se da sumergiendo el sustrato en una solución que contiene $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, Figura 29 (b). La técnica de deposición de vapor, Figura 29 (c), consiste en la co-evaporación de las sales precursoras para la formación de la película de PS, como por ejemplo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y PbCl_2 a través de dos fuentes de evaporación. El último método que será comentado es el proceso de solución asistida por vapor, donde la PS se forma a través de las reacciones químicas entre una capa de, por ejemplo, PbI_2 previamente preparada que es sometida a vapores de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, Figura 29 (d).¹⁵¹

Todos los dispositivos preparados en esta tesis fueron fabricados a través del método de un paso, salvo algunas excepciones, como la capa compacta de TiO_2 preparada a través de *spray pyrolysis*, y la capa de TPBi y los electrodos de Au y Al, que fueron preparados vía evaporación térmica.

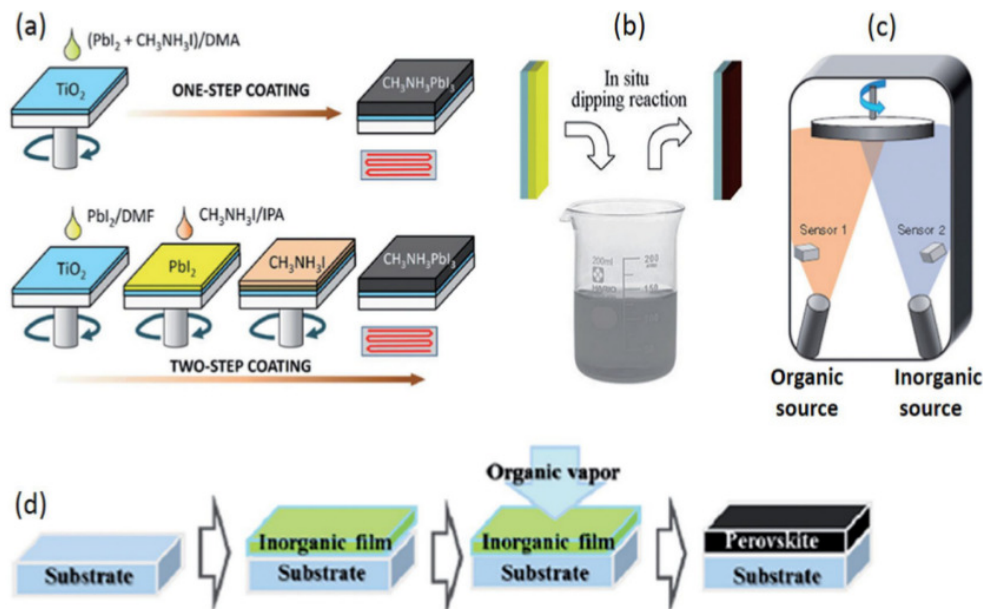


Figura 29 – Los principales métodos de formación de la capa de PS: (a) método de un paso y dos pasos, (b) deposición secuencial de inmersión de la capa de PbI_2 en una solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, (c) co-evaporación de fuente doble empleando fuentes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y PbCl_2 simultáneamente, y por último, (d) proceso de solución asistida por vapor empleando vapores orgánicos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ que reaccionan con las capas de PbI_2 .¹⁵¹

1.6 Objetivos

Teniendo en cuenta la motivación expuesta así como el actual estado del arte, los objetivos que se han planteado en la presente tesis doctoral han sido:

- Investigar y fabricar dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos de baja dimensionalidad.
- Estudiar y preparar células solares de PS 2D/3D utilizando cationes voluminosos novedosos, ya que el tema de la estabilidad de las CSs de PS es uno de los principales factores que dificultan su comercialización.
- Investigar e implementar el catión *anilinium* en la fabricación de los dispositivos PV de PS, y además, analizar la posibilidad de aplicaciones en diferentes ramas, como por ejemplo, en los LEDs.

- Una vez implementado y analizado el potencial del catión elegido, buscar y estudiar alternativas y maneras de mejorar la eficiencia de las CSs fabricadas.
- Utilizar QDs, estructuras 0D, o sea, de baja dimensionalidad, en la preparación de LEDs con diferentes espectros de emisión (azul, verde, naranja y rojo). Estudiar y caracterizar dichos dispositivos y, fabricar diodos emisores de luz blanca a través de la combinación de las disoluciones de QDs rojo, verde y azul (RGB) o naranja, verde y azul (OGB).
- Sintetizar nanopartículas de PS, CsPbBr₃, a través de dos técnicas distintas, una llamada *hot-inyección*, que emplea altas temperaturas, ~ 180 °C, y otra a temperatura ambiente y sin la necesidad de tener una atmosfera controlada, y determinar el efecto del tipo de síntesis en las propiedades del dispositivo final.

1.7 Estructura de la Tesis

El trabajo presentado en esta tesis se centra en el desarrollo de sistemas de baja dimensionalidad para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos. Por lo tanto, la tesis está estructurada en 7 capítulos.

- Capítulo 1: Compuesto por esta introducción, donde se comentan las motivaciones y expone el estado de arte actual de las perovskitas y de los diodos emisores de luz basados en cadmio y en perovskita. Además se presentan las principales arquitecturas de los dispositivos y los métodos de deposición más utilizados.
- Capítulo 2: En este capítulo se abordan las principales técnicas de caracterización de las células solares y diodos emisores de luz preparados en esta tesis.
- Capítulo 3: Se compone de la publicación *Conjugated Organic Cations to Improve the Optoelectronic Properties of 2D/3D Perovskites*. En este trabajo se utilizó el catión *anilinium* para la preparación de células solares de perovskita 2D/3D, evidenciando el posible potencial de este tipo de material en la preparación de LEDs.
- Capítulo 4: Se compone de la publicación *Tuning optical/electrical properties of 2D/3D perovskite by the inclusion of aromatic cation*. Este trabajo es una continuación del trabajo que será presentado en el capítulo 3, ya que se utilizó el catión *anilinium* en la fabricación, utilizando diferentes temperaturas, de los dispositivos fotovoltaicos. Las células solares 2D/3D presentarán una mejor estabilidad en comparación con los dispositivos 3D.
- Capítulo 5: Se compone de la publicación *Device performance and light characteristics stability of quantumdots-based white light-emitting diodes*, donde se utilizaron puntos cuánticos basados en cadmio para la fabricación de diodos emisores de luz roja, naranja, verde, azul y blanco, con el objetivo de estudiar el desempeño de los dispositivos y la estabilidad de las características de la luz de los LED preparados.
- Capítulo 6: Compuesto por la publicación *A Comparative Study of Light-Emitting Diodes Based on All-Inorganic Perovskite Nanoparticles (CsPbBr₃) Synthesized at Room Temperature and by a Hot-Injection Method* donde se han analizado nanopartículas de perovskita completamente inorgánica a través de dos métodos distintos, uno a temperatura ambiente y otro a altas temperaturas para la posterior fabricación de diodos emisores de luz verde.
- Capítulo 7: Conclusión.

2 Caracterización

2.1 Células Solares

Una de las principales formas de verificar el rendimiento de las CSs se realiza mediante voltametría cíclica, de manera que se analiza como varía la corriente que fluye por el dispositivo a medida que se va aplicando un potencial eléctrico, tanto en condiciones de iluminación como en oscuridad. Bajo iluminación, las curvas corriente–potencial, más comúnmente conocidas como curvas $J-V$, se obtienen exponiendo los dispositivos a la luz solar natural al aire libre o en un laboratorio utilizando un simulador solar. Para fines científicos, la primera opción no es conveniente ya que es necesario un estudio sistemático donde las condiciones de las medidas sean las mismas en todos los experimentos independientemente de la hora, del día del año, de la ubicación geográfica, del clima y de las condiciones medioambientales.

La forma del espectro de la luz solar natural depende de diferentes parámetros atmosféricos como vapor de agua, ozono, dióxido de carbono y nubes, entre otros. Sin embargo, bajo condiciones de cielo claro, la masa de aire (AM) es el principal factor que afecta al perfil espectral durante los días del año. Este concepto está relacionado con la longitud del camino óptico que la radiación solar directa tiene que viajar a través de la atmósfera y por lo tanto a la posibilidad de interacción con moléculas de gases atmosféricos y aerosoles: cuanto mayor es el camino, mayor es la cantidad de radiación atenuada debido a la interacción con la materia.¹⁵² Las AM pueden ser calculadas sin ninguna medida, ya que depende sólo de la ubicación geográfica y del tiempo, y se define como una función del ángulo del cenit solar, θ :^{152, 153}

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (2.1)$$

La radiación solar extraterrestre es la radiación proveniente del Sol que alcanza las capas superiores de la atmósfera de la Tierra. Por convenio, se atribuye un AM igual a 0 a la radiación solar extraterrestre.^{152, 153}

Para estandarizar las medidas, es decir, para que los dispositivos puedan ser medidos en cualquier parte del mundo y proporcionar los mismos resultados se utilizan simuladores solares y así lograr mejor reproducibilidad y confiabilidad de las curvas $J-V$. El espectro solar en la Tierra fue definido por la *American Society for Testing and Materials (ASTM International Standard)*, a través del documento ASTM G173-03 que establece dos distribuciones de irradiación espectral: la ‘normal directa’ AM 1.5D (Directa) y la hemisférica AM 1.5G (Global) definida en los patrones como un plano inclinado a una inclinación de 37° hacia el ecuador, frente al sol (es decir, la superficie normal apunta al sol, a una elevación de $41,81^\circ$ por encima del horizonte),^{153, 154} ilustrado en la Figura 30.¹⁵⁵

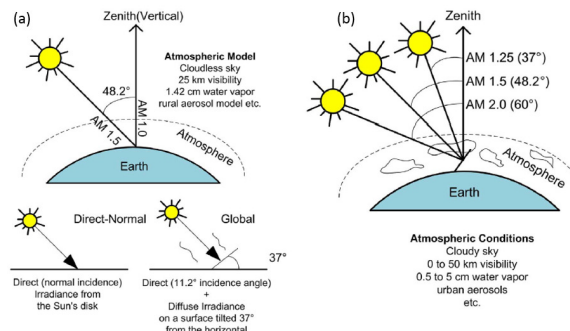


Figura 30 – (a) Esquema de condiciones espectrales de referencia AM 1.5. (b) Ejemplos de otras condiciones atmosféricas y de masa de aire realistas en comparación con la AM 1.5.¹⁵⁵

Dependiendo del tipo de medida deseada se utilizan diferentes filtros en los simuladores solares para proporcionar la irradiación solar deseada. En general los espectros referentes a la AM 1.5D son relevantes para sistemas de conversión solar basados en la concentración de luz a través del uso de espejos o lentes considerando solamente la luz solar directa mientras que el espectro AM 1.5G, a su vez, incluye la luz dispersada en la atmósfera terrestre y es el estándar adoptado para medir las CSs. La densidad de potencia integrada es considerablemente diferente, siendo $900,1 \text{ W/m}^2$ para AM 1.5D y $1000,4 \text{ W/m}^2$ para AM 1.5G.¹⁵³ La Figura 31 representa el espectro de irradiación AM 1.5G.¹⁵³

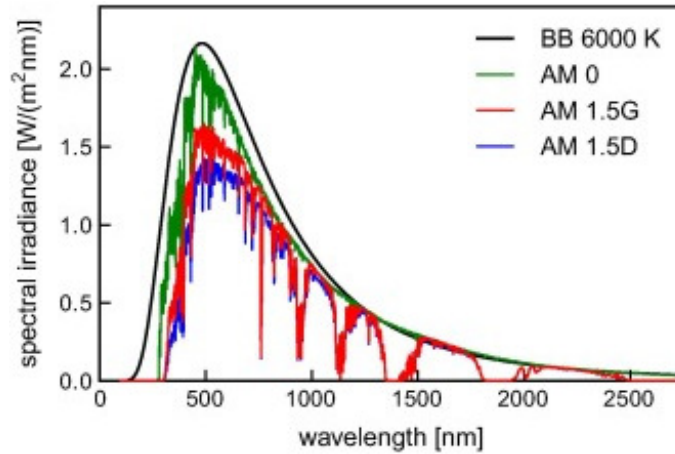


Figura 31 – Irradiación espectral de acuerdo con ASTM G173-03 en comparación con el espectro utilizado por Shockley y Queisser de un cuerpo negro con una temperatura de superficie de 6000 K (BB 6000 K).¹⁵³

En este trabajo, todas las CSs se midieron utilizando el estándar de referencia AM 1.5G. Cuando los dispositivos fotovoltaicos se someten a un simulador solar, se obtiene una curva típica de la densidad de corriente *versus* el voltaje, $J-V$, tal y, como se puede ver en la función en azul de la Figura 32. De esta curva es posible obtener los principales parámetros utilizados para caracterizar el desempeño de las CSs y así poder comprender un poco más el dispositivo. De inmediato la Figura 32 da información sobre la densidad de corriente en cortocircuito, J_{sc} , que es la máxima densidad de corriente generada por la CS cuando el voltaje externo $V = 0 \text{ V}$ y se mide en mA/cm^2 . Además, también se tiene acceso a voltaje en circuito abierto, V_{oc} , parámetro que representa el máximo voltaje alcanzado por el dispositivo fotovoltaico cuando la corriente que fluye a través de la célula es igual a 0 A .

Una vez medida la dependencia de la fotocorriente generada en función del voltaje aplicado, es decir la curva $J-V$, es posible calcular las coordenadas de densidad de corriente – potencial en las cuales la célula solar es capaz de trabajar a máxima potencia. La curva roja en la Figura 32 representa la densidad de potencia en función del voltaje aplicado, cuando la derivada sea igual a cero para esta curva, tendremos el punto de máximo; que es justamente en este punto donde la célula desempeña la máxima potencia, cuyos valores de potencial y densidad de corriente a máxima potencia, V_{mp} y J_{mp} respectivamente, pueden ser extraídos.

El producto de V_{mp} y J_{mp} permite obtener la densidad de potencia de salida máxima (P_{max}), o punto de potencia máxima (MPP), tal y como muestra la ecuación 2.2, y cuya área queda representada en la Figura 32 mediante el sombreado de color gris.

$$P_{max} = J_{mp}V_{mp} \quad (2.2)$$

Calculando el cociente entre el área $V_{mp} \times J_{mp}$, y el área obtenida a partir de $V_{oc} \times J_{sc}$, es posible definir el FF tal y como muestra la ecuación 2.3.

$$FF = \frac{J_{mp} \cdot V_{mp}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (2.3)$$

Este parámetro estima cuanto se aproxima el comportamiento de la célula solar estudiada al comportamiento de un diodo ideal; cuanto mayor sea el valor de FF mayor será el grado de idealidad de la célula solar.

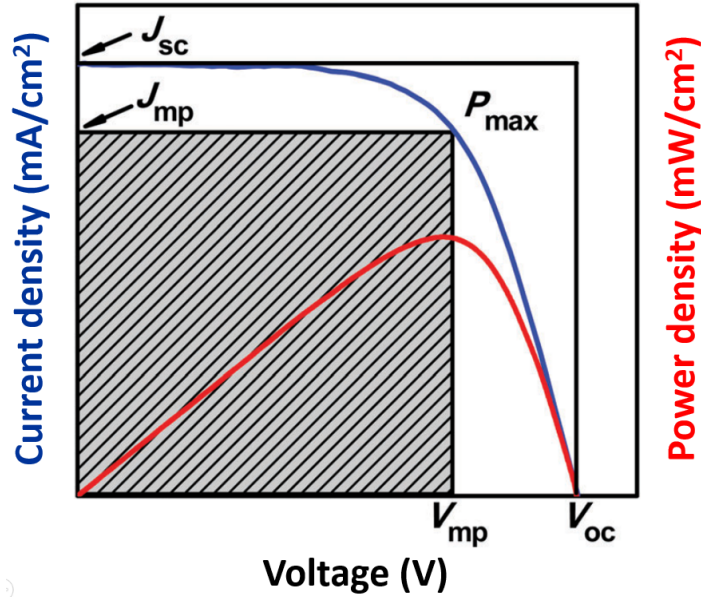


Figura 32 – Esquema ilustrativo de una típica curva J - V de una célula solar curva azul. En rojo está representada la curva de la densidad de potencia. El área sombreada de gris representa la densidad de potencia máxima, por último, se puede determinar el FF a través de la razón entre el área sombreada y el área formada por el producto de J_{sc} y V_{oc} . Figura adaptada de la referencia.¹⁵⁶

La eficiencia de conversión de energía, PCE o η , de una CS es la razón entre la potencia máxima de salida, P_{max} , y la potencia de la luz incidente sobre la CS, P_{in} , que para AM 1.5G es de $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, ecuación 2.4.^{156,157}

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (2.4)$$

que puede ser reescrita en términos del FF, J_{sc} y del V_{oc} , conforme la ecuación 2.5.

$$\eta = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}} \quad (2.5)$$

Muchas células solares de PS poseen problemas de histéresis, o sea, las curvas J - V medidas en el sentido *forward* y *reverse* presentan resultados diferentes. Sin embargo, en esta tesis, los estudios sobre los dispositivos fotovoltaicos de PS no estaban enfocados en analizar estos efectos. Se ha utilizado la medida *reverse* de la curva J - V para determinar la eficiencia. Esta aproximación implica una sobreestimación de la misma, pero, permite comparar dispositivos que han sido medidos en las mismas condiciones entre sí, objetivo del presente estudio.

2.2 Diodos Emisores de Luz

Antes de mencionar cómo se realizaron las caracterizaciones en los LEDs, cabe comentar un poco sobre la estructura y sensibilidad del ojo humano y después definir algunos conceptos básicos como unidades radiométricas y fotométricas. El ojo humano es el receptor de toda luz visible emitida por las fuentes luminosas, ya sean naturales, provenientes del Sol, o artificiales, por ejemplo, luz emitida por un LED. La Figura 33 (a) ilustra el interior del ojo humano que está revestido por la retina, parte del ojo sensible a la luz; esta a su vez, posee en su estructura las células sensibles a la luz, bastones o bastoncillos y conos, Figura 33 (b).¹⁵⁸

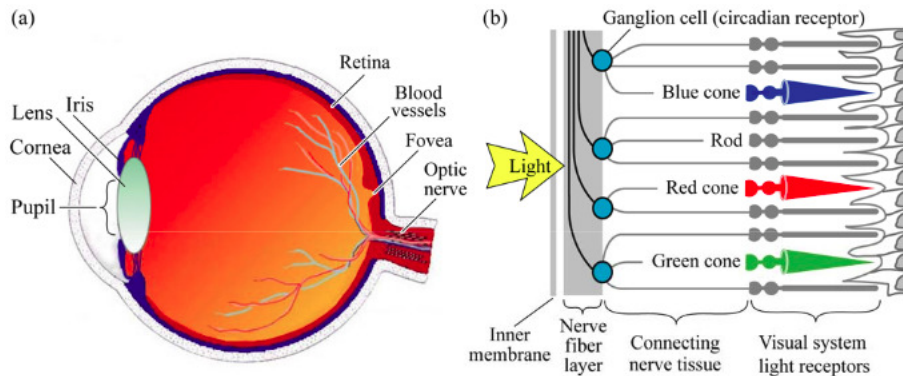


Figura 33 – (a) Sección transversal a través del ojo humano. (b) Vista esquemática de la retina incluyendo los receptores de bastoncillos y conos.¹⁵⁸

Las células bastones son más abundantes y más sensibles que las células conos, además, poseen sensibilidad en toda la región del espectro visible, mientras que las células conos se dividen en tres tipos diferentes de acuerdo con la región espectral por la cual el cono es sensible. Siendo conos sensibles al rojo, conos sensibles al verde y conos sensibles al azul. Dicho esto, se sabe que las propiedades físicas de la radiación electromagnética se caracterizan a través de las unidades radiométricas. Con ellas es posible caracterizar la luz en términos de número de fotones, energía de los fotones y la potencia óptica. Sin embargo, las unidades radiométricas son irrelevantes cuando se trata de percepción de luz por un ser humano, cuya sensibilidad está dentro del espectro visible, y las regiones fuera de esa franja, es decir, infrarrojo o ultravioleta, por ejemplo, no causan ninguna sensación luminosa al ojo humano. Siendo así, para caracterizar esa sensación luminosa son necesarias diferentes unidades que se llaman unidades fotométricas. Entre ellas podemos citar la intensidad luminosa, el flujo luminoso y la luminancia.¹⁵⁸

La intensidad luminosa representa la intensidad de la luz de una fuente óptica percibida por el ojo humano. Esta intensidad luminosa se mide en unidades de candela (cd) y su definición es: una intensidad luminosa de 1 cd equivale a una fuente de luz monocromática emitiendo una potencia óptica de $(1/683) \text{ watt}$ a 555 nm en el ángulo sólido de 1 estereorradián (sr).¹⁵⁸

El flujo luminoso que tiene como unidad el lúmen (lm) representa el poder de la luz de una fuente. Este concepto se define de la siguiente manera: un flujo luminoso de 1 lm equivale a una fuente de luz monocromática que emite una potencia óptica de $(1/683) \text{ watt}$ a 555 nm. Comparando la definición de candela y lúmen, es posible observar que 1 candela es igual a 1 lúmen por estereorradián o $\text{cd} = \text{lm}/\text{sr}$. Por lo tanto, una fuente de luz isotrópica con intensidad luminosa de 1 cd tiene un flujo luminoso de $4\pi \text{ lm} = 12,57 \text{ lm}$.¹⁵⁸

La luminancia, que describe el brillo de un color de una fuente de superficie, es decir, una fuente con un área de emisión de luz no nula como un *display*, es la relación entre la intensidad luminosa emitida en cierta dirección, medida en cd, dividida por el área de la superficie proyectada en esa dirección, medida

en m^2 . La luminancia se mide en unidades de cd/m^2 . En la mayoría de los casos, la dirección de interés es normal a la superficie del *chip*. En este caso, la luminancia es la intensidad luminosa emitida a lo largo de la dirección normal del *chip* dividida por el área del *chip*.¹⁵⁸

La Figura 34 ilustra la curva de sensibilidad del ojo humano. $V(\lambda)$ presenta un máximo en $\lambda = 555 \text{ nm}$ normalizado a 1, es decir, $V(555 \text{ nm}) = 1$. El eje de la derecha muestra la relación entre las unidades radiométricas (*watts*) para fotométrica (lúmenes). En la Figura 34, es posible observar que la potencia óptica de 1 W a 555 nm, corresponde a 683 lm. Sin embargo, la misma potencia óptica de 1 W pero a 700 nm corresponde a cerca de 2,7 lúmenes resaltando que la sensibilidad del ojo humano depende fuertemente de la longitud de onda.¹⁵⁹

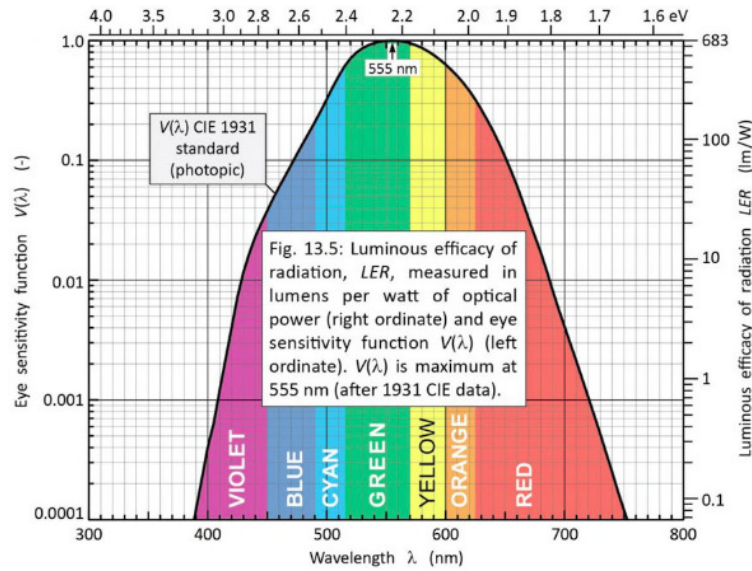


Figura 34 – Eficacia luminosa de la radiación, LER, medida en lúmenes por *watts* de potencia óptica (ordenada derecha) y función de sensibilidad ocular $V(\lambda)$ (ordenada izquierda). $V(\lambda)$ es máximo a 555 nm.¹⁵⁹

La eficacia luminosa de la radiación, del inglés *luminous efficacy of radiation* (LER), es una magnitud que depende sólo del espectro de la luz y es independiente de las propiedades eléctricas del dispositivo emisor de luz, puede definirse como la razón entre el flujo luminoso y la potencia óptica, tal y como se presenta en la ecuación 2.6.¹⁵⁹

$$LER = \frac{\Phi_{lum}}{P_{optical}} \quad (2.6)$$

Por otro lado, la eficacia luminosa de una fuente, del inglés *luminous efficacy of a source* (LES) también medida en unidades de lm/W , es el flujo luminoso de la fuente de luz dividido por la potencia de entrada eléctrica conforme a la ecuación 2.7.¹⁵⁹

$$LES = \frac{\Phi_{lum}}{P_{electrical}} = \frac{\Phi_{lum}}{IV} \quad (2.7)$$

La eficacia luminosa de una fuente de luz depende de la eficiencia de conversión electro-óptica de la fuente, así como de la eficacia de la radiación emitida por la fuente.¹⁵⁹

La eficiencia de los LEDs es medida a través del *external quantum efficiency*, esa es quizás la medida más importante de los dispositivos, ya que es la magnitud que cuantifica cuántos fotones es capaz de emitir el dispositivo en relación al número de cargas eléctricas que fluyen por él. Antes de abordar el concepto de EQE vale la pena definir primero algunos otros conceptos como: *radiative efficiency* (RE) de la región activa, la *injection efficiency* (IE) de los portadores en la región activa, *internal quantum efficiency* (IQE) y *light-extraction efficiency* (LEE).¹⁵⁹

La recombinación de los electrones y huecos en el área activa de los dispositivos puede darse de manera radiativa con la emisión de un fotón, o de manera no radiativa, sin la emisión del mismo. Siendo así, se define la RE como:¹⁵⁹

$$RE = \frac{\text{número de fotones emitidos desde el área activa por segundo}}{\text{número de electrones inyectados en el área activa por segundo}} \quad (2.8)$$

En los LEDs, la mayoría de los portadores, no todos, se inyectan en el área activa. Sin embargo, una fracción de estos portadores acaba por recombinarse fuera del área activa de manera no radiativa como ilustra la Figura 35. En teoría, tanto los electrones como los huecos pueden escapar del área activa, sin embargo, en la práctica esa fuga es más común por parte de los electrones debido a su mayor movilidad además de una masa ligeramente más pequeña en comparación con el hueco.¹⁵⁹

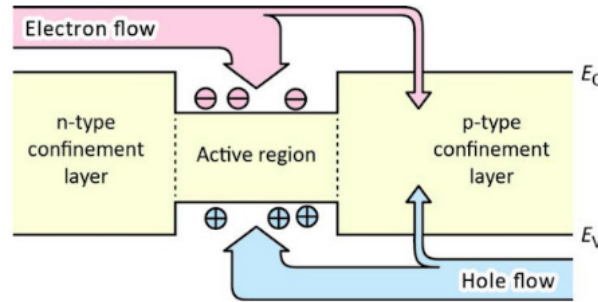


Figura 35 – Inyección de portadores en la región activa emisora de luz de un LED con una fracción de electrones que se escapan de la región activa. Se puede asumir que se recombinan de forma no radiativa en la región de tipo-p.¹⁵⁹

La ecuación 2.9 define el concepto de IE . En el estado estacionario, el número de electrones inyectados en la región activa es igual al número de huecos inyectados en el área activa. Por lo tanto, la eficiencia de la inyección de los huecos siempre es igual a la eficiencia de la inyección de electrones.¹⁵⁹

$$IE = \frac{\text{número de electrones inyectados en el área activa por segundo}}{\text{número de electrones inyectados en el LED por segundo}} \quad (2.9)$$

Dicho esto, podemos definir el concepto de *internal quantum efficiency*, en términos de la *radiative efficiency* y *injection efficiency*, o mejor, como el producto de la RE e IE conforme la ecuación 2.10.¹⁵⁹

$$\begin{aligned} IQE &= RE \times IE \\ &= \frac{\text{número de fotones emitidos desde el área activa por segundo}}{\text{número de electrones inyectados en el LED por segundo}} \\ &= \frac{P_{\text{internal}}/(h\nu)}{I/e} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Donde P_{internal} es la potencia óptica emitida por el área activa, $(h\nu)$ es la energía del fotón, I es la corriente de inyección y finalmente, e es la carga del electrón. El área activa de un LED ideal emite un fotón por cada electrón inyectado, poseyendo así un IQE del 100%. Poder separar la IQE en términos de RE e IE ayuda a identificar limitaciones de la IQE .¹⁵⁹

Los fotones emitidos por el área activa deberían escapar del semiconductor, es decir, ser emitidos al espacio libre. En un LED ideal, todos los fotones emitidos por el área activa también se emiten al espacio libre. Sin embargo, en un LED real, no toda la potencia óptica del área activa se emite al espacio, algunos fotones puede que nunca abandonen el semiconductor debido a varios posibles mecanismos de pérdida como la reabsorción de la luz o fenómenos de atrapamiento de la luz. Estos efectos hacen que haya una reducción en el escape de la luz. Dicho esto, el concepto de *light-extraction efficiency* se define

como:¹⁵⁹

$$\begin{aligned} LEE &= \frac{\text{número de fotones emitidos al espacio libre por segundo}}{\text{número de fotones emitidos desde el área activa por segundo}} \\ &= \frac{P_{LED}/(h\nu)}{P_{internal}/(h\nu)} \end{aligned} \quad (2.11)$$

donde P_{LED} es la potencia óptica emitida por el LED en el espacio libre. La eficiencia de la extracción de luz puede ser una limitación severa para el P_{LED} de alto rendimiento. Es muy difícil aumentar la eficiencia de extracción más allá del 50 % sin recurrir a sofisticados procesamientos de dispositivos.¹⁵⁹

Por último, el *external quantum efficiency* se puede expresar en términos de la *internal quantum efficiency* y la *light-extraction efficiency* como el producto de IQE y LEE , ecuación 2.12.¹⁵⁹

$$\begin{aligned} EQE &= IQE \times LEE \\ &= \frac{\text{número de fotones emitidos al espacio libre por segundo}}{\text{número de electrones inyectados en el LED por segundo}} \\ &= \frac{P_{LED}/(h\nu)}{I/e} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Las magnitudes de eficiencia de los dispositivos emisores de luz definidas hasta ahora no tienen en cuenta la respuesta del ojo humano, y es por esto que la *current efficiency*, la cual se expresa en $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, es una magnitud muy utilizada para definir las especificaciones de un LED. Esta magnitud es un parámetro importante a tener en cuenta ya que cuantifica cómo de intensa al ojo humano será la luminancia (L) del LED en relación a la densidad corriente eléctrica (J) que fluye dentro del diodo;¹⁶⁰ obviamente el valor la *current efficiency* dependerá de la longitud de onda siguiendo la función de respuesta del ojo humano $V(\lambda)$.

$$\text{current efficiency} = \frac{L}{J} \quad (2.13)$$

Como se ha comentado anteriormente, la luz provoca diferentes niveles de excitación de los conos rojo, verde y azul, sin embargo, la sensación de color y flujo luminoso de un determinado color varía ligeramente entre los diferentes individuos. Además, la sensación de color es una calidad subjetiva que no puede ser medida objetivamente. Por esta razón el CIE estandarizó la medición del color por medio de funciones de correspondencia de colores, y del diagrama de cromaticidad (CIE 1931).^{158, 161} Se han introducido tres funciones de correspondencia de colores, $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ que fue elegido para ser idéntico a la función de sensibilidad ocular, $V(\lambda)$ y $\bar{z}(\lambda)$, Figura 36.

$$\bar{y}(\lambda) = V(\lambda) \quad (2.14)$$

Las tres funciones de correspondencia de colores, \bar{x} , \bar{y} y \bar{z} , que son magnitudes adimensionales, reflejan el hecho de que la visión humana en color tiene tricromacia, es decir, el color de cualquier fuente de luz puede ser descrito por sólo tres variables. Para una determinada densidad espectral de potencia $P(\lambda)$, el grado de estimulación necesario para corresponder al color de $P(\lambda)$ es dado por:¹⁵⁸

$$X = \int_{\lambda} \bar{x}(\lambda)P(\lambda)d\lambda \quad (2.15)$$

$$Y = \int_{\lambda} \bar{y}(\lambda)P(\lambda)d\lambda \quad (2.16)$$

$$Z = \int_{\lambda} \bar{z}(\lambda)P(\lambda)d\lambda \quad (2.17)$$

donde X , Y y Z son los valores tristimulares que proporcionan la estimulación (es decir, potencia) de cada una de las tres luces primarias de rojo, verde y azul necesarias para corresponder al color de $P(\lambda)$. Cada valor tristimular representa el grado aproximado, pero no exacto, de estimulación que cada tipo de cono retiniano experimenta cuando es iluminado por una fuente de luz con espectro $P(\lambda)$.¹⁵⁸

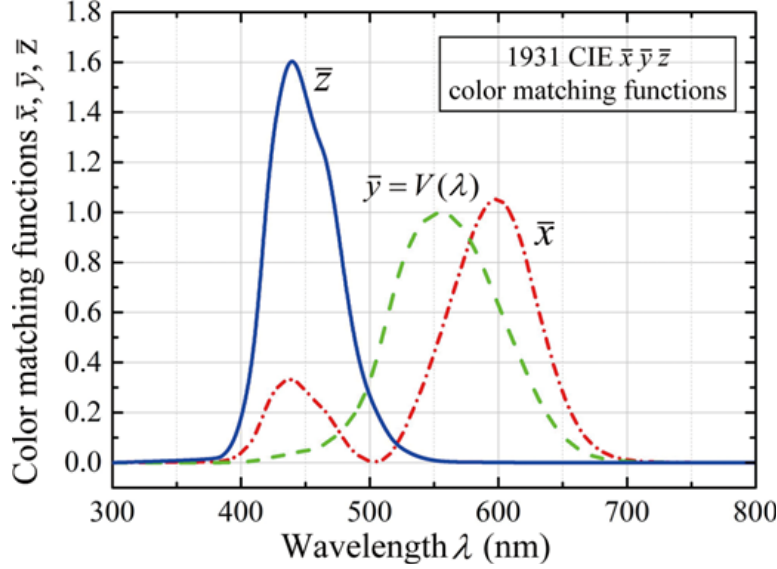


Figura 36 – CIE (1931) funciones de correspondencia de colores. La función de correspondencia de color $\bar{y}(\lambda)$ es idéntica a la función de sensibilidad ocular $V(\lambda)$.¹⁶¹

Las coordenadas de cromaticidad x e y se calculan a partir de los valores tristimulares, X , Y y Z , como se puede ver en las siguientes ecuaciones.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (2.18)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (2.19)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} = 1 - x - y \quad (2.20)$$

Así, el valor de una coordenada de cromaticidad es la estimulación de cada luz primaria (o de cada tipo de cono retiniano) dividida por toda la estimulación ($X + Y + Z$). El valor de la coordenada de cromaticidad z se puede obtener a partir de x e y de modo que no proporciona nueva información y por lo que no es necesario utilizar ya que se trata de una redundancia.¹⁵⁸ Este enfoque permite que el espacio de color bidimensional, plano xy , se utilice para proporcionar el diagrama de cromaticidad, CIE 1931.

El diagrama de cromaticidad refleja las regularidades de la percepción de colores por el ser humano y contiene toda la gama de la visión humana. Un resumen útil de sus propiedades se da en la Figura 37. El diagrama contiene todo el color monocromático representado por la longitud de onda en nanómetros (línea de borde negro), todas las multitudes de colores internos y colores puros (mezcla de rojo y violeta-azul) que no son monocromáticas en el fondo. En el centro del diagrama de cromaticidad cuando las coordenadas $(x, y, z) = (1/3, 1/3, 1/3)$, tenemos el color blanco.¹⁶²

Para caracterizar los LEDs de luz blanca se utilizaron los conceptos de temperatura de color (CT) y temperatura de color correlacionada (CCT). Aunque la temperatura y el color no parecen tener una relación directa entre sí, es posible relacionarlas a través de la radiación de cuerpo negro. A una

temperatura dada, diferentes materiales incandescentes emiten luz de diferentes colores, por eso, para discutir los colores de la incandescencia, es necesario definir una referencia estándar. Para ello se considera un radiador de cuerpo negro, un objeto teórico que absorbe perfectamente toda la energía electromagnética que lo alcanza. Es también un radiador incandescente perfecto, que proporciona más potencia a una determinada longitud de onda que cualquier otra fuente de luz con la misma temperatura.¹⁶³

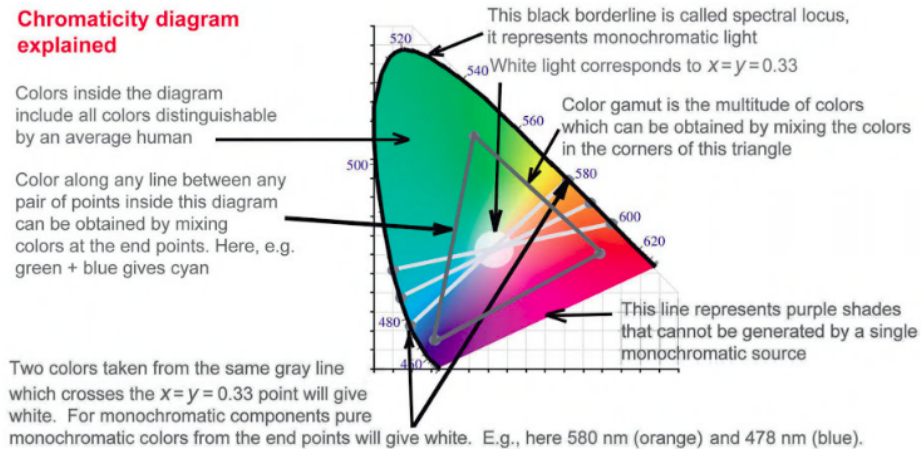


Figura 37 – El diagrama de cromaticidad (CIE) explicado.¹⁶²

Cuando un cuerpo negro se calienta, irradia energía, pero no igualmente en todas las longitudes de onda. A medida que la temperatura aumenta, y así la cantidad de energía irradiada aumenta, el pico de la longitud de onda de la luz visible emitida cambia, partiendo de grandes longitudes de onda (infrarrojo) hacia longitudes de onda más cortas (azul), siendo la temperatura medida en escala Kelvin.¹⁶³

A partir de la ley de Planck es posible trazar las curvas de distribución espectral de la radiación en función de la longitud de onda, como puede verse en la Figura 38.¹⁶³

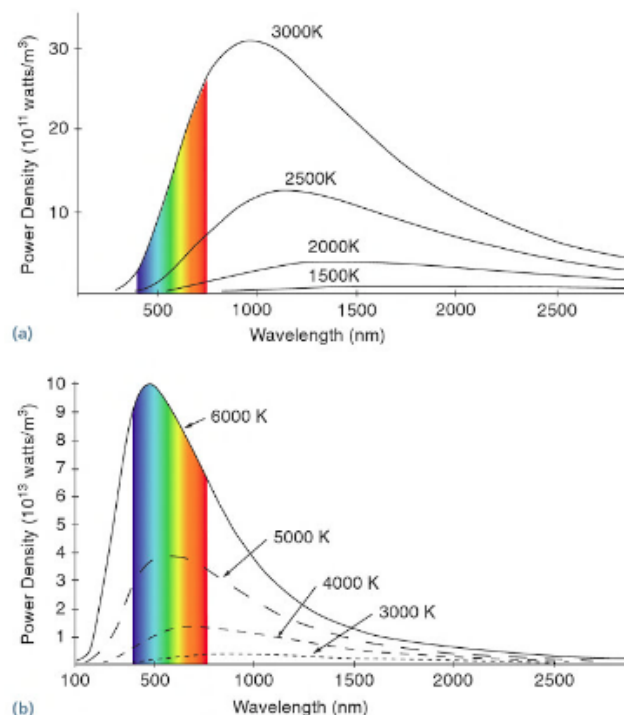


Figura 38 – Emisión de energía de un radiador de cuerpo negro a varias temperaturas.¹⁶³

Luces con CCT por debajo de 3200 K muestran tonos amarillo-naranja y se llaman luces blancas calientes, ya las luces blancas frías se observan con tonalidad blanco-azulado, y sus CCTs están por encima de 4000 K, por último, luces blancas entre aproximadamente 3200 K y 4000 K se consideran neutras. Esta idea de colores cálidos y fríos tiene una aplicación directa en la sociedad, en general se utiliza una temperatura de color más frías en oficinas y ambientes comerciales, mientras que los colores más cálidos son comúnmente deseados en ambientes hospitalarios, residenciales y en restaurantes.

Dicho esto, el color de la luz emitida por radiador de cuerpo negro se utiliza como patrón de referencia para determinar la temperatura de color. Sabiendo esto, es posible analizar el espectro de otras fuentes de luz y comparar con el patrón adoptado. Por ejemplo, una bombilla incandescente de 100 W produce un espectro casi idéntico al del cuerpo negro cuando se calienta a 2850 K. Por lo tanto, decimos que la temperatura de color de la lámpara incandescente es de 2850 K.¹⁶³ La Figura 39 ilustra una escala de la temperatura de color de diferentes fuentes de luz blanca.



Figura 39 – Fuentes de luz y sus típicas temperaturas de color.¹⁶⁴

Como el concepto de temperatura de color está construido a través del concepto radiación de cuerpo negro que es incandescente, la temperatura de color sólo se aplica a las fuentes de luz incandescentes, sin embargo, existen innumerables otras fuentes de luz blanca que no son incandescentes como fluorescentes, LEDs, OLEDs, plasma entre otras. Para las fuentes de luz blanca no incandescentes se utiliza el concepto de CCT, que consiste en comparar la luz de salida de esas fuentes con la de un cuerpo negro para determinar la temperatura de color más cercana.¹⁶³

Otra característica importante de una fuente de luz blanca es su capacidad de reproducir fielmente los colores de objetos físicos, que están siendo iluminados por la fuente. La capacidad de renderizar los colores de un objeto se mide en términos del índice de reproducción cromática o (CRI).¹⁵⁸ El CRI posee una escala que varía de 0 a 100 y no depende de la temperatura de color como se puede ver en la Figura 40. Cuando el CRI es igual a cero todos los colores parecen iguales.¹⁶⁵ En general, se considera que las fuentes de luz con valores de CRI superiores al 80 % proporcionan una buena reproducción de color.



Figura 40 – Imagen ilustrativa de una manzana que se representa con diferentes valores de CRI para una misma temperatura de color (2700 K).¹⁶⁵

Además de las magnitudes que acabamos de definir, las curvas $J-V$ se han utilizado para caracterizar los LEDs, para poder determinar la corriente que fluye por el dispositivo a los diferentes potenciales aplicados y observar que a partir del *turn-on voltage* se produce un aumento de la corriente muy grande para pequeñas variaciones de potencial. También se midieron los tiempos de respuesta de *turn-on* y *turn-off* de los LEDs de emisión azul, verde, rojo y naranja, así como a los LEDs de luz blanca compuestos por la combinación RGB y OGB.

Los espectros de PL y electroluminiscencia (EL) también se utilizaron para determinar el color de la luz emitida por los QDs sintetizados. Estos dos espectros no necesariamente son exactamente iguales ya que en el caso de EL la capa fotoactiva está sometida a un campo eléctrico, lo que puede modificar las transacciones radiativas, además, puede haber recombinación radiativa en materiales fuera de la capa fotoactiva.

3 Publicación 1

3.1 Conjugated Organic Cations to Improve the Optoelectronic Properties of 2D/3D Perovskites

En este capítulo será presentado el trabajo, *Conjugated Organic Cations to Improve the Optoelectronic Properties of 2D/3D Perovskites*, publicado en la revista *ACS Energy Letters* como artículo *Energy Express* con DOI: 10.1021/acseenergylett.7b00654.

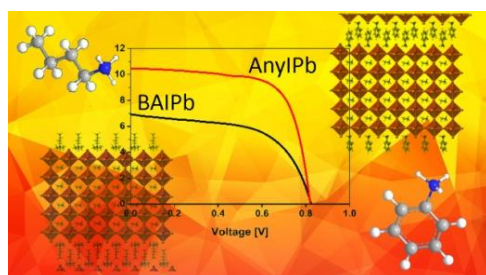
Conjugated Organic Cations to Improve the Optoelectronic Properties of 2D/3D Perovskites

Jesús Rodríguez-Romero, Bruno Clasen Hames, Iván Mora-Seró* and Eva M. Barea*

Institute of Advanced Materials (INAM), Universitat Jaume I, 12006 Castelló, Spain

Email: sero@uji.es, barea@uji.es

Abstract The use of $C_6H_5NH_3I$ as an organic cation instead of $CH_3(CH_2)_3NH_3I$ in the synthesis of 2D/3D perovskites $(C_6H_5NH_3I)_2(CH_3NH_3I)_{n-1}(PbI_2)_n$ leads to a material with significantly improved photovoltaic and optoelectronic properties with respect to the common butylammonium iodide-based perovskite, which is one of the most studied material so far.



ACS ENERGY LETTERS

DOI: 10.1021/acseenergylett.7b00654

Two-dimensional (2D) hybrid perovskites (HPVKs) are structures alternating organic and inorganic layers, arising from inclusion of a large organic cation providing Goldschmidt's tolerance factor higher than 1.¹ This fact generates separation of a determined number of inorganic layers (n), which can range from 1 to ∞ , which corresponds to a 3D arrangement. A variation of this pure organic–inorganic structure can be obtained by the addition of a small organic cation, MA (CH_3NH_3^+) in most cases, providing a Goldschmidt's tolerance factor adequate for perovskite formation, making it so the inorganic part becomes a hybrid structure. These organic–inorganic hybrid structures are called 2D/3D HPVKs. Actually, 2D/3D perovskite-based solar cells have emerged as an alternative to pure 3D perovskites with the aim to improve their long-term stability, which is a key factor in future device commercialization.^{2,3} In the last years, several studies have been reported on 2D/3D perovskites prepared using mainly two ammonium salts: (i) phenylethylammonium iodide (PEA), with 4.73% efficiency for a layered material ($n = 3$)⁴ and 15.3% for a quasi-3D material ($n = 60$)⁵ and (ii) butylammonium iodide (BAI) (4.02–12.52%, observed only in layered materials, i.e., $n \leq 5$).⁶⁻⁸ Recently, 1 year stable 2D/3D perovskite-based devices fabricated using 5-ammonium valeric acid iodide with an efficiency up to 11% have been shown.² It is clear that development in the photovoltaic performance is impressive; however, considering the number of organic molecules that can be introduced as ammonium salts within the perovskite structure, the results obtained so far can be considered very limited because, in general, the studies have focused only on aliphatic nonconjugated ammonium salts.

We report the synthesis of 2D/3D HPVKs ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{I}$)₂($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) _{$n-1$} (PbI_2) _{n} ($n = 1-5$), hereafter AnyIPb _{n} , using anilinium iodide ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{I}$) and its performance in a complete perovskite solar cells, see the SI for material preparation. At the same time, comparative studies using the well-known 2D/3D perovskite (BuNH_3I)₂(MAI) _{$n-1$} (PbI_2) _{n} , hereafter BAIPb _{n} , were carried out.⁵ The films were prepared by modification of the successful hot casting method.⁷ The XRD pattern for the first perovskite films, fabricated without posterior annealing, shows a peak at 12.72° (PbI_2 005 reflection), which is indicative of incomplete formation of the perovskite lattice (Figure S1). To overcome this drawback, different annealing times for perovskite films were studied, with 10 min as the most adequate time. The two characteristic peaks for layered structures at 14.2 and 28.52° , associated to (111) and (202) crystallographic planes, can also be observed; see Figure S1.⁵

The current–potential (J – V) curves for the champion devices (for each one of the n evaluated, i.e., $n = 1-5$) are plotted in Figure 1a,b for cells prepared with AnyIPb _{n} and BAIPb _{n} perovskites, respectively. J – V curves show a systematic increase in the power conversion efficiency (PCE) from $n = 1$ to 5 for both HPVK systems, and in all the cases, the performance of the device with anilinium exhibits a significantly higher performance than its respective reference prepared with BAI. The conversion efficiency values obtained for the AnyIPb _{n} family devices are 0.66 ($n = 1$) to 5.94% ($n = 5$) (see

Table S3), while the BAIPb_n family exhibits photoconversion efficiencies from 0.01 (*n* = 1) and 3.02% (*n* = 5) (Table S4). This evolution of the photovoltaic behavior with *n* is a clear indicator of the 2D/3D structure of the material formed.⁹ Great improvement comparing both kinds of devices was observed at the photocurrent, *J*_{sc}. In the case of AnyIPb_n devices, *J*_{sc} ranges from 1.2 (*n* = 1) to 10.46 mA/cm² (*n* = 5). BAIPb_n cells present a *J*_{sc} higher than 6 mA/cm² just for *n* = 5, while for AnyIPb_n, this threshold is overcome for *n* ≥ 2. The use anilinium instead of BAI also improves fill factor (FF) and photovoltage (*V*_{oc}); see Tables S3 and S4. Whereas the increase of FF is significant for the entire *n* range, the augmentation of *V*_{oc} is especially significant for low *n*.

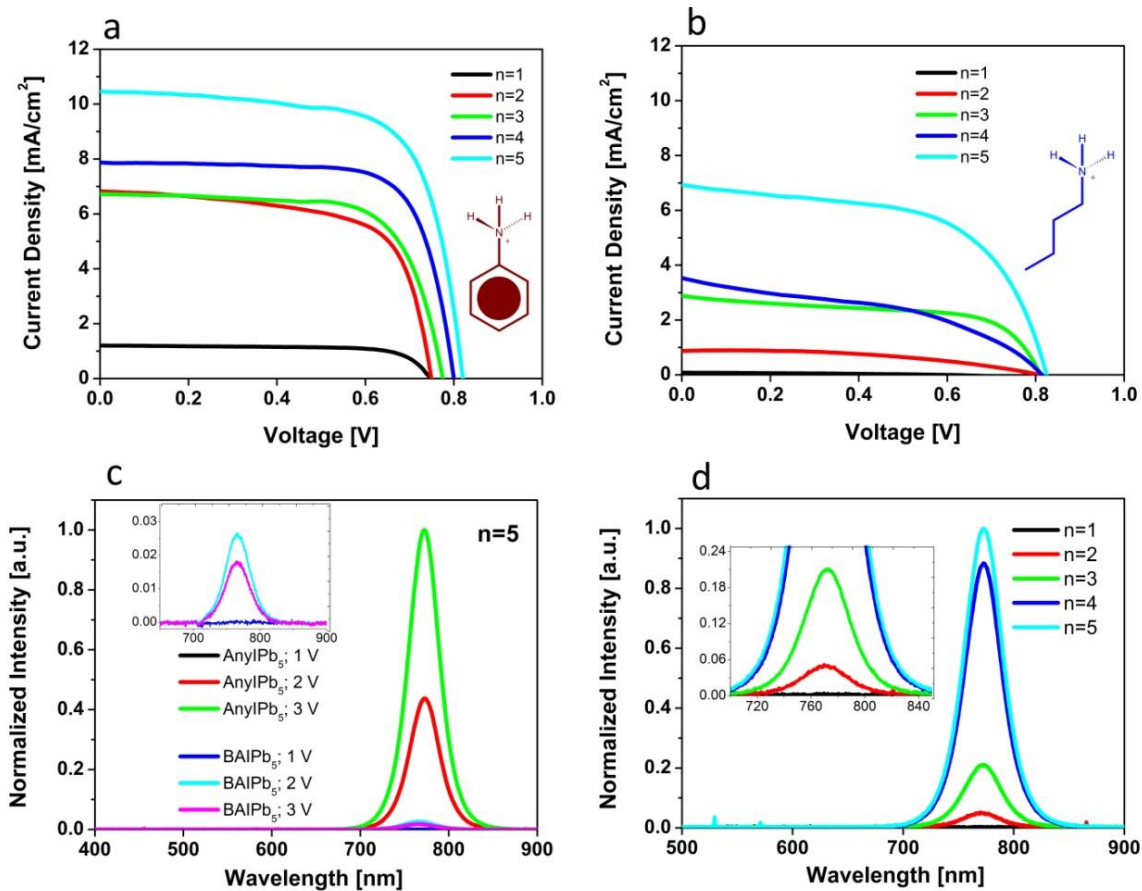


Figure 1. *J*-*V* curves of champion devices prepared with (a) AnyIPb_n and (b) BAIPb_n 2D/3D HPVK layers; the photovoltaic parameters are depicted in Table S3 and S4. (c) EL obtained from devices prepared with both AnyIPb_n and BAIPb_n at different applied bias. (d) EL obtained for AnyIPb_n samples with different *n* at 3 V applied bias.

In addition to improvement of the performance of solar cell by use of AnyIPb_n 2D/3D HPVK, the goodness of this new 2D/3D material for development of another kind of optoelectronic device has also been analyzed. Perovskites have been increasingly applied in a wide range of areas, including photodetectors,¹⁰ optical amplifiers,¹¹ lasers¹² and light-emitting diodes (LEDs),¹³ due to their incredible optoelectronic properties based on the low nonradiative recombination. Considering that the TiO₂ and spiro-OMeTAD layers used respectively as electron and hole selecting contact can be also

used as efficient injecting layers,¹⁴ electroluminescence (EL) measurements were performed comparing the two photoactive materials AnyIPb_n and BAIPb_n. Figure 1c shows the response of the devices under different applied bias. It can be clearly appreciated that the EL of AnyIPb_n devices are practically 2 orders of magnitude higher than those for BAIPb_n-based devices at the same applied voltage. The same effect can be observed for devices prepared with $n = 3$; see Figure S2. However, in this case, no EL signal was detected for BAIPb_n.

Analysis of samples with different n also provides interesting conclusions. The optical absorption spectra of each of the families studied show significant differences (Figure S3a,b). While for BAIPb_n family the spectra exhibit the corresponding progression of the excitonic band as we move from $n = 1$ to 3,⁵ the AnyIPb_n family shows an impressive red shift for the band edge from $n \geq 2$, suggesting that the excitons are practically ionized into free carriers, even for films with $n = 2$. In fact, no shift of the EL at 772 nm is observed for AnyIPb_n samples for $n \geq 2$ (see Figure 1d), suggesting a common electronic state from which the radiative recombination is carried out.^{9,15} That effect is really interesting, demonstrating that the systems combine both imperative requirements to be used as photovoltaic material: good charge transport and high stability.^{8,15} Recently, this behavior was observed in BAIPb_n family, but it was observed from $n = 3$ to 5.⁹ 2D/3D HPVK evolve to 3D behavior as n increases, and the use of conjugated molecules as anilinium produces faster evolution and allows one to obtain significant efficiencies with relatively low n ; see Figure 1a.

In summary, we report for the first time the synthesis of AnyIPb_n 2D/3D HPVK and its implementation on optoelectronic devices as solar cells and LEDs. The use of conjugated anilinium cation enhances significantly the performance of both kinds of devices. The higher photoconversion and photoemission efficiencies observed, compared to the BAIPb_n HPVK, can be attributed to an increase of the electronic transport properties of the material, as suggested by the higher J_{sc} , without a deleterious effect on the nonradiative recombination, as pointed out by the increase of EL and V_{oc} . Concerning optoelectronic properties, the absence of emission or absorption shifts, obtained through UV–vis spectroscopy and EL, suggest that the excitons for $n \geq 2$ films are practically ionized into free carriers. Consequently, AnyIPb_n is a good candidate in the fabrication of optoelectronic devices. Although 2D/3D HPVKs show higher stability than the 3D counterparts, they present an important drawback of lower performance due to transport property limitations. This work reflects the undoubted interest of the use of conjugated cations to improve the transport properties of 2D/3D HPVKs and could have important implications in the field.

ACKNOWLEDGMENTS

See the Supporting Information.

Supporting Information

Experimental methods. Photovoltaic parameters. XRD. EL of $n = 3$. Absorbance.

REFERENCES

- (1) Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Die Naturwissenschaften* **1926**, *14*, 477–485.
- (2) Grancini, G.; Roldán-Carmona, C.; Zimmermann, I.; Mosconi, E.; Lee, X.; Martineau, D.; Narbey, S.; Oswald, F.; De Angelis, F.; Graetzel, M. et al. One-Year Stable Perovskite Solar Cells by 2D/3D Interface Engineering. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15684.
- (3) Mei, A.; Li, X.; Liu, L.; Ku, Z.; Liu, T.; Rong, Y.; Xu, M.; Hu, M.; Chen, J.; Yang, Y. et al. A Hole-Conductor-Free, Fully Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cell With High Stability. *Science* **2014**, *345*, 295-298.
- (4) Smith, I. C.; Hoke, E. T.; Solis-Ibarra, D.; McGehee, M. D.; Karunadasa, H. I. A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *126*, 11414-11417.
- (5) Quan, L. N.; Yuan, M.; Comin, R.; Voznyy, O.; Beauregard, E. M.; Hoogland, S.; Buin, A.; Kirmani, A. R.; Zhao, K.; Amassian, A. et al. Ligand-Stabilized Reduced-Dimensionality Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2649-2655.
- (6) Cao, D. H.; Stoumpos, C. C.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Kanatzidis, M. G. 2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7843-7850.
- (7) Tsai, H.; Nie, W.; Blancon, J.-C.; Stoumpos, C. C.; Asadpour, R.; Harutyunyan, B.; Neukirch, A. J.; Verduzco, R.; Crochet, J. J.; Tretiak, S. et al. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells. *Nature* **2016**, *536*, 312-316.
- (8) Koh, T. M.; Febriansyah, B.; Mathews, N. Ruddlesden-Popper Perovskite Solar Cells. *Chem* **2017**, *2*, 326-327.
- (9) Blancon, J.-C.; Tsai, H.; Nie, W.; Stoumpos, C. C.; Pedesseau, L.; Katan, C.; Kepenekian, M.; Soe, C. M. M.; Appavoo, K.; Sfeir, M. Y. et al. Extremely Efficient Internal Exciton Dissociation Through Edge States in Layered 2D Perovskites. *Science* **2017**, *355*, 1288–1292.
- (10) Dou, L.; Yang, Y.; You, J.; Hong, Z.; Chang, W.-H.; Li, G. Solution-Processed

Hybrid Perovskite Photodetectors with High Detectivity. *Nat Commun* **2014**, *5*, 5404.

(11) Suárez, I.; Juárez-Pérez, E. J.; Bisquert, J.; Mora-Seró, I.; Martínez-Pastor, J. P. Polymer/Perovskite Amplifying Waveguides for Active Hybrid Silicon Photonics. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6157-6162.

(12) Xing, G.; Mathews, N.; Lim, S. S.; Yantara, N.; Liu, X.; Sabba, D.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. *Nat Mater* **2014**, *13*, 476-480.

(13) Tan, Z.-K.; Moghaddam, R. S.; Lai, M. L.; Docampo, P.; Higler, R.; Deschler, F.; Price, M.; Sadhanala, A.; Pazos, L. M.; Credgington, D. et al. R. H., Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite. *Nat Nano* 2014, *9*, 687-692.

(14) Jaramillo-Quintero, O. A.; Sanchez, R. S.; Rincon, M.; Mora-Sero, I. Bright Visible-Infrared Light Emitting Diodes Based on Hybrid Halide Perovskite with Spiro-OMeTAD as a Hole-Injecting Layer. *J. Chem. Phys. Lett.* **2015**, *6*, 1883-1890.

(15) Cohen, B.-E.; Wierzbowska, M.; Etgar, L. High Efficiency and High Open Circuit Voltage in Quasi 2D Perovskite Based Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1604733.

SUPPORTING INFORMATION

Conjugated Organic Cations to Improve the Optoelectronic Properties of 2D/3D Perovskites

Jesús Rodríguez-Romero, Bruno Clasen Hames, Iván Mora-Seró and Eva M. Barea*

Institute of Advanced Materials (INAM), Universitat Jaume I, 12006 Castelló, Spain

Email: sero@uji.es, barea@uji.es

Experimental Methods:

Device fabrication: Fluorine doped tin oxide (FTO) substrates were partially treated with Zn and HCl 2M and further cleaned with soap (Hellmanex) and deionized water, followed by sonication in a) ethanol and b) *i*-PrOH during 15 min for each step, and dried with compressed air. Then, the resultant substrates were exposed to UV-O₃ during 10 min. A compact layer of TiO₂ was deposited on the substrates by spray pyrolysis process of titanium diisopropoxide bis(acac) solution (75% in 2-propanol, Sigma-Aldrich) diluted with absolute ethanol in 1:9 v/v proportion, respectively. The mesoporous TiO₂ layer was deposited through spin-coating method of a suspension prepared from DYESOL-30NRD paste, diluted with absolute ethanol. After drying at 100 °C during 10 min the substrates were gradually heated to 500 °C and cooled to room temperature. The perovskite absorber layers were deposited through spin coating process of 0.225 M precursor solution at 5000 rpm for 20 s. The perovskite precursor solutions were prepared by addition of corresponding quantities of PbI₂, anilinium iodide (AnyI) or butylammonium iodide (BAI) and methylammonium iodide (MAI) in a mixture of DMF and DMSO (see Tables S1 and S2).

We use a modified methodology of the successful hot casting process.¹ The perovskite precursor solution was heated to 70 °C during all the process. On the other hand, the substrates with a compact/mesoporous layer of TiO₂ were heated to 130 °C during 30 min before to start the deposition of the perovskite layer and they were maintained heating until the process was concluded. Once the perovskite was deposited by spin-coating process (50 μL; 5000 rpm without acceleration; 20 s), the respective substrates were heated 10 min

more at 100 °C. The substrates should show from a yellow to a green-brown layer, depending on its dimensionality. After the substrates were cooled to room temperature the hole transporting layer (HTL) was deposited by spin coating at 4000 rpm during 30 s. The HTM was prepared dissolving 72.3 mg of (2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9-spirobifluorene)(spiro-OMeTAD), 28.8 μ L of 4-tert-butylpyridine, and 17.5 μ L of a stock solution of 520 mg/mL lithium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide in acetonitrile in 1 mL of chlorobenzene. Finally, 60 nm of gold was thermally evaporated in the vacuum chamber on top of the device to form the electrode contacts. The complete device fabrication was carried outside the globe box.

Table S1 Amount of each precursor for preparing the corresponding thin films for the AnyI family.

n	Molar relation PbI ₂ :PhAI:MAI	*PbI ₂ (gr)	AnyI (gr)	MAI (gr)	DMF (mL)	DMSO (mL)
1	1:2:0	0.1136	0.1089	0	1	0.095
2	2:2:1	0.1136	0.0544	0.0195	1	0.095
3	3:2:2	0.1136	0.0363	0.0261	1	0.095
4	4:2:3	0.1136	0.0272	0.0294	1	0.095
5	5:2:4	0.1136	0.0218	0.0313	1	0.095

*0.225 M Pb²⁺

Table S2 Amount of each precursor for preparing the corresponding thin films for the BAI family.

n	Molar relation PbI ₂ :BAI:MAI	*PbI ₂ (gr)	BAI (gr)	MAI (gr)	DMF (mL)	DMSO (mL)
1	1:2:0	0.1136	0.0990	0	1	0.095
2	2:2:1	0.1136	0.0495	0.0195	1	0.095
3	3:2:2	0.1136	0.0330	0.0261	1	0.095
4	4:2:3	0.1136	0.0248	0.0294	1	0.095
5	5:2:4	0.1136	0.0198	0.0313	1	0.095

*0.225 M Pb²⁺

Device characterization: Photovoltaic devices were characterized using a Sun 2000 system solar simulator from Abet technologies. The light intensity was adjusted to 100 mWcm⁻² using a calibrated Si solar cell. Devices were measured using two masks to define an active area of 0.101 and 0.12 cm². UV-Vis spectroscopy was evaluated using a Varian Cary 300 Bio spectrophotometer. The XRD pattern of the prepared solids were measured using X-ray diffractometer (D8 Advance, Bruker-AXS) (Cu K α , wavelength λ =1.5406 Å). The EL of the devices were performed by using a potentiostat (Gamry Reference 3000) to

apply a constant voltage, synchronized with an Andor-iDus DV-420A intensified CCD with thermoelectric cooling coupled with a Newport 77400 MS125TM spectrograph to acquire the output light.

Table S3. Photovoltaic performances of AnyIPb_n solar cells obtained from the reverse scan of the J-V curves.

Champion Devices 2D perovskites (AnyI) n=1 to 5				
n	Jsc	Voc	FF	Eta
	[mA/cm ²]	[mV]	[%]	[%]
1	1.20	746.01	73.60	0.66
2	6.82	748.64	65.90	3.37
3	6.71	774.39	70.39	3.66
4	7.87	799.65	73.82	4.65
5	10.46	819.98	69.27	5.94

Table S4. Photovoltaic performances of BAIPb_n solar cells obtained from the reverse scan of the J-V curves.

Champion Devices 2D perovskites (BAI) n=1 to 5				
n	Jsc	Voc	FF	Eta
	[mA/cm ²]	[mV]	[%]	[%]
1	0.07	585.79	34.41	0.01
2	0.86	807.69	46.45	0.32
3	2.91	810.28	59.20	1.40
4	3.56	811.90	42.29	1.22
5	6.42	819.59	57.45	3.02

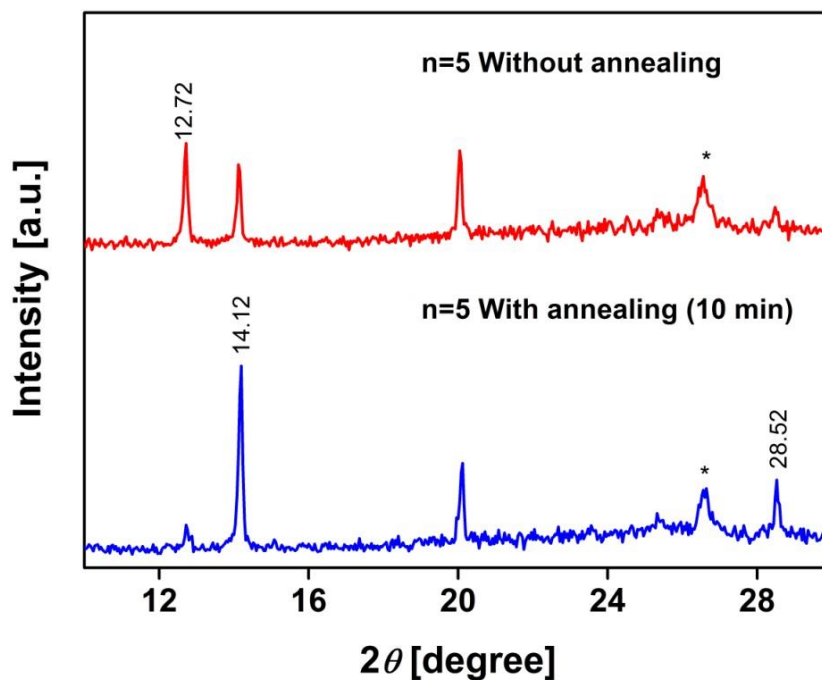


Figure S1. XRD of $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{I})_2(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I})_{n-1}(\text{PbI}_2)_n$ ($n=5$) with and without annealing, see Experimental Methods.

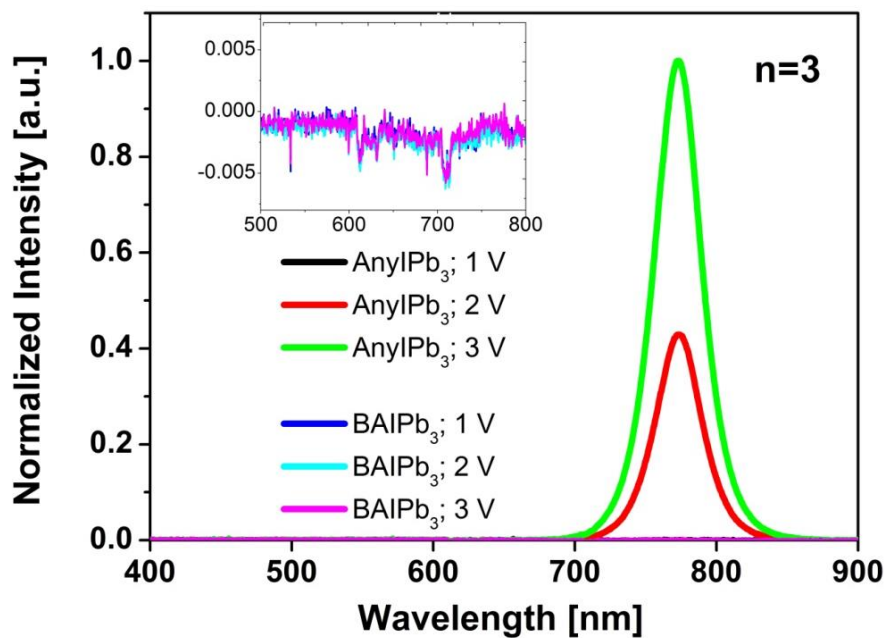


Figure S2: Electroluminescence obtained from devices prepared with both AnyIPb_n and BAIPb_n with $n=3$ at different applied bias.

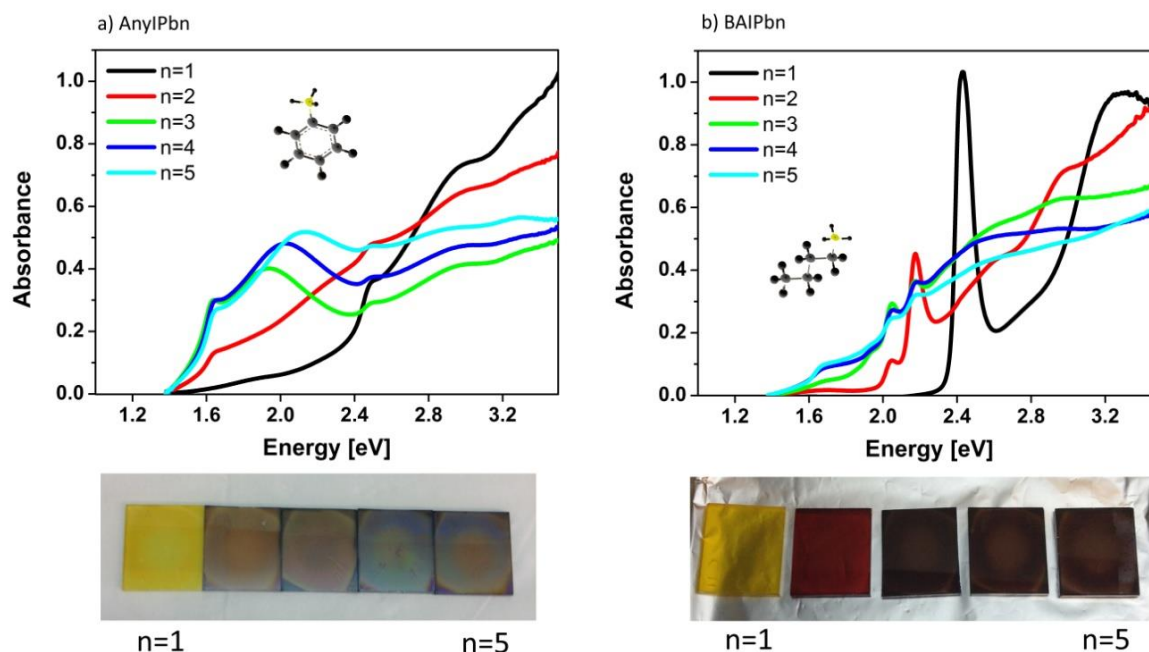


Figure S3. Absorbance and picture of 2D/3D HPVK with different n a) AnyIPb_n and b) BAIPb_n.

Acknowledgment. This study was supported by the University Jaume I (project UJI-B2016-35), by MINECO of Spain (project MAT2016-76892-C3-1-R) by Generalitat Valenciana (Project PROMETEOII/2014/020). J.R.R thanks to CONACyT-México for a postdoctoral fellowship. B.C.H is grateful for support of the National Council of Technological and Scientific Development (CNPq), Brazil, through the Science without Borders program.

Reference

1. Tsai, H.; Nie, W.; Blancon, J.-C.; Stoumpos, C. C.; Asadpour, R.; Harutyunyan, B.; Neukirch, A. J.; Verduzco, R.; Crochet, J. J.; Tretiak, S.; Pedesseau, L.; Even, J.; Alam, M. A.; Gupta, G.; Lou, J.; Ajayan, P. M.; Bedzyk, M. J.; Kanatzidis, M. G.; Mohite, A. D., High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells. *Nature* 2016, 536, 312-316.

4 Publicación 2

4.1 Tuning optical/electrical properties of 2D/3D perovskite by the inclusion of aromatic cation

En este capítulo será presentado el trabajo, *Tuning optical/electrical properties of 2D/3D perovskite by the inclusion of aromatic cation*, publicado en la revista *Physical Chemistry Chemical Physics* con DOI: 10.1039/c8cp06418k.

Tuning optical/electrical properties of 2D/3D perovskite by the inclusion of aromatic cation†

Jesús Rodríguez-Romero,^[a] Bruno Clasen Hames,^[a] Pavel Galar,^[b] Azhar Fakharuddin,^[c] Isaac Suarez,^[d] Lukas Schmidt-Mende,^[c] Juan P. Martínez-Pastor,^[d] Abderrazzak Douhal,^[b] Iván Mora-Seró,^{[a]*} and Eva M. Barea.^{[a]*}

^a Institute of Advanced Materials (INAM), Universitat Jaume I, 12006 Castelló, Spain

^b Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Ambientales y Bioquímica, and INAMOL, Universidad de Castilla-La Mancha, Avenida Carlos III, S.N., 45071 Toledo, Spain

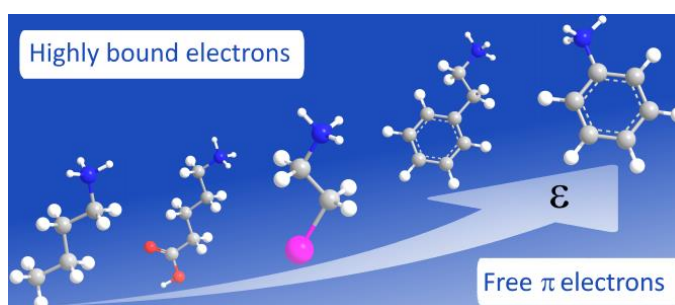
^c Department of Physics. University of Konstanz. 78457 Konstanz, Germany

^d UMDO, Instituto de Ciencia de los Materiales, Universidad de Valencia, Valencia 46071, Spain.

Email: sero@uji.es, barea@uji.es

Abstract

The employment of bulky aliphatic cations in the manufacture of moisture-stable materials has triggered the development and application of 2D/3D perovskites as sensitizers in moisture-stable solar cells. Although it is true the moisture stability increases, it is also true that the photovoltaic performance of 2D/3D PVK materials is severely limited owing to quantum and dielectric confinement effects. Accordingly, it is necessary the synthesis and deep optical characterization of materials with an adequate management of dielectric contrast between the layers. Here, we demonstrate the successful tuning of dielectric confinement by the inclusion of a conjugated molecule, as bulky cation, in the fabrication of the 2D/3D PVK material $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$, where $n = 3$ and 5. The absence of excitonic states related to $n \geq 1$ at room temperature, as well as the very low concentration of excitons after 1 ps of excitation of samples in which $n \geq 3$, provide strong evidence of an excellent ability to dissociate excitons into free charge carriers. As consequence films with low n , presenting higher stability than standard 3D perovskites, improve significantly their performance showing one of the highest short circuit current density ($J_{\text{sc}} \approx 13.8$) obtained to date for perovskite materials within the 2D limit ($n < 10$).



Introduction

During recent years, hybrid organic-inorganic halide perovskites (PVKs) of the formula ABX_3 , where A = methylammonium or formamidinium, B = Pb, Sn or Ge and X = Br or I, have continuously made breakthroughs in optoelectronic devices including photovoltaics, light-emitting devices, lasers and photodetectors owing to their unique optical and electrical properties.^(1,2) Their performance in perovskite solar cells (PSCs) has been exceptionally remarkable, and solution-processed devices now deliver a power conversion efficiency (PCE) that is close to 23%.⁽³⁾ However, challenges such as their stability under environmental conditions need to be addressed when considering commercial application.^(4,5)

The inclusion of bulky hydrophobic organic cations in the chemical formulation of perovskite is one of the most successful strategies followed to overcome issue related to stability towards moisture. The material that is produced adopts a layered arrangement denoted as a 2D or 2D/3D PVK of the general chemical formula $R_2R_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$ (R = aryl or alkyl cation, R' = methylammonium, formamidinium, *etc.*, X = Cl, Br or I and n = number of inorganic layers). This structural arrangement has the form of a natural multi-quantum well structure, which produces two important phenomena: (1) excitons (or charge carriers) are confined to the inorganic layers (wells) because the band gap is very different in comparison with the organic layers (barriers), and consequently it is possible to observe highly stable excitonic transitions with a high binding energy, even at room temperature (quantum confinement effect); and (2) the greater difference in dielectric properties between the inorganic and organic layers produce still more intense coulombic interaction of excitons than in systems where a less pronounced dielectric contrast is observed (dielectric effect).⁽⁶⁾ The dielectric mismatch and its effects on the exciton binding energy have been described previously by Ishihara *et al.*^(7,8) From that study, it is possible to determine that the dielectric confinement can be modulated *via* the organic cation. Several studies have been reported in which bulky cations have been successfully employed in the synthesis of layered materials, with applications in highly moisture-stable solar cells.⁽⁹⁻¹¹⁾ Although the stability of device is improved, the poor photovoltaic performance of 2D/3D PVK materials confirms the disadvantages related to the quantum and dielectric confinements effects. From a quick glance at the reported results, it becomes evident that the principal reason should be related to the aliphatic nature of all the cations used. Fig. S1 (ESI†)

shows the chemical structures of the principal bulky cations used in the fabrication of solar cells. These organic molecules are represented by butylammonium (BA) (and propylammonium, not showed) iodide,⁽¹¹⁻¹⁴⁾ ammonium valeric acid (AVA) iodide,⁽¹⁵⁾ 2-iodoethylammonium (EA) iodide,⁽¹⁶⁾ phenylethylammonium bromide⁽¹⁷⁾ or iodide^(9,18) and anilinium iodide.⁽¹⁹⁾ Recently, it was demonstrated that the inclusion of polarizable guests within the crystal lattice of 2D materials leads to a significant reduction in the confinement of excitons owing to a very significant decrease in the exciton binding energy.⁽²⁰⁾ From an analysis of polarizability as a key parameter for improving photovoltaic performance by decreasing the exciton binding energy, the aliphatic derivatives (of BA or propylammonium, the latter not shown), only have σ -electrons located between their non-polar single covalent bonds (C-C), such that their polarizability (ϵ) is very low. Conversely, the inclusion of aromatic rings with free and polarizable π -electrons leads to a higher ϵ value than that observed for aliphatic chains.^(7,19) The cases of AVA⁽¹⁵⁾ and EA⁽¹⁶⁾ are very interesting. Although their structures are formed from a non-polar carbon backbone with slightly polarizable electrons clouds (butyl and ethyl chains), the inclusion of the acid (COOH) and iodide functionalities endows them with a polarizable fragment.

In a previous work, we demonstrated that photovoltaic devices based on anilinium (Any) 2D and 2D/3D perovskite⁽¹⁹⁾ exhibit higher performance than those prepared with BA cation, in particular because of the higher photocurrent exhibited by the former. On the basis of this results, and considering that the choice of a bulky cations has direct implications not only on the stability, but also on the global electronic and photovoltaic performance of devices, we focused on complete optical and morphological characterization of a new type of material. Our aim is to reduce stronger effects, such as high exciton binding energy, *via* the modulation of dielectric contrast by the introduction of a bulky cation with free and polarizable π -electrons. Steady-state and femtosecond transient absorption measurements were used to study the energy structure and dynamics of photoexcited charge carriers to explore the differences in internal charge carrier processes between our samples and traditional 2D/3D PVKs. We have shown that our materials are capable of an efficient dissociation of initially generated excitons, which is in accordance with the expectation of a low exciton binding energy. Subsequently, we focused on an Any₂MA₄Pb₅I₁₆ 2D/3D perovskite by a hot-casting method. The positive effect of temperature on the properties of the materials was

demonstrated by a direct correlation between temperature and the crystal size and PCE. Our champion device, which was fabricated at $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$, exhibited a PCE of 7.63% with a J_{sc} of 13.79 mA cm^{-2} . In addition, stability studies showed that films based on a 2D/3D anilinium perovskite exhibited moderately higher resistance to environmental conditions in comparison with solar cells based on 3D perovskites.

Experimental section

Materials

PbI_2 (99.999%) was purchased from TCI. Anilinium iodide, TiO_2 paste (30 NR-D) and MAI were purchased from Greatcell Solar. A solution of titanium diisopropoxide bis(acac) (75% in 2-propanol), 4-*tert*-butylpyridine, bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide, ethanol, acetonitrile, chlorobenzene, dimethyl sulfoxide (DMSO) and dimethylformamide (DMF) were purchased from Sigma-Aldrich. All reagents were used without further purification.

Film/device characterization

The XRD patterns of the prepared films were recorded using an X-ray diffractometer (D8 Advance, Bruker AXS) ($\text{Cu K}\alpha$, wavelength $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$) within the range of $3\text{--}40^{\circ}$, with a step size of 0.04° and a counting time of 3 s per step. Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained using a Jeol JEM-3100F field emission gun scanning electron microscope with an energy range of 15 kV. The surface coating percentage was calculated on the basis of the shade threshold method using ImageJ software. Absorption spectra were recorded with a Varian Cary 300 BIO UV-Vis spectrophotometer. Photovoltaic devices were characterized using a Sun 2000 solar simulator (Abet Technologies). The light intensity was adjusted to 100 mW cm^{-2} using a calibrated Si solar cell. Anilinium cells prepared at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a 3D perovskite cell as a reference cell were characterized by impedance spectroscopy (IS). The measurements were carried out under one-sun irradiation (AM 1.5 conditions) and different bias potentials that ranged from zero to open-circuit voltage at frequencies of between 1 MHz and 0.1 Hz with an AC signal of 20 mV. Devices were characterized using two masks to define active area of 0.101 and 0.12 cm^2 , respectively, and the respective values were appropriately normalized to the area.

Film fabrication for optical characterization (TAS)

Films were prepared on glass that had previously been treated in a UVO chamber (15 min). After that, the glass was heated to 130 °C for 30 min and moved directly to a spin-coater for deposition of the perovskite after heating, with no cooling period during the transfer from the hotplate to the spin-coater. The corresponding solutions of $\text{Any}_2\text{MA}_n\text{-1Pb}_n\text{I}_{3n+1}$, with $n = 3$ or 5 , were heated to 70 °C. The perovskite layers were deposited by spin-coating of the precursor's solution (50 μL) at 5000 rpm with an acceleration of 5000 rpm s^{-1} for 40 s. Then, they were annealed at 100 °C for 10 min. The perovskite precursor solutions were prepared by the addition of the necessary amounts of the respective reagents to obtain a 0.225 M solution with respect to PbI_2 in 1 mL of DMF and 0.095 mL of DMSO. Promptly, a layer of PMMA, (solution prepared from 1.8 mg/1 mL chlorobenzene. The amount of solution is 50 μL) was deposited at 2000 rpm with an acceleration of 2000 rpm s^{-1} for 45 s.

Femtosecond transient absorption measurements

The setup used for femtosecond TA experiments mainly comprised a 30 fs oscillator (CDP systems) and a regenerative amplifier (Legend-USP, Coherent) and an optical parametric amplifier (OPA, CDP System). This laser system generated pumping (70 fs, 1–7 mW, 400, 500, 600 and 700 nm, 1 kHz) and probing (50 fs, 1 W, 800 nm, 1 kHz) laser beams, which were used to generate probing white light. The pump fluence of absorbed photons ranged from 8.2×10^{12} to 9.0×10^{12} ph per cm^2 (intensity of ~90–100 μW). All the presented spectra are chirp-corrected. The measured instrument response function (IRF) of the system was ~ 70 fs. All the experiments were performed at 293 K.

Photoluminescence (PL) and time-resolved PL (TRPL) as a function of temperature

Borosilicate glass was exposed to UV- O_3 for 10 min. A compact layer of TiO_2 was deposited on the substrates by spray pyrolysis of a solution of titanium diisopropoxide bis(acac) (75% in 2-propanol, Sigma-Aldrich) diluted with absolute ethanol in a ratio of 1:9 (v/v), respectively. 2D/3D perovskite films were deposited in a similar way to that described in a previous paragraph. Subsequently, the samples were placed in the cold finger of a commercial closed-cycle cryostat (ARS DE-202) that allows temperature variation in the range of 20–300 K. The excitation laser used for time-integrated PL and

TRPL measurements was a 200 fs pulsed Ti:sapphire laser (Coherent Mira 900D with a repetition rate of 76 MHz) tuned to 808 nm and doubled to 404 nm with a BBO crystal. The backscattered PL signal was dispersed by a double-grating spectrograph/spectrometer with a focal length of 0.3 m and detected by an Andor Newton 970 EMCCD camera (for time-integrated PL spectra) placed at the exit of the second spectrometer and a Micro Photon Device (MPD) single-photon avalanche diode (SPAD) photodetector connected at the exit of the first monochromator. This SPAD was attached to a time-correlated single-photon-counting electronic card (TCC900, Edinburgh Instruments) for TRPL measurements.

Investigation of morphology and conductivity using atomic force microscopy

The morphology of the films was investigated using an AFM microscope (Concept Scientific Instrument) in resonant mode. The surface potential of the perovskite films was measured using KPFM mode with an applied electrostatic bias of 1V in single-pass mode. Current maps of the films were recorded in cAFM mode using a diamond-coated tip with an applied bias of 4V in an N₂ flow. In absence of N₂, results are often not reproducible.

Device fabrication method

Fluorine-doped tin oxide (FTO) substrates were partially treated with Zn and 2M HCl and further cleaned with soap (Hellmanex) and deionized water, followed by sonication in (a) ethanol and (b) i-PrOH for 15 min at each step, and then dried with compressed air. Then, the resulting substrates were exposed to UV-O₃ for 10 min. A compact layer of TiO₂ was deposited on the substrates by spray pyrolysis of a solution of titanium diisopropoxide bis(acac) (75% in 2-propanol, Sigma-Aldrich) diluted with absolute ethanol in a ratio of 1:9 (v/v) respectively. A mesoporous TiO₂ layer was deposited by spin-coating with a suspension prepared from Dyesol 30NRD paste, which was diluted with absolute ethanol. After being dried at 100 °C for 10 min, the substrates were gradually heated to 500 °C and cooled to room temperature. The perovskite absorber layers were deposited by spin-coating with a 0.225 M precursor solution at 5000 rpm for 20 s. The perovskite precursor solutions were prepared by the addition of 0.1136 g of PbI₂, 0.0218 g of anilinium iodide and 0.0313 g of methylammonium iodide (MAI) in a mixture of 1 mL of DMF and 0.095 mL of DMSO. We used a modified version of a successful hot-casting process. The perovskite precursor solutions were heated to 70 °C

during all the processes. On the other hand, the substrates with a compact/mesoporous layer of TiO₂ were heated to 110 °C, 130 °C, 150 °C, 170 °C and 190 °C for 10 min before the deposition of the respective perovskite layer was started. Once the perovskite was deposited by spin-coating (50 μL; 5000 rpm; acceleration of 5000 rpm s⁻¹; 20 s), the respective substrates were heated for a further 10 min to 100 °C. The substrates displayed layers with colors ranging from greenish-brown to dark brown, depending on its fabrication temperature. After the substrates were cooled to room temperature, the hole-transporting layer (HTL) was deposited by spin-coating at 4000 rpm for 30 s. The HTM was prepared by dissolving 72.3 mg of 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphenyl)amino)-9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD), 28.8 μL of 4-*tert*-butylpyridine, and 17.5 μL of a stock solution of 520 mg mL⁻¹ lithium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide in acetonitrile in 1 mL of chlorobenzene. Finally, 60 nm of gold was thermally evaporated in a vacuum chamber on top of the device to form the electrode contacts. The complete device fabrication was carried out outside a globe box.

Results and discussion

As a first step, we focused on the fabrication of thin films of the formula Any₂MA_{*n*}-₁Pb_{*n*}I_{3*n*+1}, hereafter AnyPb_{*n*}, where *n* = 3 and 5, and their morphological characterization by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Although the film where *n* = 1 exactly represents the 2D material, its low absorption across the visible range restricts its application as a sensitizer in useful photovoltaic devices. The XRD pattern and SEM images of thin films prepared by the hot-casting method⁽¹¹⁾ are shown in Fig. 1 (for Methods see ESI†). The XRD patterns of both materials display peaks at 14.2° and 28.5°. These peaks have been associated with preferential horizontal (111) and vertical (202) growth in 2D perovskites.^(12,21) Additional peaks located at 20.1° and 31.9° increase in intensity with the value of *n*, and these have been associated with (112) and (312) planes, respectively, in a 3D perovskite.⁽²²⁾ Morphological characterization by SEM demonstrates that the nucleation points are composed of leaf-type grains with an impressive size of greater than 1 μm. It is evident that the particle size increases with the value of *n*, together with the surface coating percentage. The values that were determined are approximately 47% and 67%, for *n* = 3 and 5, respectively (Fig. S2, ESI†).

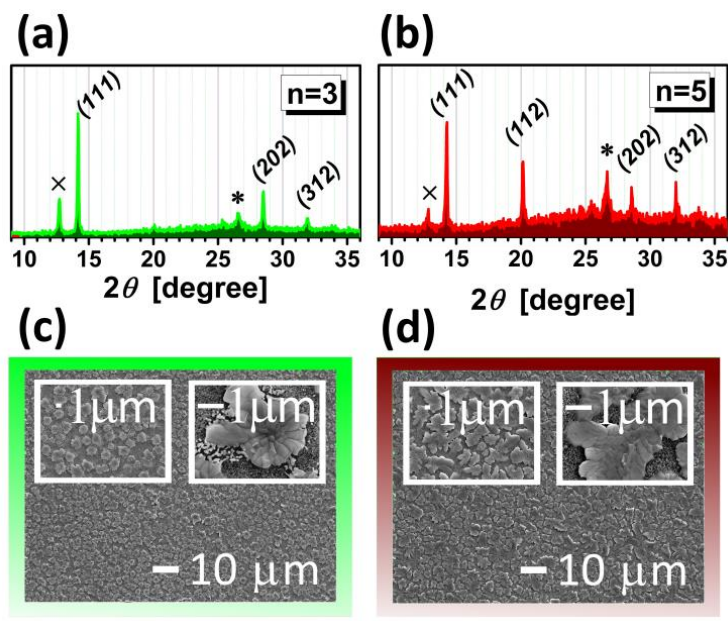


Fig. 1 Crystallographic and morphological characterization by XRD and SEM. (a and c) $\text{Any}_2\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$, (b and d) $\text{Any}_2\text{MA}_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$. *FTO; $\times\text{PbI}_2$.

Regarding the optical properties, the absorption spectra of 2D PVK films ($n = 1-5$) chemically formed just by aliphatic chains,^(12,14) and even by phenylethylammonium,^(9,18) (see Fig. S1, ESI[†]) are characterized by an easily recognized exciton transition at the edge of the absorption band, exhibiting a red-shift progression on going from lower to higher n .^(9,12,18,23) Such intense excitonic absorption, with huge oscillator strength, was related to an intense Coulomb interaction between the charge carriers and, therefore, it is expected a very large exciton binding energy, affecting negatively the photovoltaic performance.⁽²⁴⁾ Unlike previous reports, the absorption spectra of our materials exhibited a direct red shift to 760 nm for the films with both $n = 3$ and $n = 5$, and no traces of QW-like optical transitions were observed. On the other hand, the photoluminescence (PL) spectra recorded for the films with $n = 3$ and $n = 5$ at room temperature are practically identical (Fig. 2a and b). The main PL peak detected at ≈ 770 nm is close to reported values for 3D PVKs. In addition, both films exhibited very similar temperature-dependent PL behavior (Fig. S3, ESI[†]).

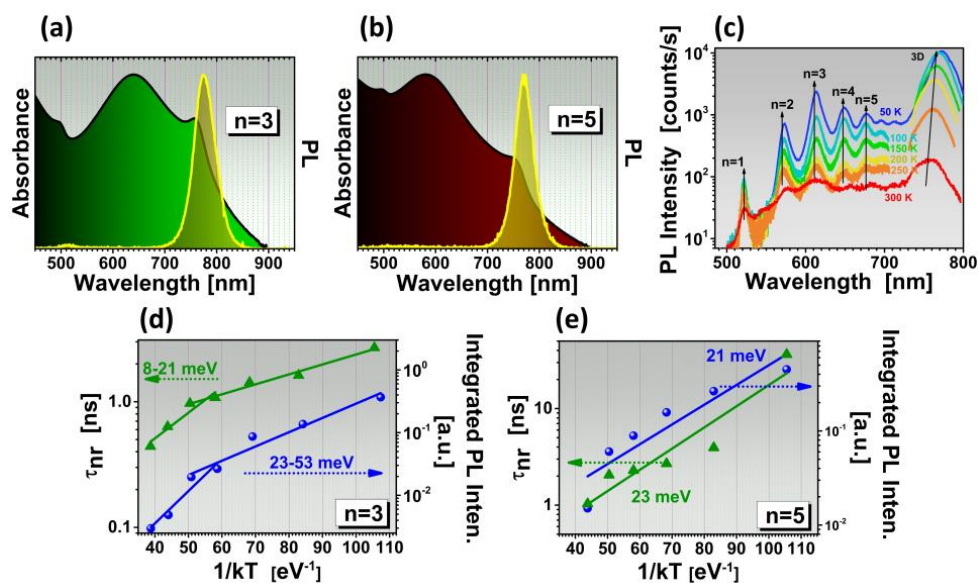


Fig. 2 Optical characterization. (a and b) Steady-state absorption and PL of 2D/3D perovskites based on $\text{Any}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 3$ and 5). PL spectra were acquired under continuous-wave excitation at 405 nm. (c) PL spectra recorded at different temperatures (under pulsed excitation at 405 nm) for a film prepared with a nominal value of $n = 2$. Contributions of quantum wells (QWs) from $n = 1$ to $n = 7$ (the five most important are labeled) and a 3D-like band are observed. The arrows indicate that the QW-like PL components did not change significantly (only in intensity) with temperature below 250 K in comparison with the 3D-like PL band, which displayed a blue shift. (d and e) Arrhenius plots of the integrated PL intensity and non-radiative time (the radiative and non-radiative times were calculated by assuming a quantum yield of unity at around 110 K, where PL quenching begins, and the decay time was extracted from a fit of the TRPL curves) as a function of $1/kT$. The continuous lines correspond to exponential fits of these experimental data, of which the slopes represent the activation energy of the PL quenching.

The temperature-dependent PL spectra of a film with a film nominal value of $n = 2$ exhibit emission peaks that can be assigned to excitonic transitions for layers from $n = 1$ to $n = 7$ (of which the most intense is that related to $n = 3$), in addition to a band for $n = \infty$ at 760 nm at room temperature, which demonstrate the 2D/3D nature of this sample (Fig. 2c). The quenching of the PL intensity with an increase in temperature can be accounted for an activation energy of 23–53 and 21 meV for the samples with $n = 3$ and $n = 5$, respectively (Fig. 2d and e). The temperature dependence of the non-radiative recombination time is also consistent with the quenching of the PL intensity. TRPL spectra at the different temperatures exhibit an exponential dependence from which the decay time can be deduced (see Fig. S3, ESI†). The non-radiative recombination time can be estimated from those measured decay times and the PL intensities at different temperatures by assuming a quantum yield of unity below 110 K and is characterized by an activation energy of 8–21 and 23 meV for the samples with $n = 3$ and $n = 5$,

respectively (Fig. 2d and e). These activation energies, which were responsible for the non-radiative recombination mechanism in our samples could be ascribed to the exciton dissociation process, as referred to for PVKs in literature.^(25,26)

In order to obtain information about the dynamics of excited charge carriers and thus the influence of free π -electrons in the anilinium ion on the charge carrier recombination and transfer properties of our samples, we carried out femtosecond (fs) time-resolved transient absorption (TA) studies of the films. The TA UV-Vis spectra of $\text{Any}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ films ($n = 3$, $n = 5$ and 3D) recorded at a pump–probe delay of 0.5 ps are presented in Fig. 3a. The TA spectra of the films with $n = 3$ and $n = 5$ exhibit a weak excitonic signature in the region of 505 nm, which can be attributed to excitonic states related to $n = 1$ (Fig. 2c). When the pump–probe delay was increased to 2 ps, strong positive (PIA3, 735 nm) and negative (PB2, 770 nm) bands were detected for the samples with both $n = 3$ and $n = 5$. The positive band can be ascribed to a signal due to absorption by free charge carriers,^(27,28) whereas a negative NIR band has recently been observed in the TA spectra of 2D/3D perovskite samples with $n \geq 3$ and was related to the photobleaching of low-energy states (states related to layers with high n value).^(26,29,30) A comparison of the optical properties of 2D/3D and 3D PVKs demonstrates significant differences. The transient spectrum of a 3D PVK at a pump–probe delay of 0.5 ps consists of two bleaching bands at 480 nm (PB1) and 760 nm (PB2), and a less intense broad photoinduced absorption (PIA) band (600–750 nm). These bands are absent in the spectra of the new samples, which indicates that the materials are composed of a 2D/3D PVK. The difference in IR TA behaviour between 2D/3D and 3D perovskites can be interpreted on the basis of different mechanisms of charge carrier generation and transfer.

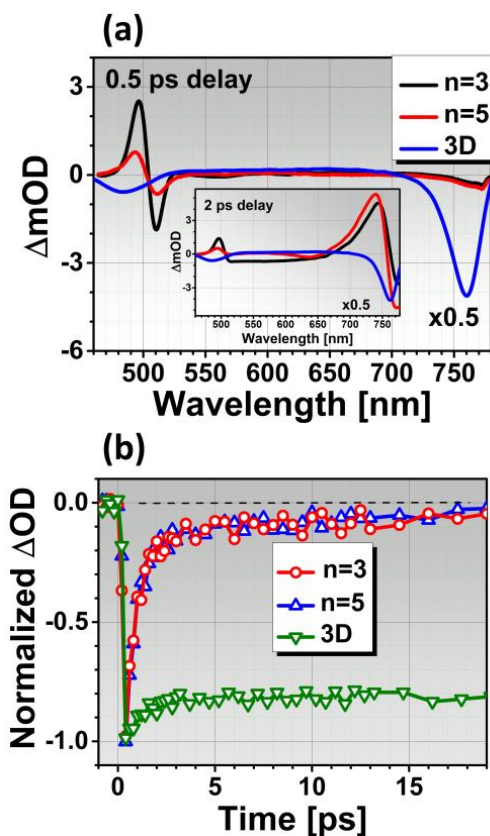


Fig. 3 (a) UV-Vis transient absorption spectra of 2D/3D PVK films ($n = 3$, $n = 5$ and 3D) at a pump–probe delay of 0.5 ps. The inset shows the transient spectra at a pump–probe delay of 2 ps. For clarity, the intensity of the spectrum of the 3D perovskite film (3D) is multiplied by a factor of 0.5. (b) Transient absorption decays of 2D/3D perovskite upon excitation at 400 nm and observed at 485 nm (3D film) and 510 nm ($n = 3$ and $n = 5$). The TA signals were recorded upon excitation at 400 nm using a fluence of absorbed photons of 8.2×10^{12} ph per cm^2 (3D film) and 9.0×10^{12} ph per cm^2 (2D/3D films). The solid lines in (b) are extracted from the best biexponential fits. The films that were studied were fabricated at 130 °C.

Whereas in the MAPbI_3 3D perovskite charges are free after excitation and relax within < 1 ps, in a 2D/3D perovskite charges are primary generated in the form of excitons owing to the intrinsically higher exciton binding energy.^(31,32) For samples with $n \geq 3$, it is expected that these excitons will dissociate and undergo transitions of energetically lower states,^(26,29) which is in agreement with the present temperature-dependent measurements, (Fig. 2d and e). Fig. 3b shows normalized representative fs transients absorption decay for the samples with $n = 3$, 5 and the 3D perovskite gated at 510 nm and 485 nm, respectively. These decays were well fitted using a biexponential function (Table S1, ESI†), which has been successfully applied to analogous systems.^(26,29,30,33) The dynamics of all the samples exhibited a fast initial decay followed by a slower decrease of the residual signal intensity. For the transient decay of all the 2D/3D samples we

calculated similar time constants of ~ 0.5 and 18 ps, although their components differ in amplitudes, which indicates a difference in the influence of the most probable mechanisms of faster/slower exciton deactivation between the samples.⁽²⁶⁾ The signals of the samples with $n = 3$ and $n = 5$ exhibit no offset and a large amplitude of the faster decay component (87% and 89%, respectively), and making almost 90% of the TA signal lost within 1 ps. Thus, excitons are extremely effectively deactivated within these samples. In addition, the dynamics of the TA gated at 735 and 770 nm exhibits longer time constants of ~ 0.5 and 40 ps and very slow decays (regarded here only as offsets). The values of the increasing amplitudes are comparable to those determined in the region of 500 nm for both samples ($A_1 = 88\%$ and $A_2 = 12\%$, respectively, see Table S2 and Fig. S4a, b, ESI†). The difference between the second time constants observed in both spectral regions (18 vs. 40 ps) can be interpreted in terms of the occurrence of trapping/release or other processes that could extend the transport time of charges originating from more stable excitons. However, more in-depth studies in addition to this work are needed to elucidate this point. The similarity between the decay of excitons in the region of 500 nm and the increase in the TA NIR signal strongly supports the expected mechanism of exciton deactivation in our samples, which is based on exciton dissociation followed by the transition of the free charges to lower-energy states.⁽²⁶⁾

For further clarification of the charge carrier processes in our samples, TA measurements of the 2D/3D PVK sample with $n = 5$ upon excitation at 500, 600 and 700 nm were performed and compared with those carried out using excitation at 400 nm (Fig. S4c–e, ESI†). The TA spectra at a pump–probe delay of 2 ps have comparable shapes (minimal signals in the visible spectra interval and strong signals in the red and IR regions), which suggests that independently of the excess energy the photoexcited charges underwent transitions to states at 770 nm (Fig. S4c, ESI†). These results suggest that the excited charges underwent transition to common low-energy states, as we observed previously.⁽¹⁹⁾ The dynamics of TA observed at 770 nm using all the excitation wavelengths are presented in Fig. S4d and e (ESI†). As it can be seen, the initial increases in dynamics, which are related to charge transport from higher-energy states, are similar for excitation at 400 and 500 nm ($\tau = 0.5$ ps), and these became faster upon a further increase in the excitation wavelength ($\tau = 0.3$ ps and 0.2 ps for 600 and 700 nm, respectively). Moreover, only the dynamics of TA observed using pump

wavelength of 400 and 500 nm exhibited secondary component (\sim tens of ps). The subsequent slow decay does not depend much on the excitation wavelength, and excitation at 400 and 500 nm can create excitons in these layers. Excitation of thicker layers resulted in fast dissociation of the initial excitons and their transition to energetically lower states. An increase in the excitation wavelength from 600 to 700 nm reduced the time constants because the positions of the excited and final states in the transition were closer. The absence of signals at 505 nm when excitation at 600 and 700 nm was used also proved that differences existed between low-energy states in the 2D/3D and bulk 3D PVKs, because the signal at 480 nm (PB1) observed for the 3D PVK could be generated by excitation at 600 nm.⁽³⁴⁾

In summary, the ultrafast dynamics of the excited 2D/3D samples of $\text{Any}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ suggest the extensive deactivation of excitons in the samples with $n \geq 3$. This statement is supported by (i) the absence of exciton states related to $n > 1$, (ii) the very low concentration of excitons after 1 ps in the samples with $n \geq 3$ (spectral region \sim 500 nm), and (iii) strong TA signal due to PIA and the negative band in the NIR region. The similarity in the dynamics of the TA decays in both multilayered samples and, in particular, the comparable values of the TA signals at 735 nm suggest that excitons in the sample with $n = 3$ were able to dissociate with an efficiency similar to that in the sample with $n = 5$. This direct comparison is possible because the samples were excited using the same fluence of absorbed photons. In addition to that, the amplitude (\sim 12%) of the second increase in TA was lower and the decay was faster than those reported for non-conjugated 2D/3D perovskite samples (\sim a few tens of percentages and from tens to hundreds of ps).^(26,29,30,33) This difference can also be interpreted in terms of higher efficiency of exciton dissociation and charge transfer from the initial excitonic states to low-energy states, which is related to the thicker perovskite layers (high n values) in the $\text{Any}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ samples in contrast to other 2D/3D perovskite films.

In the next section, we focus on the characterization of solar cell devices based on the AnyPb_5 2D/3D PVK and their fabrication by a modified hot-casting method.^(11,19) The choice of $n = 5$ as sensitizer was made not only on the basis that the photovoltaic performance of solar cells based on 2D/3D perovskites increases with the value of n ⁽¹⁸⁾ but also considering that the long term stability of the devices decreases with n , as a

consequence of the decrease of concentration of hydrophobic cations. Considering the deficient coating by our 2D/3D PVK material, previously discussed, and with the aim of improves it, we fabricated thin films through a scanning of temperatures from 110 to 190 °C.⁽³⁵⁾

The structural properties of 2D/3D perovskite layers formed at different substrate temperatures were analyzed by XRD. The XRD patterns are shown in Fig. S5a (ESI†). The values that were obtained perfectly matches those described in the previous section for the sample with $n = 5$. In addition, the reflection peak observed at 6.9° confirms the 2D/3D nature of this material.⁽¹⁷⁾ However, a greater degree of crystallinity of the material was observed when the preheating temperature of the substrates was increased, which is supported by the trend in the full width at half maximum (FWHM). The FWHM of the (111) reflection at 14.2° , was reduced from 0.232° for perovskite films processed at 100 °C to 0.099° for films treated at 170 °C (Fig. S5b, ESI†). However, when the temperature reached at least 170 °C it was possible to see diffraction peaks at 12.72° , which could be associated with traces of PbI_2 .

The morphology and electrical characteristics of AnyPb_5 films ($T = 110, 150$ and 190 °C) were investigated by measuring the topography and also the local current by atomic force microscopy (AFM). Fig. 4a, c and e show the topographical AFM maps of the samples processed at 110, 150 and 190 °C, which covers the whole temperature range chosen in this work.

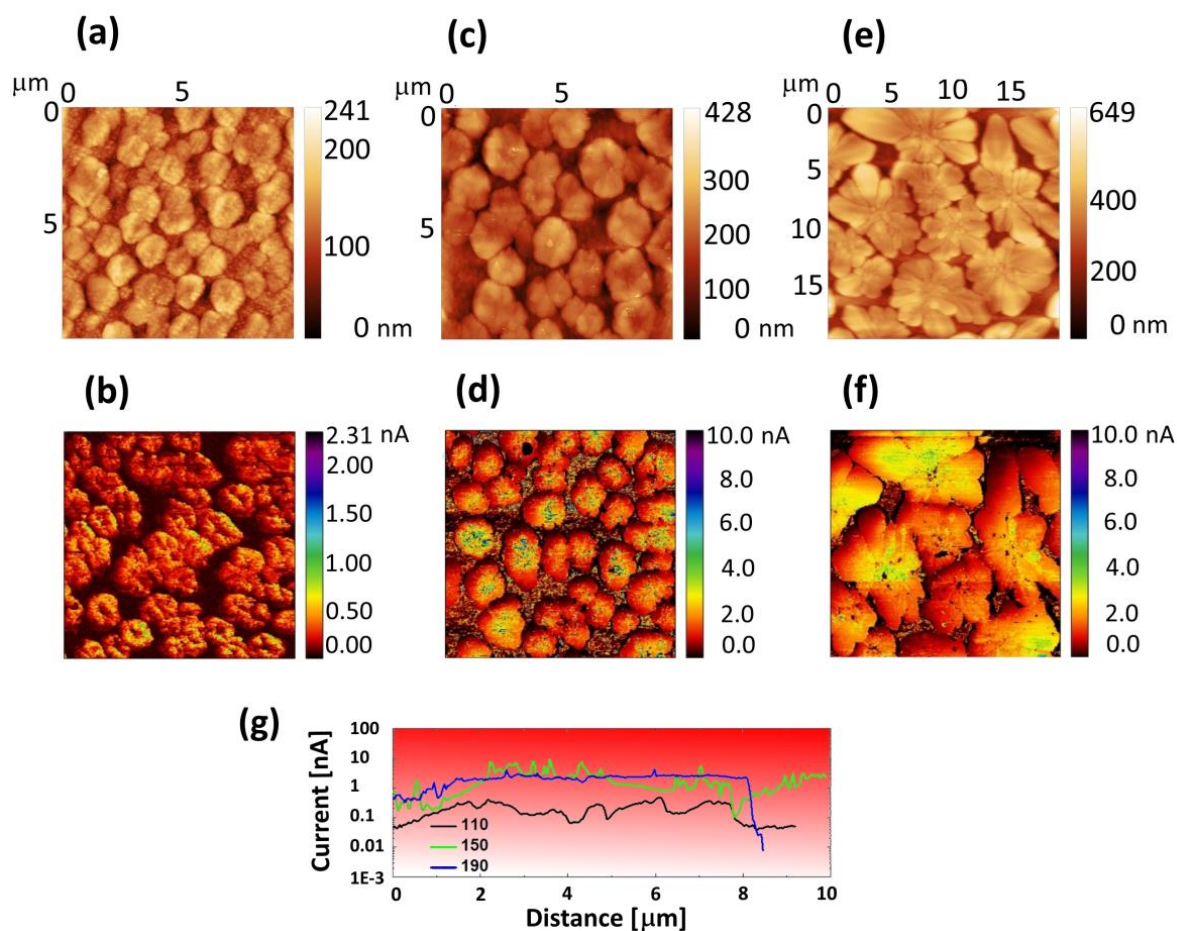


Fig. 4 Atomic force microscopy (AFM) and conducting AFM (c-AFM) maps of the 2D/3D perovskite AnyPb₅ synthesized at different processing temperatures of 110 °C (a and b), 150 °C (c and d), and 190 °C (e and f). The AFM images show an area of 20 μm × 20 μm. The c-AFM images were taken at an applied bias of 4V and show the absolute values of the local current. (g) Local current measured on the three different perovskite samples.

Both AFM and SEM images suggest that the vertical growth of perovskite grains occurred through nucleation points along the surface of mesoporous TiO₂, which unfortunately was not completely covered. The 2D/3D perovskite grown on top of mesoporous TiO₂ exhibited a leaf-like shape, of which the size increased as the temperature rises, which explains the higher degree of crystallinity observed from the reduction in the XRD FWHM. The grain size that was determined ranged from 1.51 ± 0.04 to 2.26 ± 0.10 and 7.1 ± 0.4 μm for the films prepared at 110, 150 and 190 °C, respectively (Fig. S6, ESI†). At higher temperatures the surface coverage improved owing to the larger grain size, which also influenced the surface roughness. The calculated root mean square (rms) roughness over a number of grains was 11.2 ± 1.0 , 13.6 ± 3.3 , and 17.4 ± 3.0 nm for the films prepared at 110, 150, and 190 °C, respectively, whereas the surface coating percentage was determined to be $\approx 57\%$ for the

film prepared at 110 °C, $\approx 67\%$ for the film prepared at 150 °C and $\approx 79\%$ for the film prepared at 190 °C (Fig. S7, ESI†).

Considering that in 2D/3D perovskites the transport properties are severely limited in comparison with 3D counterparts owing to the presence of a bulky organic cation, we recorded local current maps *via* conducting AFM under N₂ flow at an applied bias of 4 V (Fig. 4b, d and f). Interestingly, we observed an increase of nearly an order of magnitude in the local current in perovskite films treated at a higher temperature; see Fig. 4g. Systematically, in all the samples we observed a lower current at grain boundaries (dark regions), which suggests that grain boundaries limited the performance and increased the trap density in the films. We also observed a minor variation in the local current within a single leaf structure (Fig. S8, ESI†), which suggests a highly polycrystalline surface that was probably due to mixed phases with different values of n and/or crystal orientations. This was further confirmed by surface potential maps recorded *via* Kelvin probe force microscopy (KPFM) (Fig. S8, ESI†), which demonstrated a small variation in the surface potential of up to 300 mV within an individual grain. We observed a jump in the surface potential at grain boundaries, which changed by up to 1 V in film regions with no perovskite (or on the TiO₂ surface).

Absorbance measurements were carried out to determine potential variations in optical properties as a consequence of the different fabrication temperature. Fig. 5 shows the absorption spectra of the fabricated AnyPb₅ films. All the films exhibited identical spectral features, with a continuous increase in absorption in the IR region with a decrease in wavelength (maximum at 750 nm) and a shoulder at around 505 nm. The appearance of the excitonic peak may have been due to trace amounts of the phase with $n = 1$, which it is possible to detect as a consequence of the great stability that the excitons exhibit even at room temperature.⁽⁸⁾ The position of the absorption maximum in the IR region is in accordance with the TAS measurements (negative bleaching Fig. 3b) and is probably related to the presence of LES states.⁽²³⁾ In addition, the pronounced Urbach tail observed at 800–900 nm may be related to other low-energy localized states caused by structural inhomogeneities in the samples. Interestingly, even though the spectral profiles have identical features, it is possible to see a systematic increase in the absorption properties as the fabrication temperature increased. In addition, Fig. 5 shows that the films become darker as the temperature increased. Considering that the spectral profiles of all the samples display the same optical properties, the increase in the

absorption can be related to both better surface coverage and a thicker film, as was observed previously by AFM and SEM.

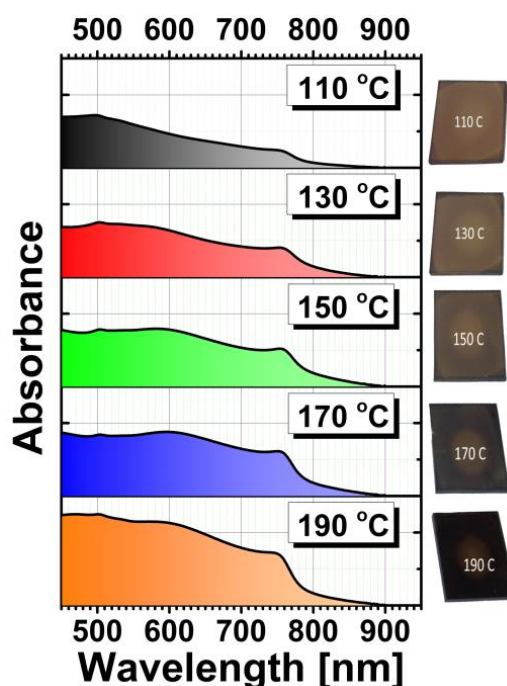


Fig. 5 Absorption spectra of films of the 2D/3D perovskite AnyPb₅ prepared at different temperatures.

After the fundamental characterization of the perovskite material, the photovoltaic performance of PSCs fabricated using different preheating temperatures of the substrate was analyzed.^(11,35) The fabrication of our second generation of devices was carried out, whereby an n–i–p architecture was created comprising FTO, compact and mesoporous layers of TiO₂, a 2D/3D perovskite with $n = 5$, spiro-OMeTAD as hole-transporting layer and gold. Fig. 6 shows the current–potential (J – V) curves and the photovoltaic parameters for champion devices fabricated at each of the temperatures that were employed. Regarding the effect of the manufacturing temperature, the J – V curves for the champion devices show a systematic increase in the PCE with an increase in temperature from 110 to 190 °C. The PCE values that were achieved were 5.96% for the device prepared at 110 °C and 7.63% for the device fabricated at 190 °C. The principal factor that contributed to the improvement in PCE with the increase in the crystallization temperature was the photocurrent J_{sc} , which rises from 10.39 mA cm⁻² for $T = 110$ °C to 13.79 mA cm⁻² for $T = 190$ °C. Higher values of the photocurrent density have been reported for 2D/3D perovskites with relatively low value of n ;^(11,36) however, the value reported here is one of the highest achieved using a layered

perovskite with a low n value. For comparison, when butylammonium iodide (BAI, pure phase, $n = 5$) was used instead of anilinium iodide, the maximum value of J_{sc} that was achieved was 11.67 mA cm^{-2} . With respect to another feature that characterizes photovoltaic performance, the fill factor had values of $\sim 70\%$, which tended to decrease as the temperature increased; while the V_{oc} values remained between 805 and 822 mV. The low V_{oc} values observed in our results with respect to previously reported values for 3D perovskites were probably due to the higher recombination rate, as was studied by impedance spectroscopy⁽³⁷⁻³⁹⁾ (see Fig. S9, ESI†); however, a complete study will be reported separately.

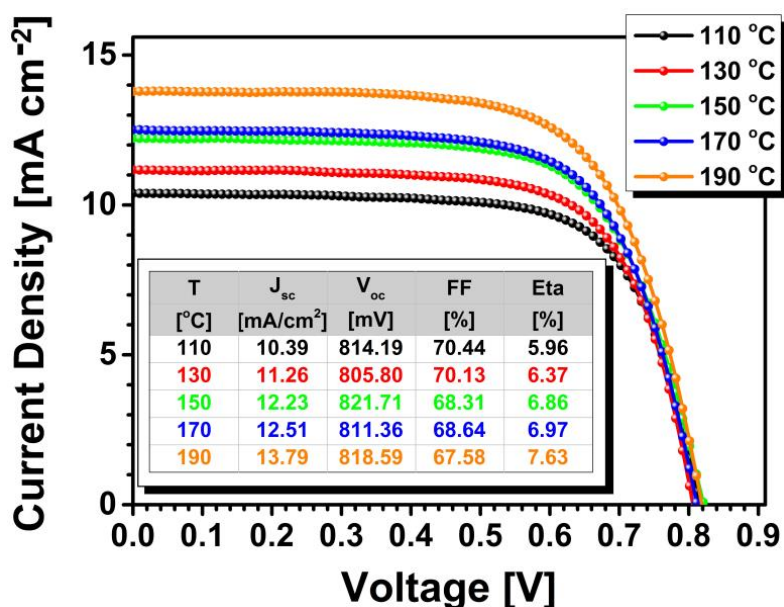


Fig. 6 J - V curves for champion devices based on the 2D/3D perovskite AnyPb₅ fabricated at each temperature that was employed. The table shows the values of the photovoltaic parameters for the champion devices.

In brief, the 2D/3D samples exhibited a lower recombination resistance (higher recombination rate) than standard 3D perovskites at a high applied bias, for which the recombination current is important; see Fig. S9a (ESI†). Different recombination pathways are possible. Among these, the incomplete surface coverage of the mesoporous TiO₂ layer by the perovskite film unfavorably affected the cell performance.⁽⁴⁰⁾ This point indicates that there is more room for the improvement of anilinium-based 2D/3D perovskites *via* the control of crystal nucleation/growth processes. It is also interesting to point out that low-frequency capacitance, which is

associated with charge accumulation driven by ion diffusion,^(38,41) was significantly lower than in the 3D samples (see Fig. S9b, ESI†), which indicated that ion diffusion in the 2D/3D materials was less extensive.

Interestingly, the average values determined for devices fabricated at different temperatures did not follow the same trend as those for the champion cells; see Table S3 and Fig. S10 (ESI†). Regarding the average PCE values, an improvement was evident with an increase in the temperature; however, when the processing temperature was increased to at least 170 °C, the dispersion of the results that were obtained increased, which caused the average PCE to gradually decrease. We suggest that the variability that was observed in the results was directly related to the experimental conditions. The preheated substrates were quickly transferred from the hotplate to the spin-coater, and immediately the perovskite precursor solution was added and the spin-coating process started. When samples are in a low temperature range, *e.g.*, 110 to 150 °C, changes in temperature are less abrupt and the results can be more reproducible in comparison with a higher temperature range.

Even though the introduction of a bulky cation with a high value of ϵ suggests a stronger interaction with water than that of cations with low value of ϵ (and therefore low moisture stability), we carried out a stability test under ambient conditions on the fabricated devices. Their stability was compared with that of solar cells based on a pure 3D PVK (Fig. S11, ESI†). The devices were kept at an ambient humidity of greater than 40% for a period of 288 h. Interestingly, the devices prepared between 110 and 150 °C exhibited higher long-term stability than devices based on a 3D perovskite stored in similar conditions. On the other hand, the results showed that the devices fabricated at the highest temperatures (170 and 190 °C) exhibited lower long-term stability than those based on 3D perovskites. Very recently, we have shown that the presence of a slight amount of moisture during the perovskite deposition processes is positive from the point of view of stability.⁽⁴²⁾ Hence, the high temperatures utilized in the high-temperature regime would inhibit the presence of this slight amount of humidity, which would prevent its beneficial role.

In conclusion, we demonstrate that the use of a conjugated anilinium cation, with a cloud of free and polarizable π -electrons, in the preparation of a 2D/3D PVK leads to the production of a material with improved optical and electrical properties. The

determining factor is the tuning of the dielectric contrast between the inorganic and organic layers, which has a direct influence on the decrease in the exciton binding energy. Using steady-state and femtosecond time-resolved absorption experiments, we have proved the high efficiency of the dissociation of initially generated excitons, even in samples with a low n (about 3), and thus the high potential of these structures in photovoltaics. The use of a range of temperatures of fabrication relationship between the temperature and the size/crystallinity of the material. Hence, a gradual increase in the size of crystallites was observed on moving from a low to a high fabrication temperatures. When the crystallinity of the material was improved *via* the temperature and greater coverage of the film was achieved, the PCE increased. Importantly, the recorded higher J_{sc} value in comparison with the reported ones is strongly indicative of both (1) a lower exciton binding energy achieved by tuning the dielectric contrast between wells and barriers and (2) an improvement in the electron transport properties of the material. Surprisingly, although the intrinsic nature of employed cation suggests a significant interaction with water, devices fabricated with a 2D/3D perovskite displayed higher stability (nearly 70%) after 288 h than those based on a 3D one (less than 40%) after the same period and under the same environmental conditions. Further improvements in the performance of anilinium-based 2D/3D perovskites can be anticipated if greater control of nucleation and crystal growth is achieved, which is work that is currently in progress.

Conflict of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgments

This work was supported by the University Jaume I (project SOLENPE UJI-B2016-05), the Ministerio de Economía y Competitividad of the Spanish Government (MAT2016-76892-C3-1-R, MAT2014-57646-P, MAT2017-86532-R and TEC2017-86102-02-1-R) and the European Research Council (ERC) *via* Consolidator Grant (724424-No-LIMIT). J.R.R. thanks CONACyT-México for the postdoctoral fellowship. B.C.H is grateful for the support of the National Council of Technological and Scientific Development (CNPq), Brazil, through the Science without Borders program. A.F. acknowledges Alexander von Humboldt Foundation for the postdoctoral fellowship.

ESI available

Chemical representation of structure of cations used in the fabrication of 2D materials, SEM images of surface coatings for n=3 and 5 as well as n=5 (at several temperatures). Details of PL, TRPL and TAS for n=3 and 5 and 3D films. XRD patterns and FWHM determination for n=5 at several temperatures. AFM details. Impedance spectroscopy. Statistical distribution of photovoltaic parameters at different temperatures of fabrication. Stability response to environmental conditions

References

1. Adinolfi V, Peng W, Walters G, Bakr OM, Sargent EH. The Electrical and Optical Properties of Organometal Halide Perovskites Relevant to Optoelectronic Performance. *Adv Mater.* 2018, 30(1), 1700764.
2. Seok SI, Grätzel M, Park N-G. Methodologies toward Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Small.* 2018:1704177.
3. Yang WS, Park B-W, Jung EH, Jeon NJ, Kim YC, Lee DU, et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. *Science.* 2017, 356(6345),1376-1379.
4. Bella F, Griffini G, Correa-Baena JP, Saracco G, Gratzel M, Hagfeldt A, et al. Improving efficiency and stability of perovskite solar cells with photocurable fluoropolymers. *Science.* 2016, 354(6309):203-206.
5. Bi D, Gao P, Scopelliti R, Oveisi E, Luo J, Gratzel M, et al. High-Performance Perovskite Solar Cells with Enhanced Environmental Stability Based on Amphiphile-Modified $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Adv Mater.* 2016, 28(15), 2910-2915.
6. Mitzi DB. *Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials.* NJ, USA: John Wiley & Sons; 1999.
7. Hong X, Ishihara T, Nurmikko AV. Dielectric confinement effect on excitons in PbI_4 -based layered semiconductors. *Physical Review B.* 1992, 45(12), 6961-6964.
8. Ishihara T, Takahashi J, Goto T. Exciton state in two-dimensional perovskite semiconductor $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$. *Solid State Communications.* 1989, 69(9), 933-936.
9. Smith IC, Hoke ET, Solis-Ibarra D, McGehee MD, Karunadasa HI. A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability. *Angewandte Chemie International Edition.* 2014, 53(42), 11232-11235.
10. Stoumpos CC, Cao DH, Clark DJ, Young J, Rondinelli JM, Jang JI, et al. Ruddlesden–Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors. *Chemistry of Materials.* 2016, 28(8), 2852-2867.
11. Tsai H, Nie W, Blancon J-C, Stoumpos CC, Asadpour R, Harutyunyan B, et al. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells. *Nature.* 2016, 536, 312.
12. Cao DH, Stoumpos CC, Farha OK, Hupp JT, Kanatzidis MG. 2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications. *Journal of the American Chemical Society.* 2015, 137(24):7843-7850.
13. Stoumpos CC, Soe CMM, Tsai H, Nie W, Blancon J-C, Cao DH, et al. High Members of the 2D Ruddlesden-Popper Halide Perovskites: Synthesis, Optical Properties, and Solar Cells of $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$. *Chem.* 2017, 2(3), 427-440.
14. Cheng P, Xu Z, Li J, Liu Y, Fan Y, Yu L, et al. Highly Efficient Ruddlesden–Popper Halide Perovskite $\text{PA}_2\text{MA}_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$ Solar Cells. *ACS Energy Letters.* 2018, 3(8):1975-1982.
15. Grancini G, Roldan-Carmona C, Zimmermann I, Mosconi E, Lee X, Martineau D, et al. One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering. *Nature communications.* 2017, 8, 15684.

16. Koh TM, Shanmugam V, Schlipf J, Oesinghaus L, Müller-Buschbaum P, Ramakrishnan N, et al. Nanostructuring Mixed-Dimensional Perovskites: A Route Toward Tunable, Efficient Photovoltaics. *Advanced Materials*. 2016, 28(19), 3653-3661.
17. Cohen B-E, Wierzbowska M, Etgar L. High Efficiency and High Open Circuit Voltage in Quasi 2D Perovskite Based Solar Cells. *Advanced Functional Materials*. 2017, 27(5), 1604733.
18. Quan LN, Yuan M, Comin R, Voznyy O, Beaugard EM, Hoogland S, et al. Ligand-Stabilized Reduced-Dimensionality Perovskites. *Journal of the American Chemical Society*. 2016, 138(8), 2649-2655.
19. Rodríguez-Romero J, Hames BC, Mora-Seró I, Barea EM. Conjugated Organic Cations to Improve the Optoelectronic Properties of 2D/3D Perovskites. *ACS Energy Letters*. 2017 2017, 2(9), 1969-1970.
20. Smith MD, Pedesseau L, Kepenekian M, Smith IC, Katan C, Even J, et al. Decreasing the electronic confinement in layered perovskites through intercalation. *Chemical science*. 2017, 8(3), 1960-1968.
21. Soe CMM, Nie W, Stoumpos CC, Tsai H, Blancon J-C, Liu F, et al. Understanding Film Formation Morphology and Orientation in High Member 2D Ruddlesden–Popper Perovskites for High-Efficiency Solar Cells. *Advanced Energy Materials*. 2018, 8(1), 1700979.
22. Lian J, Wang Q, Yuan Y, Shao Y, Huang J. Organic solvent vapor sensitive methylammonium lead trihalide film formation for efficient hybrid perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, 3(17), 9146-9151.
23. Blancon JC, Tsai H, Nie W, Stoumpos CC, Pedesseau L, Katan C, et al. Extremely efficient internal exciton dissociation through edge states in layered 2D perovskites. *Science*. 2017, 355(6331), 1288-1292.
24. Gauthron K, Lauret JS, Doyennette L, Lanty G, Al Choueiry A, Zhang SJ, et al. Optical spectroscopy of two-dimensional layered $(C_6H_5C_2H_4-NH_3)_2-PbI_4$ perovskite. *Opt Express*. 2010, 18(6), 5912-5919.
25. Wu K, Bera A, Ma C, Du Y, Yang Y, Li L, et al. Temperature-dependent excitonic photoluminescence of hybrid organometal halide perovskite films. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014, 16(41), 22476-22481.
26. Shang Q, Wang Y, Zhong Y, Mi Y, Qin L, Zhao Y, et al. Unveiling Structurally Engineered Carrier Dynamics in Hybrid Quasi-Two-Dimensional Perovskite Thin Films toward Controllable Emission. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2017, 8(18), 4431-4438.
27. Piatkowski P, Cohen B, Javier Ramos F, Di Nunzio M, Nazeeruddin MK, Grätzel M, et al. Direct monitoring of ultrafast electron and hole dynamics in perovskite solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015, 17(22), 14674-14684.
28. Xing G, Mathews N, Sun S, Lim SS, Lam YM, Grätzel M, et al. Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic $CH_3NH_3PbI_3$. *Science*. 2013, 342(6156), 344-347.
29. Liu J, Leng J, Wu K, Zhang J, Jin S. Observation of Internal Photoinduced Electron and Hole Separation in Hybrid Two-Dimensional Perovskite Films. *Journal of the American Chemical Society*. 2017, 139(4), 1432-1435.
30. Xing G, Wu B, Wu X, Li M, Du B, Wei Q, et al. Transcending the slow bimolecular recombination in lead-halide perovskites for electroluminescence. *Nature communications*. 2017, 8, 14558.
31. Gélvez-Rueda MC, Hutter EM, Cao DH, Renaud N, Stoumpos CC, Hupp JT, et al. Interconversion between Free Charges and Bound Excitons in 2D Hybrid Lead Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017, 121(47), 26566-26574.
32. Straus DB, Kagan CR. Electrons, Excitons, and Phonons in Two-Dimensional Hybrid Perovskites: Connecting Structural, Optical, and Electronic Properties. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2018, 9(6), 1434-1447.
33. Wang N, Cheng L, Ge R, Zhang S, Miao Y, Zou W, et al. Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells. *Nature Photonics*. 2016, 10, 699.

34. Galar P, Piatkowski P, Ngo TT, Gutiérrez M, Mora-Seró I, Douhal A. Perovskite-quantum dots interface: Deciphering its ultrafast charge carrier dynamics. *Nano Energy*. 2018, 49, 471-480.
35. Nie W, Tsai H, Asadpour R, Blancon J-C, Neukirch AJ, Gupta G, et al. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. *Science*. 2015, 347(6221), 522-525.
36. Zhang X, Wu G, Fu W, Qin M, Yang W, Yan J, et al. Orientation Regulation of Phenylethylammonium Cation Based 2D Perovskite Solar Cell with Efficiency Higher Than 11%. *Advanced Energy Materials*. 2018, 1702498.
37. Guerrero A, Garcia-Belmonte G, Mora-Sero I, Bisquert J, Kang YS, Jacobsson TJ, et al. Properties of Contact and Bulk Impedances in Hybrid Lead Halide Perovskite Solar Cells Including Inductive Loop Elements. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016, 120(15), 8023-8032.
38. Zarazua I, Han G, Boix PP, Mhaisalkar S, Fabregat-Santiago F, Mora-Seró I, et al. Surface Recombination and Collection Efficiency in Perovskite Solar Cells from Impedance Analysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2016, 7(24), 5105-5113.
39. Zarazúa I, Sidhik S, López-Luke T, Esparza D, De la Rosa E, Reyes-Gomez J, et al. Operating Mechanisms of Mesoscopic Perovskite Solar Cells through Impedance Spectroscopy and J-V Modeling. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2017, 8(24), 6073-6079.
40. Fakharuddin A, Schmidt-Mende L, Garcia-Belmonte G, Jose R, Mora-Sero I. Interfaces in Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*. 2017, 7(22), 1700623.
41. 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*. 2016, 7(3), 525-528.
42. Contreras-Bernal L, Aranda C, Valles-Pelarda M, Ngo TT, Ramos-Terrón S, Gallardo JJ, et al. Homeopathic Perovskite Solar Cells: Effect of Humidity during Fabrication on the Performance and Stability of the Device. *J Chem Phys C*. 2018, 122(10), 5341-5348.

Electronic Supplementary Information for

Tuning optical/electrical properties of 2D/3D perovskite by the inclusion of aromatic cation

Jesús Rodríguez-Romero,^[a] Bruno Clasen Hames,^[a] Pavel Galar,^[b] Azhar Fakharuddin,^[c] Isaac Suarez,^[d] Lukas Schmidt-Mende,^[c] Juan P. Martínez-Pastor,^[d] Abderrazzak Douhal,^[b] Iván Mora-Seró,^{[a]*} and Eva M. Barea.^{[a]*}

^a Institute of Advanced Materials (INAM), Universitat Jaume I, 12006 Castelló, Spain

^b Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Ambientales y Bioquímica, and INAMOL, Universidad de Castilla-La Mancha, Avenida Carlos III, S.N., 45071 Toledo, Spain

^c Department of Physics. University of Konstanz. 78457 Konstanz, Germany

^d UMDO, Instituto de Ciencia de los Materiales, Universidad de Valencia, Valencia 46071, Spain.

Contents

Tables

Table S1. Values of the time constants, amplitudes and offsets of the exponential functions

Table S2. Values of the time constants, amplitudes and offsets of the exponential functions

Table S3. Photovoltaic parameters for champion devices

Figures

Figure S1. Chemical structure of cations used in the fabrication of 2D materials

Figure S2. Determination of surface coating by SEM for films prepared at 130 °C and for n=3 and 5

Figure S3. PL & TRPL characterization

Figure S4. TAS measurements

Figure S5. XRD patterns and FWHM determination

Figure S6. Grain size determination by AFM

Figure S7. Determination of surface coating by SEM for films prepared at 110, 150 and 190 °C with n=5

Figure S8i. Atomic Force Microscopy images for films prepared at 110 °C

Figure S8ii. Atomic Force Microscopy images for films prepared at 190 °C

Figure S9. Impedance spectroscopy

Figure S10. Statistical distribution of photovoltaic parameters at different temperatures of fabrication

Figure S11. Stability response to environmental conditions

Table S1. Values of time constants (τ_i), normalized (to 100 %) amplitudes (A_i) and offsets of the biexponential functions used to fit the initial TA decays shown in Figure 3c.

Any ₂ MA _{n-1} Pb _n I _{3n+1} , $\lambda_{\text{pump}} = 600$ nm					
Sample	A_1 [%]	$\tau_{1\pm 0.1}$ (ps)	A_2 (%)	$\tau_{2\pm 3}$ (ps)	Offset (%)
n = 3	87	0.5	13	18	0
n = 5	89	0.5	11	18	0
3D (n = ∞)	16	0.6	--	--	84

Table S2. Values of time constants (τ_i), normalized (to 100 %) amplitudes (A_i) and offsets of the biexponential functions used to fit the TA rise (negative amplitudes) and decays at 735 and 770 nm shown in Figure S4a,b. While the decays were too slow to be analyzed within interrogated time interval, the decaying signals were taken only as offset value.

Any ₂ MA _{n-1} Pb _n I _{3n+1} , $\lambda_{\text{pump}} = 600$ nm					
Sample	A_1 [%]	$\tau_{1\pm 0.1}$ (ps)	A_2 (%)	$\tau_{2\pm 3}$ (ps)	Offset (%)
n = 3	-88	0.5	-12	40	100
n = 5	-88	0.5	-12	40	100
3D (n = ∞)	--	--	--	--	100

Table S3. Photovoltaic parameters for champion devices (mean values) at each evaluated temperatures

T [°C]	J_{sc} [mAcm ⁻²]	V_{oc} [mV]	FF [%]	PCE [%]
110	10.39 (9.72±0.06)	814.19 (782.60±4.01)	70.44 (66.86±0.66)	5.96 (5.10±0.09)
130	11.26 (10.25±0.09)	805.80 (782.03±3.74)	70.13 (66.77±0.68)	6.37 (5.36±0.09)
150	12.23 (11.18±0.12)	821.71 (791.55±3.40)	68.31 (66.92±0.51)	6.86 (5.93±0.09)
170	12.51 (10.96±0.20)	811.36 (779.70±4.57)	68.64 (62.55±0.89)	6.97 (5.39±0.16)
190	13.79 (9.96±0.33)	818.59 (751.94±4.68)	67.58 (62.27±0.80)	7.63 (4.73±0.20)

1. Chemical structure of cations for 2D materials

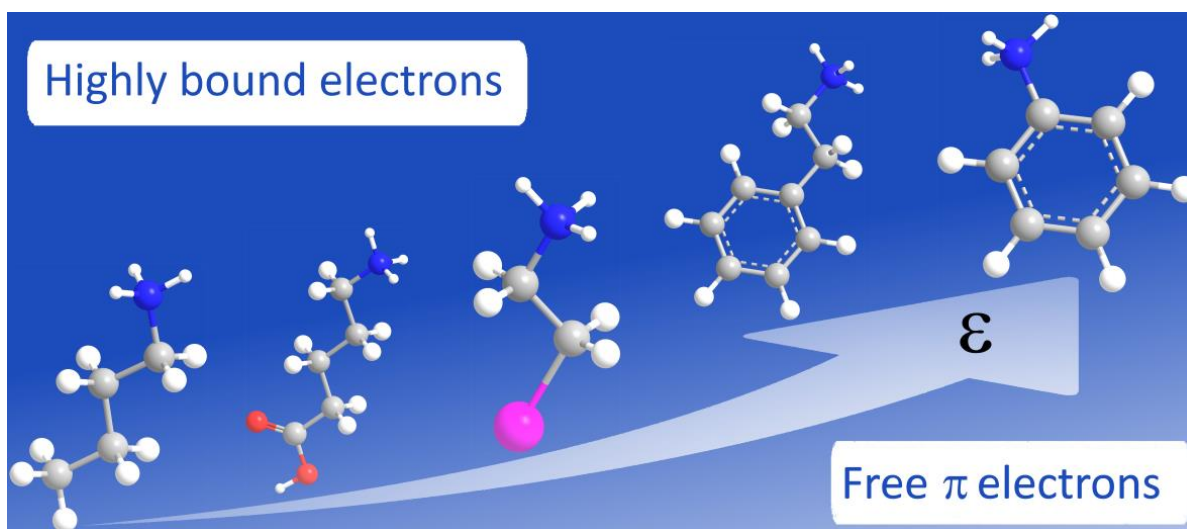


Fig. S1 Chemical structure of the main cations used to date. From left to right, butylammonium (BA), ammonium valeric acid (AVA), 2-iodoethylammonium (EA), phenethylammonium (PEA) and anilinium (Any).

2. Determination of surface coating by SEM for films prepared at 130 °C and for n=3 and 5

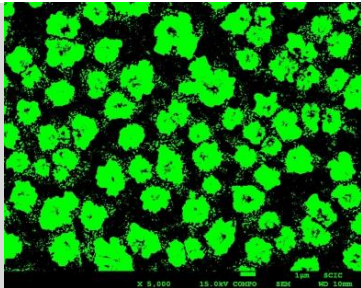
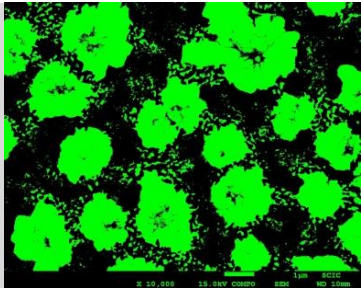
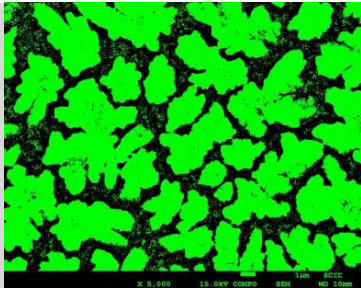
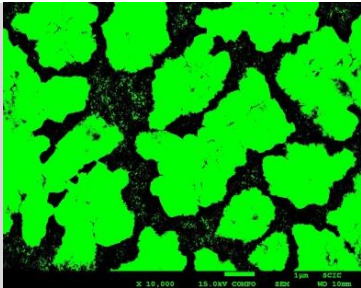
$\text{Any}_2\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ (n=3)		
Magnification	5000x	10000x
Surface coating (%)	45	48
		
$\text{Any}_2\text{MA}_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$ (n=5)		
Magnification	5000x	10000x
Surface coating (%)	67	67
		

Fig. S2 The percentage determination of surface covering for $\text{Any}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ with n=3 and 5, were carried out using the shaded threshold method, using imageJ software.

3. PL & TRPL characterization

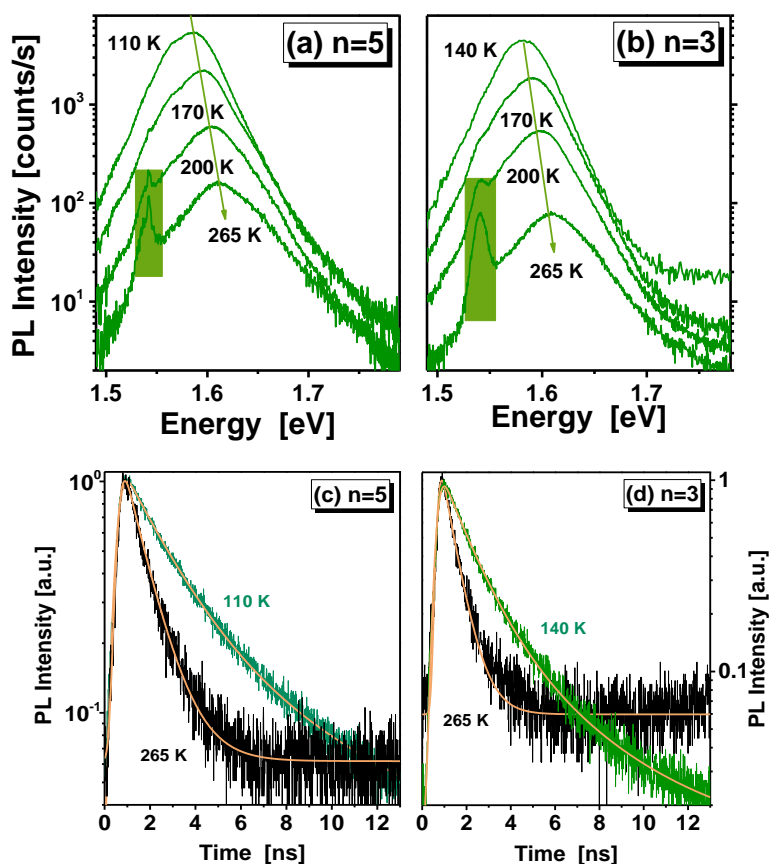


Fig. S3 (a) and (b) PL for several selected temperatures in the studied range for $n = 5$ and 3 aniline samples, respectively; shadow areas around 1.54 eV correspond to some remaining laser pumping the BBO crystal used to double the pulsed Ti:sapphire laser at 808 nm. (c) and (d) TRPL spectra in $n= 5$ and 3 samples, respectively, detected at the PL peak wavelength for two characteristic temperatures and the corresponding bi-exponential fitting (orange continuous line).

4. TAS measurements

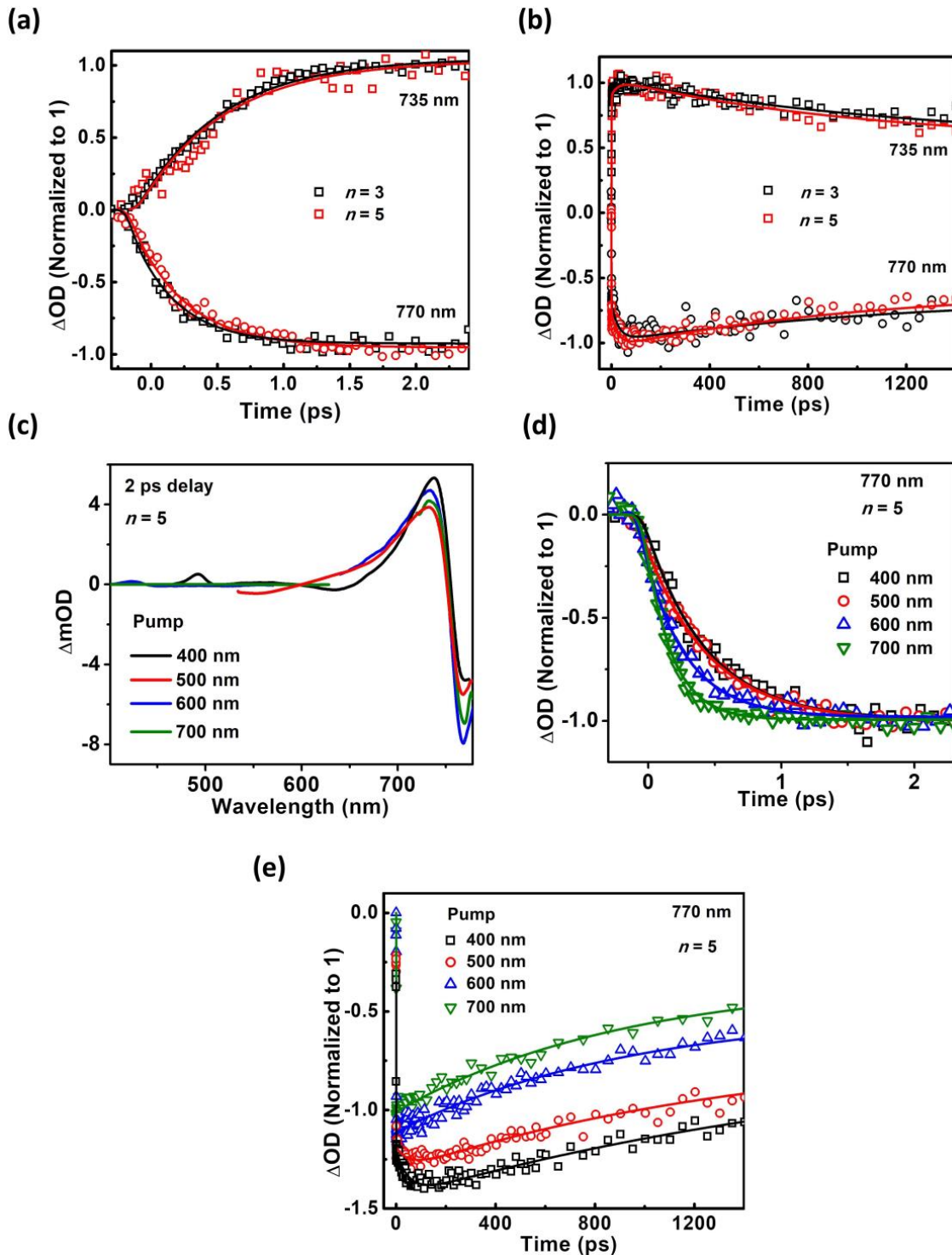


Fig. S4 Normalized TA (a) rise and (b) decay of 2D/3D Any/MAPbI₃ films ($n = 3$ and 5) upon fs-excitation at 400 nm and observation at 735 and 770 nm. (c) TA spectra of 2D/3D Any/MAPbI₃ films ($n = 5$) at 2 ps pump-probe delay upon excitation at 400, 500, 600 and 700 nm. Normalized TA (d) rise and (e) decay of 2D/3D Any/MAPbI₃ films ($n = 5$) upon fs-excitation at 400, 500, 600 and 700 nm and observation at 770 nm. The solid lines are from the best (a,d) monoexponential and (b,e) multiexponential fits. The used fluence of the absorbed photons was 9×10^{12} ph/cm².

5. XRD patterns and FWHM determination

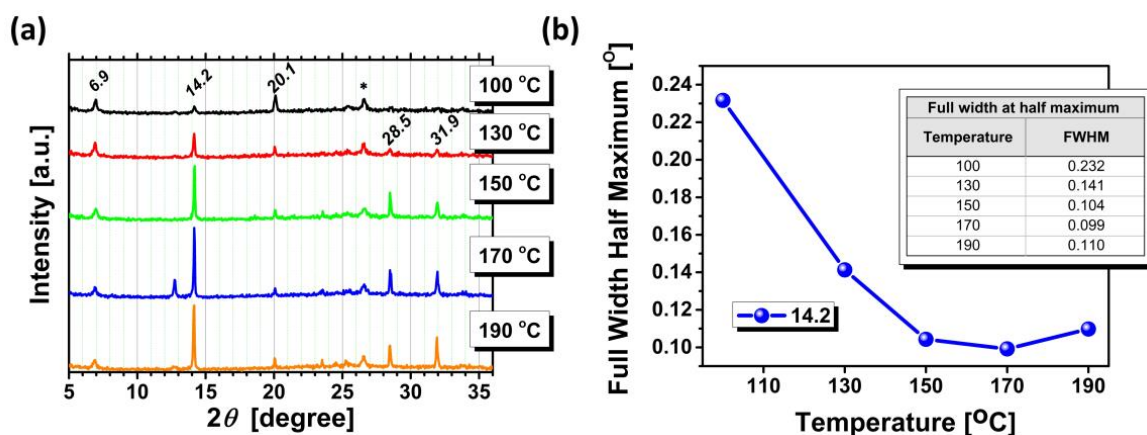


Fig. S5 (a) The XRD patterns of films fabricated in the range 100-190 °C. (b) As the temperature is gradually increased on going from 100 to 190 °C Full Width at Half Maximum narrows.

6. Grain size determination

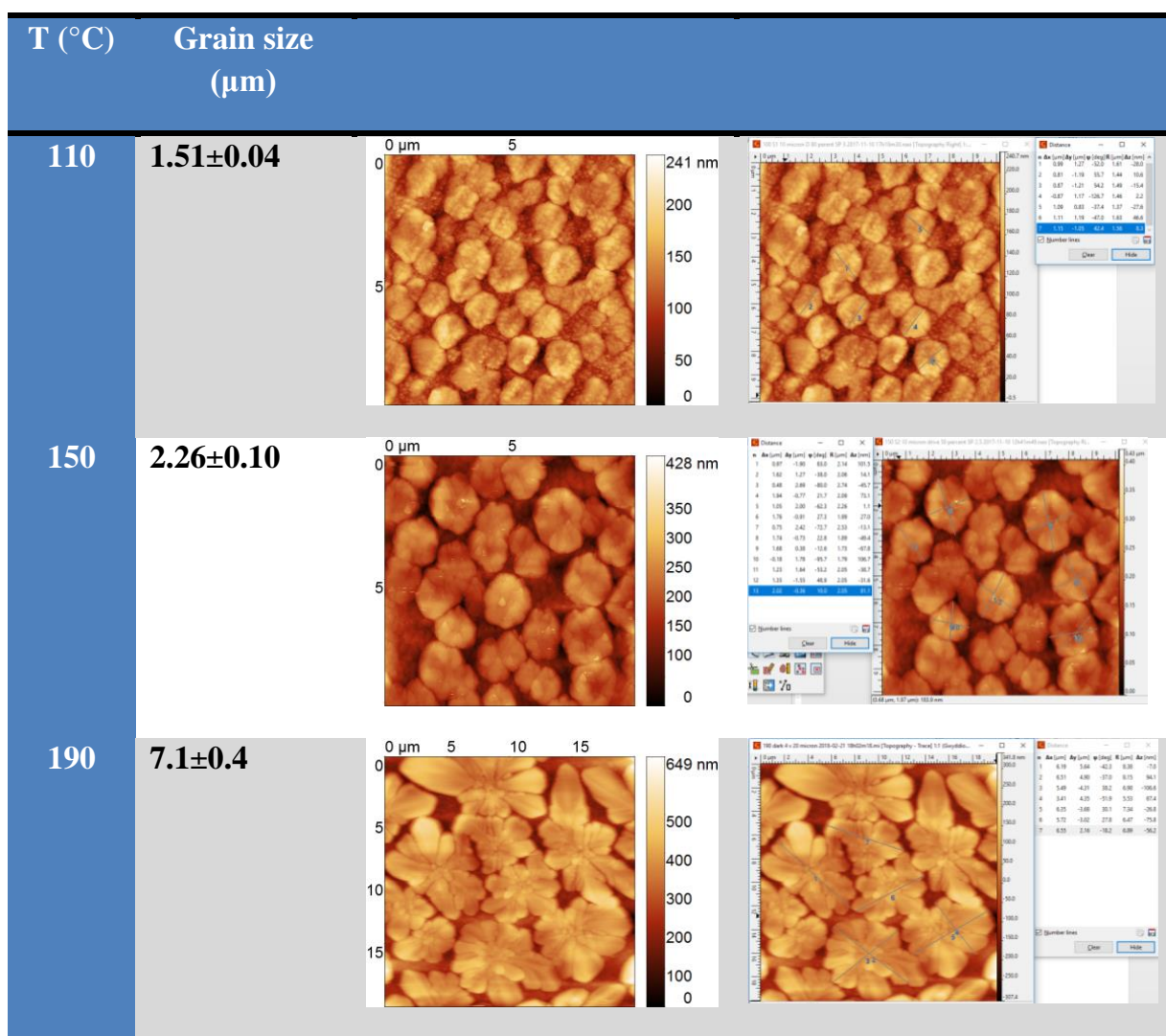


Fig. S6 Grain size determination.

7. Determination of surface coating by SEM for films prepared at 110, 150 and 190 °C

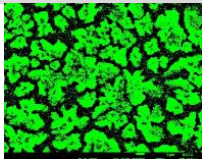
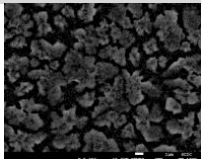
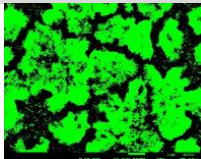
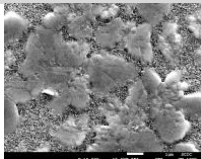
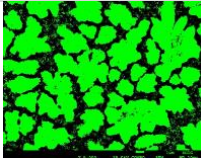
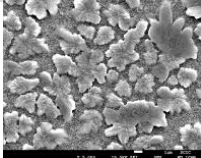
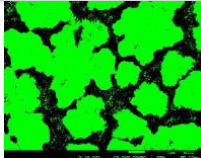
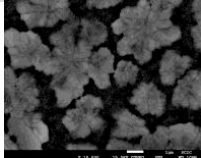
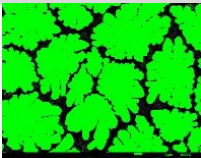
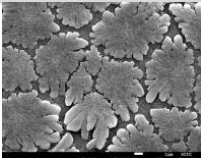
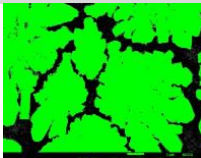
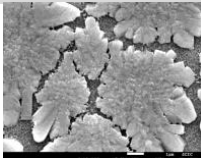
Any ₂ MA ₄ Pb ₅ I ₁₆			
T=110 °C			
Magnification	5000x	10000x	
Surface coating (%)	58	56	
			
			
T=150 °C			
Magnification	5000x	10000x	
Surface coating (%)	65	69	
			
			
T=190 °C			
Magnification	5000x	10000x	
Surface coating (%)	80	78	
			
			

Fig. S7 Coating's percentage of the surface. The employed method was based on shaded threshold method using imageJ software.

8. Atomic Force Microscopy imaging of the perovskite films

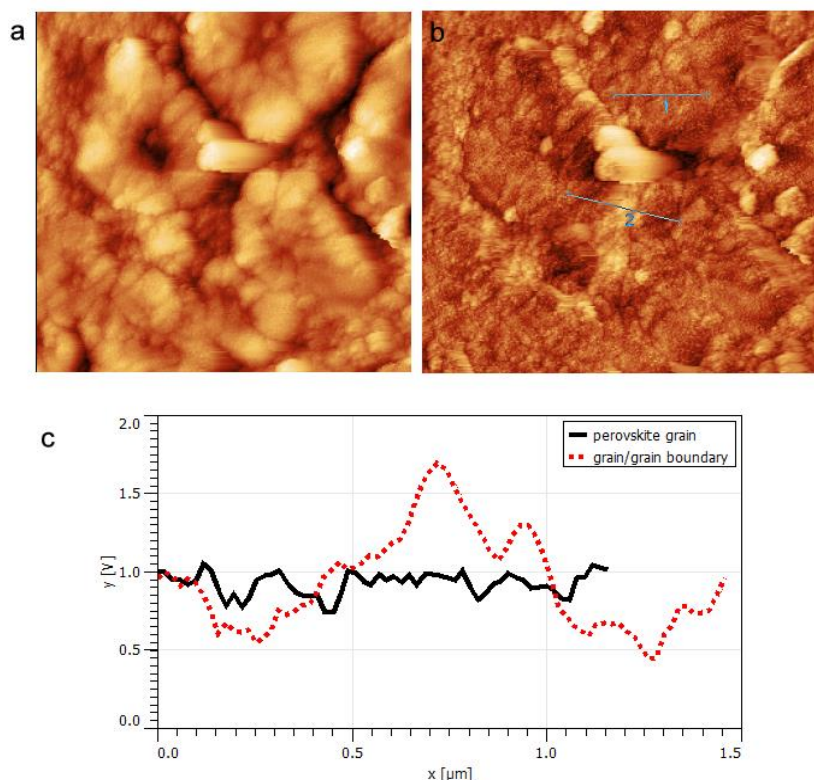


Fig. S8i (a) Topography and (b) surface potential maps of a typical perovskite film annealed at 110 °C. The scale is $5 \times 5 \mu\text{m}$. (c) Line profiles of surface potential variation. The line scan on top of perovskite grain shows a minor variation in the local surface potential whereas a nearly 1 V jump in the surface potential at the grain boundary is due to the TiO_2 layer.

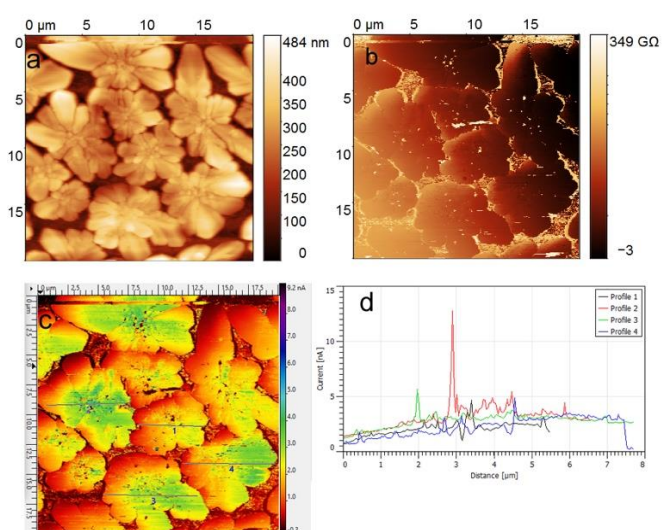


Fig. S8ii Topography (a), resistance and current maps (b & c) of a typical perovskite film annealed at 190 °C. Figure (d) demonstrates local current profiles measured at different grain regions marked in (c).

9. Impedance Spectroscopy

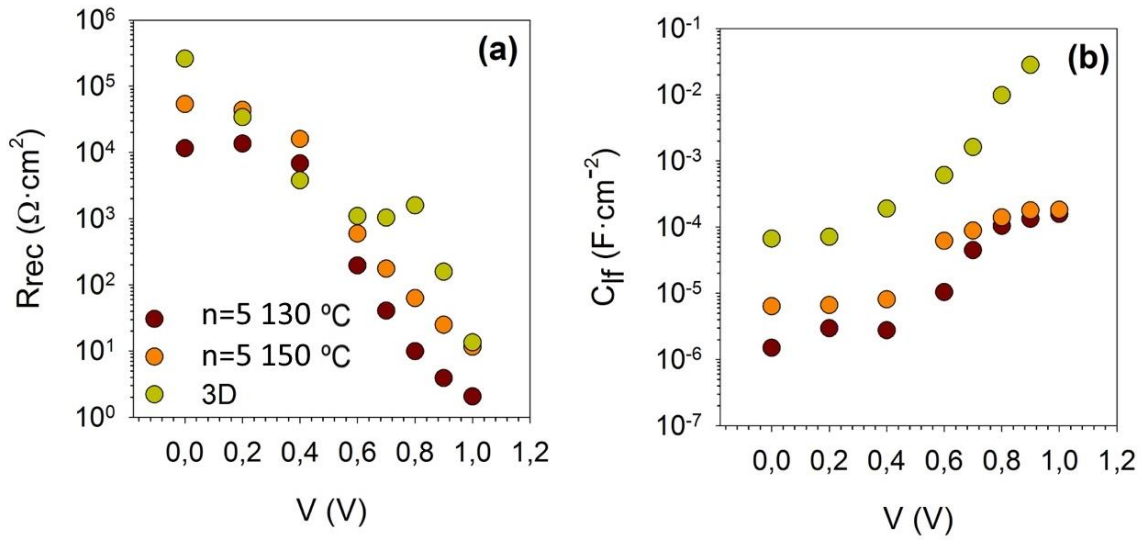


Fig. S9 (a) Recombination resistance, R_{rec} , and (b) low frequency capacitance, C_{lf} , obtained from the fitting of the impedance spectra at different applied bias under 1 sun illumination. The fitting has been performed using the equivalent circuits discussed elsewhere.(1-3) R_{rec} has been obtained by addition of the resistances of high frequency and low frequency (lf) semicircles obtained in the Nyquist plot.(3) C_{lf} is related with the accumulation capacitance regulated by moving ions,(2, 4) as it has been obtained from the capacitance of the low frequency arc.

10. Statistical distribution of photovoltaic parameters at different temperatures of fabrication

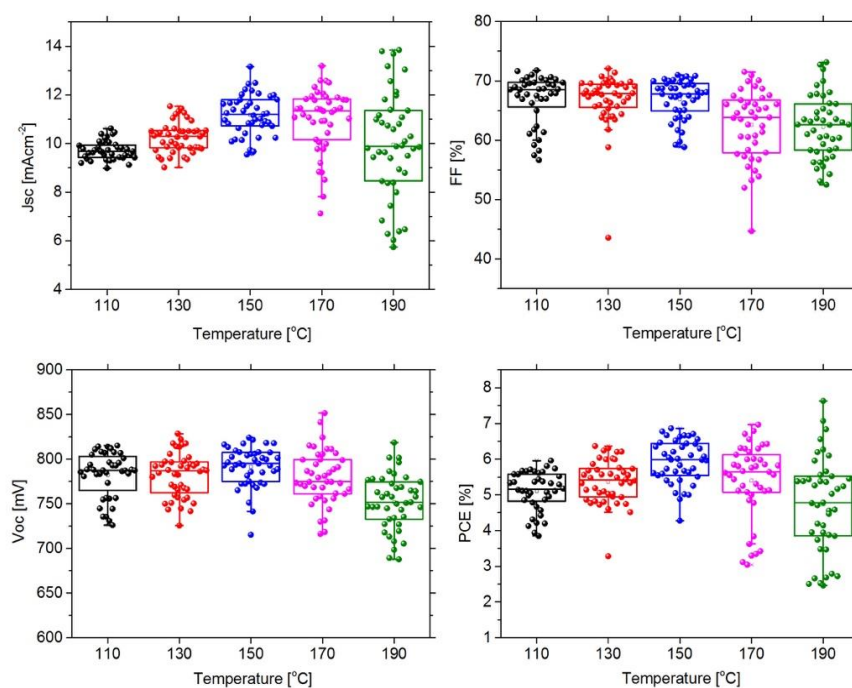


Fig. S10 Statistical distribution for each photovoltaic parameter and fabrication's temperature.

11. Stability response to environmental conditions

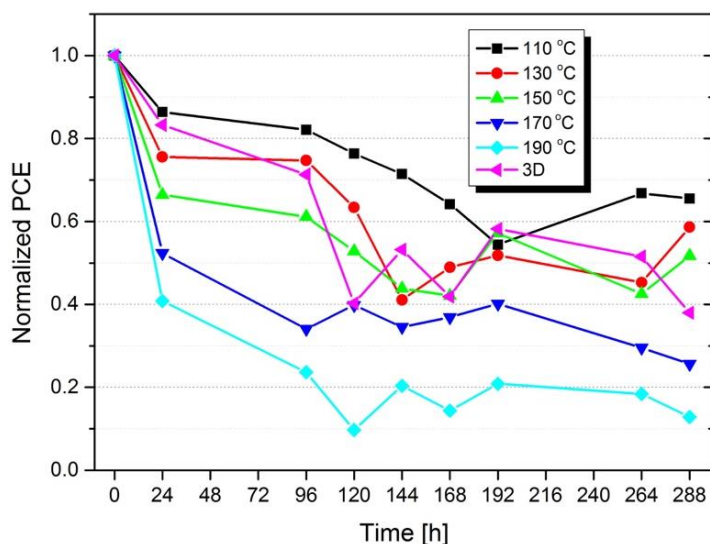


Fig. S11 Stability curves. The devices fabricated between 110 °C to 150 °C show a higher PCE than 3D perovskite based devices after 288 h under an ambient humidity over 40%. The totalities of the samples were stored in dark conditions.

REFERENCES

1. Guerrero A, Garcia-Belmonte G, Mora-Sero I, Bisquert J, Kang YS, Jacobsson TJ, et al. Properties of Contact and Bulk Impedances in Hybrid Lead Halide Perovskite Solar Cells Including Inductive Loop Elements. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016 2016/04/21;120(15):8023-32.
2. Zarazua I, Han G, Boix PP, Mhaisalkar S, Fabregat-Santiago F, Mora-Seró I, et al. Surface Recombination and Collection Efficiency in Perovskite Solar Cells from Impedance Analysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2016 2016/12/15;7(24):5105-13.
3. Zarazúa I, Sidhik S, López-Luke T, Esparza D, De la Rosa E, Reyes-Gomez J, et al. Operating Mechanisms of Mesoscopic Perovskite Solar Cells through Impedance Spectroscopy and J–V Modeling. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2017 2017/12/21;8(24):6073-9.
4. 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*. 2016 2016/02/04;7(3):525-8.

5 Publicación 3

5.1 Device performance and light characteristics stability of quantum-dot-based white-light-emitting diodes

En este capítulo será presentado el trabajo, *Device performance and light characteristics stability of quantum-dot-based white-light-emitting diodes*, publicado en la revista *Nano Research* con doi.org/10.1007/s12274-017-1773-2.

Template for Preparation of Manuscripts for *Nano Research*

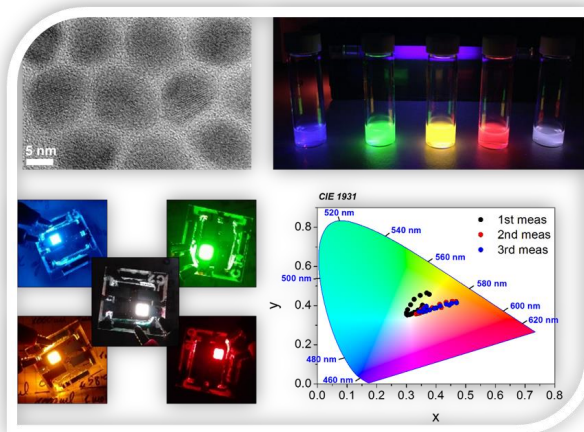
TABLE OF CONTENTS (TOC)

A Study of the Device Performance and Light Characteristics Stability of Quantum Dot Based White Light Emitting Diodes

Bruno Clasen Hames, Iván Mora-Seró, Rafael S. Sánchez*

Institute of Advanced Materials (INAM), Universitat Jaume I, 12071 Castelló, Spain

Page Numbers. The font is ArialMT 16 (automatically inserted by the publisher)



Preparation and electro-optical characterization of quantum dot based light emitting diodes. A study of the white light characteristics evolution.

Nano Research 2018, 11(3): 1575–1588

<http://doi.org/10.1007/s12274-017-1773-2>

Research Article

Device performance and light characteristics stability of quantum-dot-based white-light-emitting diodes

Bruno Clasen Hames, Iván Mora-Seró, and Rafael S. Sánchez[†] (✉)

Institute of Advanced Materials (INAM), Universitat Jaume I, 12071 Castellón, Spain

[†]*Present address: Department of Chemistry, University of Liverpool, Crown St., L69 3BX, Liverpool, UK*

ABSTRACT

Advances in image quality in recent decades have made it necessary to develop new technologies for producing displays to meet remarkably stricter standards. The display market is governed mainly by liquid crystal display and light-emitting diodes (LED) technology; however, it suffers from limitations that can be overcome by developing the next generation of electroluminescent displays. The introduction of colloidal quantum dots (QDs) as down-converters has enabled the production of displays with extremely high color purity and gamut. Therefore, colloidal nanocrystals are excellent candidates for the preparation of electroluminescent devices, which represent a straightforward approach for the development of unprecedented high-quality displays. We synthesized light-emitting QDs covering the entire visible spectrum with high fluorescence quantum yields and color purity, and produced high-brightness single-color LEDs with external quantum efficiencies of 0.39%, 1.04%, 2.10%, and 1.30% for red-, orange-, green-, and blue-emitting dots, respectively. Additionally, white LEDs were prepared by mixing QDs, they showed color temperatures of 5,300 K and color rendering indexes exceeding 80%. Very importantly, we exhaustively characterized the LED performance, including the response time, stability, and evolution of the light characteristics, thus providing crucial information toward the development of high-quality electroluminescent displays.

KEYWORDS

colloidal quantum dots, quantum dot light-emitting diodes, white light-emitting diodes (LED) displays, electroluminescence, LED stability

1 Introduction

Colloidal quantum dots (QDs) have attracted great attention in the scientific community since they

were first reported [1] owing to their unique properties, which make them suitable for a wide range of applications, e.g., medical applications [2,

Address correspondence to First A. Rafael S. Sánchez, rasanche@uji.es

[‡] Current location: Department of Chemistry, University of Liverpool, Crown St., L69 3BX, Liverpool, United Kingdom

3] or optoelectronics [4, 5]. Because of their excellent semiconductor properties, colloidal QDs have been employed for the preparation of highly efficient photovoltaic devices [6-9], photodetectors [10-13], and light-emitting diodes (LEDs) [14-19]. In particular, visible-light-emitting QDs with core-shell structure are excellent candidates for the development of light-emitting devices because they show extremely high fluorescence quantum yields ($\Phi_f \approx 1$), color tunability depending on the particle size and composition, extremely narrow emission spectra, and high thermal and photostability [20, 21]. In fact, QDs have recently entered the market for the preparation of high-color-purity and wide-gamut displays [22]; however, these displays exploit liquid crystal display (LCD) and LED technology, using blue-emitting diodes as back-illumination and QDs, typically green and red, as down-converters to produce a wide palette of colors. On the one hand, LCD-LED technology provides devices with very intense luminosity. On the other hand, the introduction of QDs allows the production of displays with high color purity and a wide color gamut; however, the back-illumination required in this approach limits the purity of the color black, which implies that the image contrast is relatively limited. In addition, the use of a back-illumination system increases the total thickness of the display. The breakthrough required for the development of the next generation of high-quality displays is expected to consist of a matrix of individually controllable multicolored pixels, as in organic LED (OLED) technology, but in this case using inorganic colloidal QDs as light-emitting materials. To date, QDs have yielded electroluminescent devices with excellent external quantum efficiency (EQEs), and, very importantly, the color gamut of the displays can be extended greatly owing to the outstanding color purity of the emitted light [23]. In addition, the image contrast of OLED or QD-LED electroluminescent devices is far larger than that of any other existing technology

based on the back-illumination approach, as the color black arises from inactive pixels.

In recent years, significant advances have been achieved not only in the synthesis of excellent quality QDs with emission covering the entire visible spectrum, but also in the fabrication of highly efficient light-emitting devices. In 2013, Mashford et al. reported the fabrication of red-emitting LEDs with current efficiencies of 19 $\text{Cd}\cdot\text{A}^{-1}$ and an impressive EQE of 18% by exploiting an inverse device configuration and using core-shell CdSe/CdS QDs as the emitting layer [14]. The same year, Lee et al. described the preparation of blue-emitting devices based on CdZnS/ZnS QDs in a standard configuration, using poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT:PSS) as hole-injecting layer (HIL), poly(9-vinylcarbazole) (PVK) as a hole transport material (HTM), and ZnO nanoparticles as an electron transport material (ETM), which showed a maximum luminance of 2,624 $\text{Cd}\cdot\text{m}^{-2}$, a current efficiency of 2.2 $\text{Cd}\cdot\text{A}^{-1}$ and an EQE of 7.1% [15]. One year later, Lee et al. continued their work focused on the preparation of green-emitting multishell CdSe/ZnS/ZnS QDs and the subsequent fabrication of devices with current efficiencies of 46.4 $\text{Cd}\cdot\text{A}^{-1}$ and an EQE of 12.6% [16]. In 2015, Yang et al. described the preparation of red-, green-, and blue-light-emitting devices with maximum currents and EQEs of 15 $\text{Cd}\cdot\text{A}^{-1}$ and 12.0% for red, 63 $\text{Cd}\cdot\text{A}^{-1}$ and 14.5% for green, and 4.4 $\text{Cd}\cdot\text{A}^{-1}$ and 10.7% for blue devices, respectively [24]. In 2015, Lee et al. reported the fabrication of white-light-emitting devices (WLEDs) based on red, green and blue (RGB) mixed QD layers that showed record performance: a luminance of 23,352 $\text{Cd}\cdot\text{m}^{-2}$, a current efficiency 21.8 $\text{Cd}\cdot\text{A}^{-1}$, and an EQE of 10.9% [25]. Although these earlier works focused on the preparation of high-performance LEDs based on QDs, and subsequent studies focused on overcoming their main limitations, real applications and ultimate commercialization require a deeper

understanding of several key aspects, including the stability under working conditions [26, 27], the exact origins and mechanisms of electroluminescence (EL) quenching or degradation [28], the response time of the on-off operation [29], and the evolution of the light characteristics during long operation periods [23]. In addition, several approaches have been proposed in the literature aimed at obtaining white LEDs with tunable light properties, among them: 1) methods based on combining different QDs, probably the simplest method that allows reliable control of the loading ratios of the QDs with differentiated emission [25, 30]; 2) deposition of alternating patterned layers of different QDs, which requires the development of more sophisticated deposition techniques [31]; 3) embedding the QDs in an insulating polymer matrix to avoid photoluminescence (PL) self-quenching, which in turn reduces the conductivity of the layer and therefore introduces an inherent limitation [32]; 4) using QD composites to exploit their properties as phosphors, which requires the presence of a short-wavelength back-illumination LED [33].

In this work, we have synthesized highly fluorescent core-shell light-emitting QDs (red, orange, green, and blue) with different chemical compositions by modifying standard procedures [15, 34]. Additionally, we fabricated and exhaustively characterized not only the corresponding single-color LEDs, but also WLEDs prepared by mixing RGB or orange, green, and blue (OGB) QDs.

2 Experimental

2.1 Materials

All the materials employed in this work were used as received from the commercial suppliers. The precursors and solvents employed for QD synthesis were purchased from Sigma-Aldrich, as follows: CdO (99.99%), Zn(OAc)₂ (99.99%), oleic acid (OA)

(90%), S (99.99%), Se (99.99%), 1-octadecene (ODE) (90%), trioctylphosphine (TOP) (90%), hexane ($\geq 95\%$), acetone ($\geq 99.9\%$), and ethanol (absolute). Prepatterned indium tin oxide (ITO) substrates (20 x 20 mm²) were purchased from Thin Film Devices. PEDOT:PSS (A14083) was purchased from Heraeus Clevios, and PVK (M_n 25,000–50,000) and Al:ZnO nanoparticles were acquired from Sigma-Aldrich.

2.2 Synthesis of blue-light-emitting QDs

The synthesis of blue-light-emitting QDs is described in Ref. [15]. In the procedure, 1 mmol of CdO (0.1284 g), 10 mmol of Zn(OAc)₂ (1.8348 g), and 7 mL of OA were poured into a 50 mL three-necked flask and degassed under vacuum (10^{-4} bar) at 150 °C for 20 min. Then, 15 mL of ODE was added to the mixture, which was further heated to 310 °C. A stock solution of 1.6 mmol of S (0.0513 g) in 2.4 mL of ODE was swiftly injected into the reaction flask, and the temperature was maintained for 12 min for the core growth. Note that the S stock solution was first placed in an ultrasound bath for 20–30 min to dissolve the powder completely. Next, a second stock solution of 4 mmol of S (0.1283 g) in 5 mL of OA was added dropwise ($0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), and the reaction proceeded for 3 h at the same temperature for shell growth. When the reaction time was complete, the crude was cooled in an ice bath. Hexane (20 mL) was added, and the mixture was transferred to a centrifuge tube. Then, 100 mL of analytical-grade acetone was added to precipitate the QDs. The suspension was centrifuged at 4,700 rpm for 10 min, and the supernatant was discarded. The solid was dispersed in 10 mL of hexane, and 40 mL of absolute ethanol was added to precipitate the QDs; the suspension was then centrifuged using the conditions described above. The redispersion-precipitation procedure was repeated two more times. Finally, the solid was dried under vacuum and weighted to prepare a solution with the desired concentration in hexane ($5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$).

2.3 Synthesis of green- and orange-light-emitting QDs

This methodology was previously described in Ref. [34], although we introduced several modifications. In a typical synthesis of green-light-emitting QDs, 0.4 mmol of CdO (0.0514 g), 4 mmol of Zn(OAc)₂ (0.7339 g), 17.6 mmol of OA (4.9713 g), and 20 mL of ODE were placed in a 100 mL round flask. The mixture was heated to 150 °C and degassed under vacuum (10⁻⁴ bar) for 20 min; the flask was then filled with N₂ gas and further heated to 310 °C to form a clear solution of Cd(OA)₂ and Zn(OA)₂. Separately, a stock solution of 0.1 mmol of Se powder (0.0079 g) and 4 mmol of S powder (0.1283 g) in 3 mL of TOP was prepared under N₂ (after the Se and S were sonicated for 20–30 min to completely dissolve them). The Se/S solution was quickly injected into the reaction flask at 310 °C. Next, the temperature of the reaction flask was set to 300 °C for 10 min to promote QD growth; the flask was then cooled down quickly to room temperature by immersion in an ice-water bath to stop the growth. Hexane (20 mL) was added, and the obtained mixture was transferred to a centrifuge tube. Then, 100 mL of analytical-grade acetone was added to precipitate the QDs. The suspension was centrifuged at 4,700 rpm for 10 min, and the supernatant was discarded. The solid was dispersed in 10 mL of hexane, and 40 mL of absolute ethanol was added to precipitate the QDs; the suspension was then centrifuged using the conditions described above. The redispersion-precipitation procedure was repeated two more times. Finally, the solid was dried under vacuum and weighted to prepare a solution with the desired concentration in hexane (5 mg·mL⁻¹).

For the synthesis of orange-light-emitting QDs, the ratio of Se/S was modified; a stock solution of 1 mmol of Se (0.0789 g) and 2.3 mmol of S (0.0738 g) in 3 mL of TOP under N₂ was prepared.

2.4 Synthesis of red-light-emitting QDs

First, 0.4 mmol of CdO (0.0514 g), 4 mmol of Zn(OAc)₂ (0.7339 g), 17.6 mmol of OA (4.9713 g), and 20 mL of ODE were placed in a 100 mL round flask. The mixture was heated to 150 °C and degassed under vacuum (10⁻⁴ bar) for 20 min; the flask was then with N₂ gas and further heated to 300 °C to form a clear solution of Cd(OA)₂ and Zn(OA)₂. Separately, a stock solution of 1 mmol of Se powder (0.0789 g) in 1.5 mL of TOP was prepared under N₂ (after the Se was sonicated for 20–30 min to completely dissolve it). The Se solution was quickly injected into the reaction flask at 300 °C and reacted for 30 s before the sulfur precursor was added. Then, a second stock solution of 2.3 mmol of S (0.0738 g) in 1.5 mL of TOP prepared under N₂ was swiftly injected, and the reaction proceeded for 5 min. When the reaction time was complete, the crude was cooled in an ice bath; 20 mL of hexane was added to the mixture, and the resulting solution was transferred to a centrifuge tube. Then, 100 mL of analytical-grade acetone was added to precipitate the QDs. The suspension was centrifuged at 4,700 rpm for 10 min, and the supernatant was discarded. The solid was dispersed in 10 mL of hexane, and 40 mL of absolute ethanol was added to precipitate the QDs; the suspension was centrifuged using the conditions described above. The redispersion-precipitation procedure was repeated two more times. Finally, the solid was dried under vacuum and weighted for preparing a solution of the desired concentration in hexane (5 mg·mL⁻¹).

2.5 Preparation of the QD-based LEDs

The ITO substrates were placed in a soap solution and sonicated for 5 min. Then the substrates were rinsed, first with Milli-Q water and second with ethanol. Next, they were introduced into a solvent mixture consisting of isopropanol:acetone (1:1 *v/v*) and sonicated for 5 min. They were then rinsed with ethanol and dried with compressed air. Then, the substrates were introduced into a UV-O₃ cleaner for

30 min, and a PEDOT:PSS solution was spun-cast at 3,000 rpm for 60 s and treated at 150 °C for 30 min in air, to yield a thin layer (20 nm). Next, a PVK layer (20 nm) was deposited by spin-casting a solution of 10 mg·mL⁻¹ of PVK in chlorobenzene at 3,000 rpm for 60 s and treated at 150 °C for 30 min in air. Then, the QD solutions (5 mg·mL⁻¹) in hexane were spun-cast at 2,000 rpm for 20 s. Next, the commercially available Al:ZnO nanoparticle solution was spun-cast on the QD layer at 1,500 rpm for 20 s and treated at 100 °C for 5 min in air. Finally, a 100 nm aluminum top electrode was thermally evaporated at a rate of 1.5–2 Å·s⁻¹; the active areas were encapsulated with a UV photocurable epoxy resin from Lighting Enterprises (ELC4908-30) and a cover glass.

3 Results and discussion

Blue-light-emitting CdZnS/ZnS QDs were prepared using a two-step hot injection method [15]. Green-, orange-, and red-light-emitting CdSe/CdS/ZnS QDs were synthesized through a one-step hot injection protocol with slight modifications [34]. See the Experimental section for further details.

Figure 1(a) shows the PL spectra of the synthesized core-shell QDs, which cover the entire visible spectrum. The emission spectra are centered at 466 (blue), 549 (green), 582 (orange) and 630 nm (red), respectively, and a very narrow in shape, especially that for the blue-light-emitting QDs (full width at half-maximum (FWHM) = 24 nm). The maximum emission wavelength and FWHM of the PL spectra and PL quantum yield values (Φ_f) are summarized in Table 1.

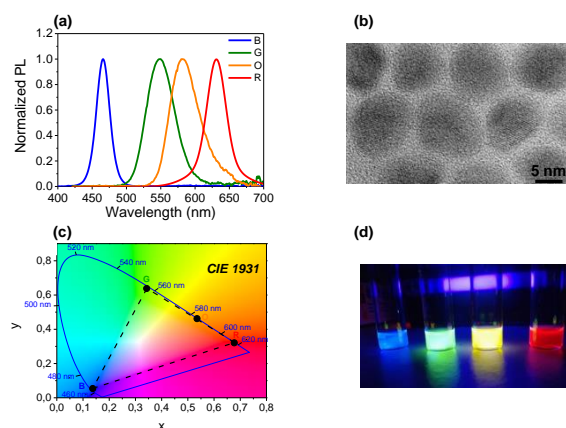


Figure 1 (a) PL spectra of the visible-light-emitting QDs: blue (B), green (G), orange (O), and red (R). (b) HR-TEM image of the blue QDs at a magnification of 600,000 \times . (c) Chromaticity diagram (CIE 1931) showing the values corresponding to the blue, green, orange, and red QDs. Dashed triangle indicates the color gamut resulting from mixing the QDs. (d) Image of QD solutions diluted in hexane under UV light.

Table 1 Wavelength maxima, FWHMs and Φ_f of the QDs in hexane. The concentration was adjusted by fixing the absorbance at the excitation wavelength below 0.05 units. The Φ_f values were determined by comparison with a fluorescence standard: 9,10-diphenylanthracene (DPA) in ethanol for the blue QDs and a coumarin (C-153) for the green, orange, and red QDs

Sample	λ_{\max} (nm)	FWHM (nm)	Φ_f (Φ_{exc})
Blue	466	24	0.55 (370 nm) ^a
Green	549	45	0.51 (405 nm) ^b
Orange	582	52	0.36 (405 nm) ^b
Red	630	37	0.29 (405 nm) ^b

^a DPA as fluorescence standard in ethanol ($\Phi_f = 0.91$) [15],

^b C-153 as fluorescence standard in ethanol ($\Phi_f = 0.54$) [35].

Figure 1(b) shows a high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) image of the blue QDs; these QDs clearly show a very homogeneous size distribution with sizes below 10 nm. The size homogeneity of the blue QDs demonstrated in the HR-TEM image is corroborated by the narrowness of their PL spectrum, which shows a FWHM of only 24 nm, as noted above. Figure S1 (in the Electronic Supplementary Material (ESM)) shows HR-TEM images of the blue, green,

orange, and red QDs at different magnifications. The results of energy-dispersive X-ray analysis confirm the different elemental composition of the QDs. The HR-TEM images also reveal that the blue QDs are more spherical than the green, orange, and red ones; the difference is ascribed to the different synthesis methodology employed.

The PL spectra of the synthesized QDs were transformed into the corresponding chromaticity indexes and plotted in the CIE 1931 color space chromaticity diagram. As shown in Fig. 1(c), the black dots, which represent the chromaticity indices corresponding to the blue, green, orange, and red QDs, are located near the curved edge, indicating the pure color nature of the emitted light.

After the visible-light-emitting QDs were synthesized and characterized, a series of multicolored LEDs using the QDs as the light-emitting material were prepared and exhaustively analyzed. We used the standard device configuration by spin-casting the suitable materials. Figure 2(a) shows a rough approximation of the energy level alignment of the materials employed, and Fig. 2(b) presents a photograph of the multicolored LEDs at 7 V connected in parallel. To assemble the devices, a PEDOT:PSS layer was deposited onto a prepatterned ITO substrate ($20 \times 20 \text{ mm}^2$) as the HIL. Then, a thin layer of PVK was deposited as the HTM, followed by successive spin-cast of the QDs in hexane ($5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). Al:ZnO nanoparticles were used as an ETM and hole-blocking layer. Finally, an aluminum electrode was thermally evaporated on top of the Al:ZnO layer. The active area of the devices was encapsulated with an epoxy resin in a globebox to avoid premature degradation.

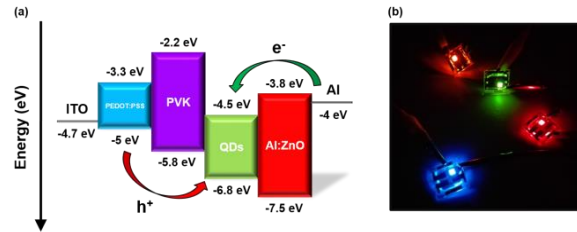


Figure 2 (a) Energy diagram of the materials employed for preparation of the QD-LEDs. The band energy values of the QDs in the diagram correspond to those of the green-light-emitting nanocrystals ($\approx 2.3 \text{ eV}$). (b) Bright multicolored QD-LEDs driven at 7 V.

The single-color LEDs were individually characterized to study their performance. Figure 3 shows the electro-optical response of the blue-, green-, orange-, and red-light-emitting devices. The data were obtained by analyzing eight different devices each for the blue, green, orange, and red LEDs, and thus present a reliable picture of their performance and the reproducibility of the preparation. Note that the performance values shown in Fig. 3 and Table 2 correspond to those obtained upon two consecutive voltage scans, as the first scans yield values slightly lower than those obtained in the second.

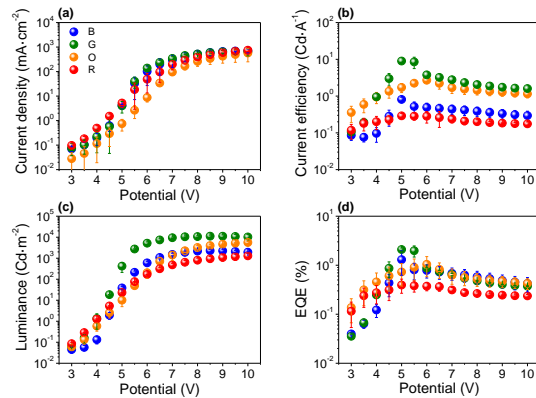


Figure 3 QD-LED performance: (a) current density (J - V), (b) current efficiency, (c) luminance, and (d) EQE.

The J - V curves plotted in Fig. 3(a) show very similar behavior regardless of the QDs employed. The slight variations observed in the current densities could be ascribed to negligible differences

in the concentration of the QD solutions which yield small deviations in the layer thicknesses. Other parameters such as the quality of the QDs or experimental errors arising during layer deposition could also contribute to the observed variations, although as a general trend, the error bars overlap at the various potential values displayed. Figure 3(b) reveals significant variations of the current efficiency depending on the QDs employed. The maximum value, 9.0 Cd·A⁻¹, was observed for the green QDs. The data plotted in Fig. 3(c) show that the maximum luminance values range from 1,295 Cd·m⁻² for the red QDs to 11,211 Cd·m⁻² for the green ones. Similarly, the maximum EQE values range from 0.39% for the red QDs to 2.10% for the green QDs. Note that all the devices show turn-on voltages of around 3 V regardless of the type of QDs employed. Table 2 summarizes the performance results, showing the maximum values at the given potentials.

Table 2 λ_{\max} of the EL spectra at 5 V and maximum current efficiency, luminance, and EQE at the indicated potentials for the single-color QD-LEDs. All the performance values correspond to those obtained from two consecutive voltage scans (from 3 to 10 V).

QD-LED	λ_{\max} (nm)	Current eff. (Cd·A ⁻¹)	Luminance (Cd·m ⁻²)	EQE (%)
Blue	471	0.81 @ 5 V	2,284 @ 8.5 V	1.30 @ 5 V
Green	560	9.00 @ 5 V	11,211 @ 8.5 V	2.10 @ 5 V
Orange	591	2.70 @ 5 V	5,605 @ 10 V	1.04 @ 6 V
Red	622	0.29 @ 5 V	1,295 @ 10 V	0.39 @ 5 V

In conclusion, the overall performance of an LED is determined by the balance between the PL quantum yield of the QDs, which in this case is more favorable for larger-bandgap nanocrystals (Table 1), and the energy level alignment of the charge-selective contact, which is more favorable for small-bandgap QDs. After our exhaustive analysis, we conclude that green QDs exhibit the highest performance.

After the QD-LEDs with various colors were individually characterized, QD-WLEDs were

prepared by mixing red, green, and blue or orange, green, and blue QDs. Figure 4 shows the performance of the QD-WLEDs based on the RGB and OGB approaches. In both cases, the solutions was 1:1:1 (volume) mixture of the individual QD solutions at a fixed concentration (5 mg·mL⁻¹).

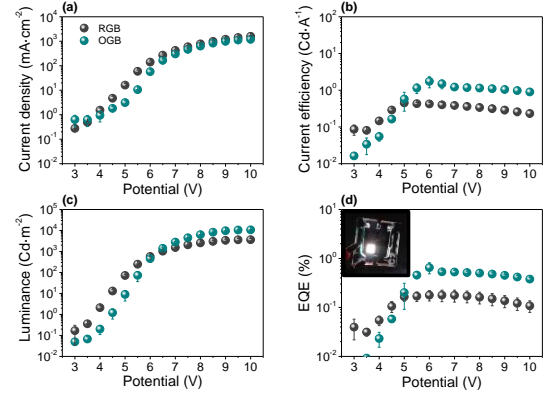


Figure 4 QD-WLED performance: (a) current density curves (J - V), (b) current efficiency, (c) luminance, and (d) EQE. Inset shows a working device (RGB) at 7 V.

As shown in Fig. 4(a), the J - V curves of the RGB and OGB devices show similar characteristics, with slight variations in the region between 4 and 6 V. In any case, the behavior and magnitude of the current values are in the same range as those obtained for the single-color devices (see Fig. 3(a)). Figure 4(b) shows the current efficiency, the maximum values of which are 1.74 Cd·A⁻¹ for the OGB device and 0.45 Cd·A⁻¹ for the RGB device. The data plotted in Fig. 4(c) show the luminance, the maximum values of which are 10,718 and 3,651 Cd·m⁻² for the OGB and RGB devices, respectively. Figure 4(d) shows the EQE; the maximum EQEs are 0.65% and 0.18% for the OGB and RGB devices, respectively. Note that all the devices show turn-on voltages at around 3 V and thus behave similarly to the single-color devices previously analyzed.

The lighting industry provide two main metrics to communicate the color properties of a white light source, the correlated color temperature (CCT) and color rendering index (CRI) [36, 37]. The

color temperature (CT) of a light source is the temperature in kelvins at which the color of a heated black body radiator matches the color of the light source; on heating, the black body initially becomes deep red at low temperatures and eventually becomes blue-white at very high temperatures. The CT characteristics of an incandescent bulb can be approximated by those of a black body because the tungsten filament inside the bulb radiates light at high temperature. However, fluorescent sources or WLEDs exploit other physical principles to generate white light and thus require a more appropriate definition of the color temperature, the CCT. The CCT is defined as the temperature of a black body radiator whose chromaticity is closest to that of the light emitted by the source. Lights with a CCT below 3,200 K show yellow-orange tonalities and are designed as warm white lights. Cool white lights are observed as blue-white, and their CCTs are above 4,000 K. White lights between approximately 3,200 and 4,000 K are considered neutral. Although the CCT is generally a good indicator of light's appearance, it does not provide information about the spectral distribution of the illumination. Note that the CCT of the QD-WLEDs can be tuned by varying the ratios of the different QDs. To provide a more accurate metric of the spectral power distribution of a white light source, the CRI was defined. The CRI is the

ability of a white light source to reproduce colors faithfully in comparison to a reference light of similar color temperature. Consequently, the color of an object illuminated by two white lights showing the same CCT but different CRI can be perceived very differently because of the different spectral power distribution. In general, light sources with CRI values above 80% are considered to provide good color rendering.

An important issue to analyze when studying WLEDs is the stability of the white light properties. We studied the evolution of the chromaticity indexes (the CCT and CRI) with the applied potential during consecutive measurements. Figures 5(a) and 5(d) show the EL spectra of the QD-WLEDs prepared using the RGB and OGB approaches, respectively. Although the shapes of the spectra differ significantly, both strategies yield light-emitting devices that cover the entire visible spectrum; the RGB devices show three well-differentiated emission maxima at 471, 552, and 642 nm, whereas the OGB devices show a maximum at 471 nm and a broad combined signal between 500 and 700 nm that arises from the overlapping green and orange QD emissions.

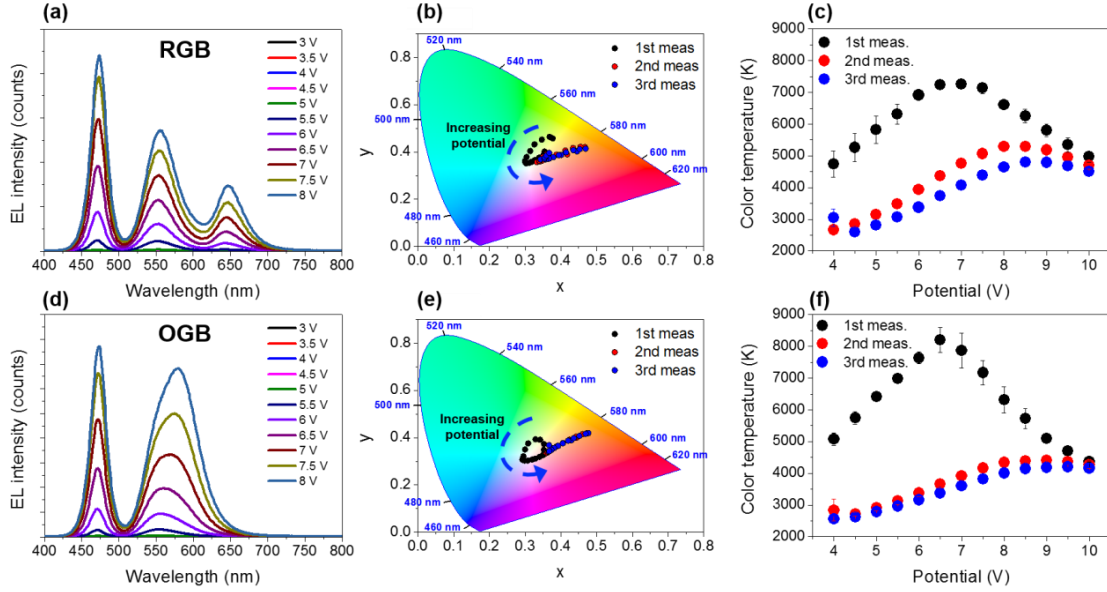


Figure 5 Performance of the QD-WLED based on the RGB and OGB approaches: (a) and (d) EL spectra at different potentials; (b) and (e) evolution of the chromaticity index (CIE 1931) with increasing potential after consecutive measurements; (c) and (f) evolution of the CCT with the potential after consecutive measurements.

Figures 5(b) and 5(e) show the evolution of the chromaticity index (CIE 1931) with increasing potential during consecutive measurements. The chromaticity indices are clearly located near the center of the color diagram, thus revealing the whiteness of the light emitted by both the RGB and OGB devices. In addition, another similarity between the two approaches is observed; in the first measurement, the chromaticity index evolves from the yellowish region at low potentials to the reddish region at high potentials, passing through the blueish-white region at intermediate potentials. However, in subsequent measurements, the chromaticity index is less sensitive to the potential, although a clear variation at low potentials from the white region to the reddish region is observed. Note that after the first measurement, although the color of the emitted light varies with the applied potential, the same behavior is maintained during consecutive measurements, thus demonstrating partial stabilization of device operation after the first cycle. Nevertheless, a similar variation of the

chromaticity index has been identified for longer operation periods at constant voltage. Figure S2 (in the ESM) shows a shift in the color coordinates from the blueish region to the reddish, thus revealing continuous evolution of the devices under long-term working conditions. In addition, Fig. 5(c) and 5(f) show the evolution of the CCT at different applied potentials in consecutive measurement cycles. In this case, the first measurements show maximum CCT values of 7,265 and 8,200 K for the RGB and OGB devices, respectively. However, after the first measurement, the CCT is significantly lower, and it is stabilized at around 5,291 K for the RGB devices and 4,409 K for the OGB devices. Figure 6 shows the CRIs of the OGB and RGB devices measured at different potentials during three consecutive measurements. For the OGB samples (Fig. 6(a)), a maximum CRI of 60% was obtained; however, the RGB samples (Fig. 6(b)) yield a significantly enhanced value exceeding 80% over a wide range of potentials. High CRI values are especially important for certain applications,

such as photography and cinematography, that require reliable reproduction of color.

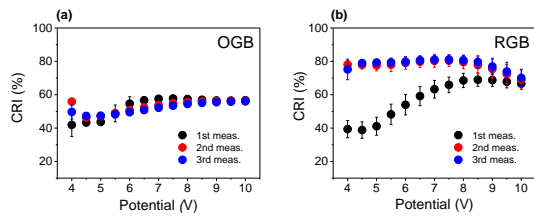


Figure 6 Evolution of the CRI at different potentials during consecutive measurements: (a) RGB and (b) OGB devices.

In summary, our RGB devices show better light quality than the OGB devices, although their EQE is lower. A straightforward strategy to improve the CRI of our QD-WLEDs should be based on synthesizing green-emitting QDs with chromaticity indices in the upper region of the CIE diagram, thus increasing the gamut of the emitted white light and consequently the CRI. However, increasing the color gamut excessively may lead to oversaturated colors that could cause an unnatural perception of colors by the human eye. The main approach to improving the EQE involves modification of the experimental conditions of QD synthesis to obtain higher-quality nanocrystals with enhanced radiative charge recombination, to the detriment of nonradiative pathways.

To elucidate the origins of the color variations observed in our QD-WLEDs, we designed a series of experiments. First, the transient PL decay of the QD films, including those of the RGB and OGB QD mixtures, were measured using a nanosecond-pulsed Nd:YAG laser as an excitation source ($\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$). Table 3 shows the decay time constants of the QD samples extracted from the corresponding decays, as shown in Fig. S3 (in the ESM).

Table 3 Time constants extracted from the PL decays ($\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$) at different λ_{det} depending on the QD emission region

Sample	λ_{det} (nm)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)
Blue	470	11.1	71.8
Green	550	28.5	n.d. ^a
Orange	580	10.3	n.d. ^a
Red	630	8.6	n.d. ^a
RGB	470	7.5	43.7
RGB	550	13.7	n.d. ^a
RGB	630	12.5	n.d. ^a
OGB	470	8.2	51.8
OGB	550	17.4	n.d. ^a
OGB	580	17.1	n.d. ^a

^a n.d. not detected: The data are fitted to a single exponential function.

The measured PL decay time constants of the films are on the order of few nanoseconds; thus, they are in agreement with those found in Ref. [25]. In particular, the decays of the blue QDs were fitted by a double exponential function, and therefore, two time constants were obtained. In contrast, the decays of the green, orange, and red films were fitted by a single exponential function. These results clearly show that the time constants of the blue and green components of the RGB and OGB films are faster than those of the blue and green single-color films. In contrast, the red and orange components of the RGB and OGB films are slower than those obtained from the corresponding single-color films. These observations indicate that there is significant interaction among QDs with different bandgaps, which is reasonable, because wider-bandgap QDs can transfer energy or even charges themselves to QDs with narrower bandgap. These nonradiative energy or charge transfer phenomena could clearly contribute to the lower performance of the RGB and OGB QD-WLEDs compared to the single-color devices; however, because the fluorescent resonance energy transfer mechanisms are independent of the local donor concentration, this could not explain the evolution of the white light characteristics with increasing applied potential. To further explore this phenomenon, we show in Fig. S4 (in the ESM) the EL of the single-color QD light-emitting devices at different applied potentials, which demonstrates

that the EL intensity depends not only on the potential but also on the nature of the QDs employed. The green and blue QDs show the highest EL values at a given potential, whereas the red and orange QDs show significantly lower values. As shown in Fig. S4 (in the ESM), the EL signal of the green- and blue-emitting devices starts to saturate at approximately 8 V; however, the EL intensity of the orange and red devices continues to increase even at the highest potentials. These results are consistent with the fact that at low potentials, the CIE values shift to the green region of the chromaticity diagram, evolving gradually to the blue region as the voltage increases and finally shifting to the reddish or orange region at higher voltages. We also studied the evolution of the EQE of the single-color QD-LEDs at constant voltage (5 V) over the time. Figure S5 (in the ESM) clearly demonstrates that the EQE evolution depends on the type of QDs; the blue-emitting devices show the maximum EQE at the very beginning of the experiment, and the EQE decreases gradually over time. In contrast, green-, orange-, and red-emitting LEDs show an initial increase in the EQE within approximately the first 2.5 h, and then the EQE starts decreasing gradually. Note that the EQE deactivation rate of the red- and orange-emitting LEDs at constant voltage (5 V) is slower than that observed for the blue and green devices, which accounts for the observed evolution of the chromaticity indices of the RGB and OGB devices shown in Fig. S2 (in the ESM). Therefore, these results point to the variation in the EL behavior depending on the applied potential or the time evolution depending on the type of QD as the main origin of the observed evolution of the white light characteristics of the RGB and OGB devices.

In addition to the efficiency, color characteristics, and related experimental variables, there are other parameters that should be carefully analyzed for the development of light-emitting devices or displays. Specifically, the response time

of the devices is a crucial characteristic to be considered [29]. In this work, we measured the turn-on and turn-off response times of our single-color QD-LEDs and QD-WLEDs. To measure the response times, we applied a square wave potential function of constant amplitude and frequency (7 V and 50 Hz, respectively), and we measured the emitted light using a fast-response photodiode connected to an oscilloscope. Figure 7 shows the typical response of our LEDs.

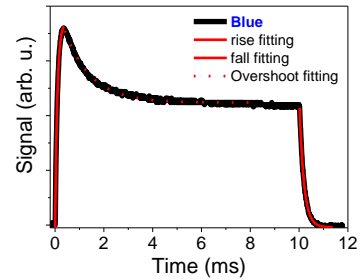


Figure 7 Response time function of our QD-LED with emission in the blue region. Solid red lines show the exponential fittings used to calculate the turn-on and turn-off response times, and dotted red line shows the overshoot fitting.

The response times extracted from the exponential fittings are shown in Table S1 (in the ESM). The turn-on time constants are on the order of 100 μ s, whereas the turn-off values are approximately 180 μ s. Further, a remarkable overshoot feature is observed in the turn-on region of the response function (Fig. 7), which is detected in all the devices measured in this work. We ascribe this overshoot to the unbalanced charge injection on both sides of the QD layer. The energy diagram in Fig. 2(a) clearly shows that the energy barrier for the hole injection process is significantly higher than that for electron injection. Therefore, we suggest that when an external potential is applied, electrons are swiftly injected into and accumulated in the QDs, and radiative recombination occurs only after the hole injection energy barrier is exceeded. In the initial stage, the injected holes recombine very efficiently with the excess

accumulated electrons, yielding enhanced light output; however, after a few milliseconds, the accumulation electrons disappears, and the optical signal reaches equilibrium. The overshoot decay was fitted to a mono-exponential function, which yielded a characteristic time of 1.1 ms. Although this is outside the scope of this work, the overshoot features should be removed by decreasing the hole injection barriers, which in turn should improve the efficiency of our devices. An excess of one type of carrier in the QD region results in charge accumulation in the QD layer, which increases the probability of nonradiative three-body Auger relaxation, thus limiting the efficiency of radiative recombination [38].

Finally, we studied the stability of the QD-LEDs during long operation periods; in particular, we measured the optical signal emitted from our devices while an external potential (5 V) was applied continuously for 20 h. Fig. 8(a) shows the evolution of the EL intensity (red line) and the current density (black line) of a green-light-emitting device with the aging time at a constant potential. The emitted light intensity clearly decreases over the aging period, reaching 50% of the initial intensity after 5.4 h of continuous operation. After 20 h, the remaining signal is almost 30% of the initial signal, suggesting the relative stability of our devices. Note that the decrease in the EL is accompanied by a significant decrease in the overall current density flowing through the device. In fact, an increase in the normalized EQE is observed during the first 2.5 h, followed by a gradual decrease at longer intervals (Fig. S5 (in the ESM)).

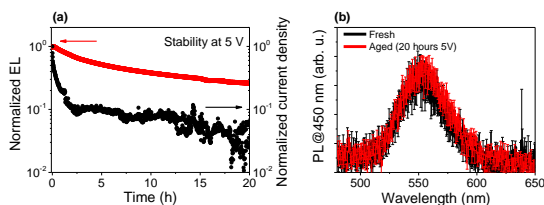


Figure 8 (a) Normalized EL intensity (red line) and current density (black line) of a green-light-emitting QD-LED as a

function of the aging time at 5 V. (b) Absolute PL spectra of the green QDs inserted in the active area of a complete device ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) before and after aging at 5 V for 20 h. Vertical bars indicate the measurement error at each wavelength.

To further explore the origins of the relative but limited stability of our devices, we measured the PL of the active area of the green-light-emitting working device before and after aging at 5 V 20 h. Figure 8(b) shows the absolute PL signals of the green-light-emitting QDs before and after aging of the device; the PL signal of the QDs clearly remains unchanged after the aging process, which demonstrates that the QDs are completely stable under long-term operation. Therefore, the decrease in the EL and current density cannot be ascribed to degradation of the light-active material, i.e., QDs. Some precedents in the literature suggest that the acidic nature of PEDOT:PSS may damage the interface with the ITO [39-41]. In fact, our results point clearly to that hypothesis, because degradation of the PEDOT:PSS/ITO interface would lead to a significant decrease in the current density and EL intensity of the system (Fig. 8(a)). Future works will focus on chemical treatment of the PEDOT:PSS layer to decrease its acidity or even on its replacement with an alternative HIL. The degradation of the HIL has important implications for the devices performance, not only because the intensity of the emitted light decreases, but also because it might induce significant variation of the white light color of mixed-QD WLEDs. If the PEDOT:PSS/ITO interface degrades, charge injection at a given potential becomes less likely, and therefore, the current density is lowered, as demonstrated in Fig. 8(a). For the single-color devices, this affects only the intensity of the emitted light; however, different behavior is observed for the QD-WLEDs. In the latter case, when the charge injection is gradually hampered, the charge carriers are injected more selectively to the QDs with narrower bandgaps because the energy barriers are lower. This behavior promotes a gradual variation

of the chromaticity indices toward the reddish region, as shown in Fig. S2 (in the ESM), because the red component of the EL spectrum becomes gradually more intense compared to the blue and green components. Therefore, maintaining a constant charge injection efficiency for a long period not only ensures constant EL intensity but also good stability of the white light characteristics.

4 Conclusions

In summary, we prepared and characterized bright visible-light-emitting devices covering the entire visible spectrum, including white LEDs prepared through two different approaches, RGB and OGB. Very importantly, we provide new insights on the performance of the QD-WLEDs, suggesting two feasible mechanisms that account for the observed variations of the white light characteristics. First, the energy and/or charge transfer mechanisms from QDs with wider bandgap toward those with a narrower bandgap are to some extent responsible for the limited efficiency of the RGB and OGB devices compared to the single-color QD-LEDs. Second, we demonstrated that the different EL intensities of the blue, green, orange, and red QD-LEDs at the scanned potentials account for the evolution of the chromaticity indices of the RGB and OGB devices when the potential is increased. Additionally, we demonstrated that the QDs are totally stable over long operation periods (> 20 h) at constant voltage; however, our results suggest degradation of the PEDOT:PSS/ITO interface, which causes limited charge injection into the wider-bandgap QDs, thus contributing to the variation of the white light characteristics from the white region of the diagram to the reddish. These phenomena have scarcely been explored to date, and we suggest that replacing the PEDOT:PSS with an alternative HIL would lead not only to more stable devices, but also to QD-WLEDs with more reliable white light characteristics. Finally, we contribute valuable information about the characterization of the response time and life time of the QD-LEDs. Note that all these studies are crucial to the development of the next generation of ultrathin bright electroluminescent displays with the extremely wide palette of colors that inorganic QDs

may afford.

Acknowledgements

The work was supported by MINECO of Spain (No. MAT2016-76892-C3-1-R) and by Generalitat Valenciana (No. PROMETEOII/2014/020). B.C.H is grateful to the support of the National Council of Technological and Scientific Development (CNPq), Brazil, through the Science without Borders program.

Electronic Supplementary Material: Supplementary material (characterization equipment, HR-TEM images, evolution of the chromaticity indexes, transient PL decay of the blue QDs film, EL at different applied potentials, evolution of the normalized EQE, response time of the turn-on and turn-off processes) is available in the online version of this article at <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1773-2>.

References

- [1] Ekimov, A. I.; Onushchenko, A. A. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals. *J. Exp. Theoret. Phys. Lett.* **1981**, *34*, 345.
- [2] Derfus, A. M.; Chan, W. C.; Bhatia, S. N. Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots. *Nano letters* **2004**, *4*, 11-18.
- [3] Jamieson, T.; Bakhshi, R.; Petrova, D.; Pockock, R.; Imani, M.; Seifalian, A. M. Biological applications of quantum dots. *Biomaterials* **2007**, *28*, 4717-4732.
- [4] Ko, D.-K.; Maurano, A.; Suh, S. K.; Kim, D.; Hwang, G. W.; Grossman, J. C.; Bulović, V.; Bawendi, M. G. Photovoltaic performance of pbs quantum dots treated with metal salts. *ACS nano* **2016**, *10*, 3382-3388.
- [5] Li, X.; Wu, Y.; Zhang, S.; Cai, B.; Gu, Y.; Song, J.; Zeng, H. Quantum dots: CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: Room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes. *Advanced Functional Materials* **2016**, *26*, 2584-2584.
- [6] Liu, M.; Voznyy, O.; Sabatini, R.; de Arquer, F. P. G;

- Munir, R.; Balawi, A. H.; Lan, X.; Fan, F.; Walters, G.; Kirmani, A. R. Hybrid organic-inorganic inks flatten the energy landscape in colloidal quantum dot solids. *Nat. Mater.* **2016**, *16*, 258-263.
- [7] Liu, M.; de Arquer, F.; Li, Y.; Lan, X.; Kim, G. H.; Voznyy, O.; Jagadamma, L. K.; Abbas, A. S.; Hoogland, S.; Lu, Z. Double-sided junctions enable high-performance colloidal-quantum-dot photovoltaics. *Advanced Materials* **2016**, *28*, 4142-4148.
- [8] Kim, G.-H.; García de Arquer, F. P.; Yoon, Y. J.; Lan, X.; Liu, M.; Voznyy, O.; Yang, Z.; Fan, F.; Ip, A. H.; Kanjanaboos, P. et al. High-efficiency colloidal quantum dot photovoltaics via robust self-assembled monolayers. *Nano letters* **2015**, *15*, 7691-7696.
- [9] Rekemeyer, P. H.; Chang, S.; Chuang, C. H. M.; Hwang, G. W.; Bawendi, M. G.; Gradečak, S. Enhanced photocurrent in pbs quantum dot photovoltaics via ZnO nanowires and band alignment engineering. *Advanced Energy Materials* **2016**, *6*, 1600848.
- [10] Sargent, E.; McDonald, S. A.; Zhang, S.; Levina, L.; Konstantatos, G.; Cyr, P., Three-dimensional bicontinuous heterostructures, method of making, and their application in quantum dot-polymer nanocomposite photodetectors and photovoltaics. U.S. Patents 20130244366, September 19, 2013.
- [11] Lhuillier, E.; Scarafagio, M.; Hease, P.; Nadal, B.; Aubin, H.; Xu, X. Z.; Lequeux, N.; Patriarche, G.; Ithurria, S.; Dubertret, B. Infrared photodetection based on colloidal quantum-dot films with high mobility and optical absorption up to thz. *Nano letters* **2016**, *16*, 1282-1286.
- [12] Hwang, D. K.; Lee, Y. T.; Lee, H. S.; Lee, Y. J.; Shokouh, S. H.; Kyhm, J.-h.; Lee, J.; Kim, H. H.; Yoo, T.-H.; Nam, S. H. Ultrasensitive pbs quantum-dot-sensitized InGaZnO hybrid photoinverter for near-infrared detection and imaging with high photogain. *NPG Asia Materials* **2016**, *8*, e233.
- [13] Gao, J.; Nguyen, S. C.; Bronstein, N. D.; Alivisatos, A. P. Solution-processed, high-speed, and high-quantum-efficiency quantum dot infrared photodetectors. *ACS photonics* **2016**, *3*, 1217-1222.
- [14] Mashford, B. S.; Stevenson, M.; Popovic, Z.; Hamilton, C.; Zhou, Z.; Breen, C.; Steckel, J.; Bulovic, V.; Bawendi, M.; Coe-Sullivan, S. High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection. *Nature Photonics* **2013**, *7*, 407-412.
- [15] Lee, K.-H.; Lee, J.-H.; Song, W.-S.; Ko, H.; Lee, C.; Lee, J.-H.; Yang, H. Highly efficient, color-pure, color-stable blue quantum dot light-emitting devices. *ACS nano* **2013**, *7*, 7295-7302.
- [16] Lee, K.-H.; Lee, J.-H.; Kang, H.-D.; Park, B.; Kwon, Y.; Ko, H.; Lee, C.; Lee, J.; Yang, H. Over 40 cd/a efficient green quantum dot electroluminescent device comprising uniquely large-sized quantum dots. *ACS nano* **2014**, *8*, 4893-4901.
- [17] Zhang, H.; Wang, S.; Sun, X.; Chen, S. Solution-processed vanadium oxide as an efficient hole injection layer for quantum-dot light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 817-823.
- [18] Dai, X.; Zhang, Z.; Jin, Y.; Niu, Y.; Cao, H.; Liang, X.; Chen, L.; Wang, J.; Peng, X. Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots. *Nature* **2014**, *515*, 96-99.
- [19] Sanchez, R. S.; Binetti, E.; Torre, J. A.; Garcia-Belmonte, G.; Striccoli, M.; Mora-Sero, I. All solution processed low turn-on voltage near infrared leds based on core-shell PbS-CdS quantum dots with inverted device structure. *Nanoscale* **2014**, *6*, 8551-8555.
- [20] Anikeeva, P. O.; Halpert, J. E.; Bawendi, M. G.; Bulovic, V. Quantum dot light-emitting devices with electroluminescence tunable over the entire visible spectrum. *Nano letters* **2009**, *9*, 2532-2536.
- [21] Moreels, I.; Justo, Y.; De Geyter, B.; Haustraete, K.; Martins, J. C.; Hens, Z. Size-tunable, bright, and stable PbS quantum dots: A surface chemistry study. *ACS nano* **2011**, *5*, 2004-2012.
- [22] Steckel, J. S.; Ho, J.; Hamilton, C.; Xi, J.; Breen, C.; Liu, W.; Allen, P.; Coe-Sullivan, S. Quantum dots: The ultimate down-conversion material for LCD displays. *Journal of the Society for Information Display* **2015**, *23*, 294-305.
- [23] Shirasaki, Y.; Supran, G. J.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies. *Nat. Photonics* **2013**, *7*,

- 13-23.
- [24] Yang, Y.; Zheng, Y.; Cao, W.; Titov, A.; Hyvonen, J.; Manders, J. R.; Xue, J.; Holloway, P. H.; Qian, L. High-efficiency light-emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures. *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 259-266.
- [25] Lee, K.-H.; Han, C.-Y.; Kang, H.-D.; Ko, H.; Lee, C.; Lee, J.; Myoung, N.; Yim, S.-Y.; Yang, H. Highly efficient, color-reproducible full-color electroluminescent devices based on red/green/blue quantum dot-mixed multilayer. *ACS nano* **2015**, *9*, 10941-10949.
- [26] Han, J.; Bong, J.; Lim, T.; Lee, K.-H.; Yang, H.; Ju, S. Water repellent spray-type encapsulation of quantum dot light-emitting diodes using super-hydrophobic self-assembled nanoparticles. *Applied Surface Science* **2015**, *353*, 338-341.
- [27] Qian, L.; Zheng, Y.; Xue, J.; Holloway, P. H. Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures. *Nature photonics* **2011**, *5*, 543-548.
- [28] Bae, W. K.; Park, Y.-S.; Lim, J.; Lee, D.; Padilha, L. A.; McDaniel, H.; Robel, I.; Lee, C.; Pietryga, J. M.; Klimov, V. I. Controlling the influence of auger recombination on the performance of quantum-dot light-emitting diodes. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2661.
- [29] Caruge, J.; Halpert, J.; Wood, V.; Bulović, V.; Bawendi, M. Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers. *Nature Photonics* **2008**, *2*, 247-250.
- [30] Anikeeva, P. O.; Halpert, J. E.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. Electroluminescence from a mixed red-green-blue colloidal quantum dot monolayer. *Nano Letters* **2007**, *7*, 2196-2200.
- [31] Kim, T.-H.; Cho, K.-S.; Lee, E. K.; Lee, S. J.; Chae, J.; Kim, J. W.; Kim, D. H.; Kwon, J.-Y.; Amaratunga, G.; Lee, S. Y. Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing. *Nature photonics* **2011**, *5*, 176-182.
- [32] Wood, V.; Panzer, M. J.; Chen, J.; Bradley, M. S.; Halpert, J. E.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. Inkjet-printed quantum dot-polymer composites for full-color ac-driven displays. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 2151-2155.
- [33] Kim, K.; Woo, J. Y.; Jeong, S.; Han, C. S. Photoenhancement of a quantum dot nanocomposite via uv annealing and its application to white leds. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 911-914.
- [34] Bae, W. K.; Char, K.; Hur, H.; Lee, S. Single-step synthesis of quantum dots with chemical composition gradients. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 531-539.
- [35] Rurack, K.; Spieles, M. Fluorescence quantum yields of a series of red and near-infrared dyes emitting at 600-1000 nm. *Analytical chemistry* **2011**, *83*, 1232-1242.
- [36] Bender, V. C.; Marchesan, T. B.; Alonso, J. M. Solid-state lighting: A concise review of the state of the art on led and oled modeling. *IEEE Industrial Electronics Magazine* **2015**, *9*, 6-16.
- [37] Chen, H.; Hui, S. Dynamic prediction of correlated color temperature and color rendering index of phosphor-coated white light-emitting diodes. *IEEE Transactions on Industrial Electronics* **2014**, *61*, 784-797.
- [38] Shimizu, K.; Woo, W.; Fisher, B.; Eisler, H.; Bawendi, M. G. Surface-enhanced emission from single semiconductor nanocrystals. *Physical review letters* **2002**, *89*, 117401.
- [39] Murase, S.; Yang, Y. Solution processed moo3 interfacial layer for organic photovoltaics prepared by a facile synthesis method. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 2459-2462.
- [40] Cho, A.; Kim, S.; Kim, S.; Cho, W.; Park, C.; Kim, F. S.; Kim, J. H. Influence of imidazole-based acidity control of PEDOT: PSS on its electrical properties and environmental stability. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2016**, *54*, 1530-1536.
- [41] Jasieniak, J. J.; Seifert, J.; Jo, J.; Mates, T.; Heeger, A. J. A solution-processed MoO_x anode interlayer for use within organic photovoltaic devices. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 2594-2605.

Electronic Supplementary Material

Device performance and light characteristics stability of quantum-dot-based white-light-emitting diodes

Bruno Clasen Hames, Iván Mora-Seró, and Rafael S. Sánchez† (✉)

Institute of Advanced Materials (INAM), Universitat Jaume I, 12071 Castellón, Spain

†Present address: Department of Chemistry, University of Liverpool, Crown St., L69 3BX, Liverpool, United Kingdom

Supporting information to <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1773-2>

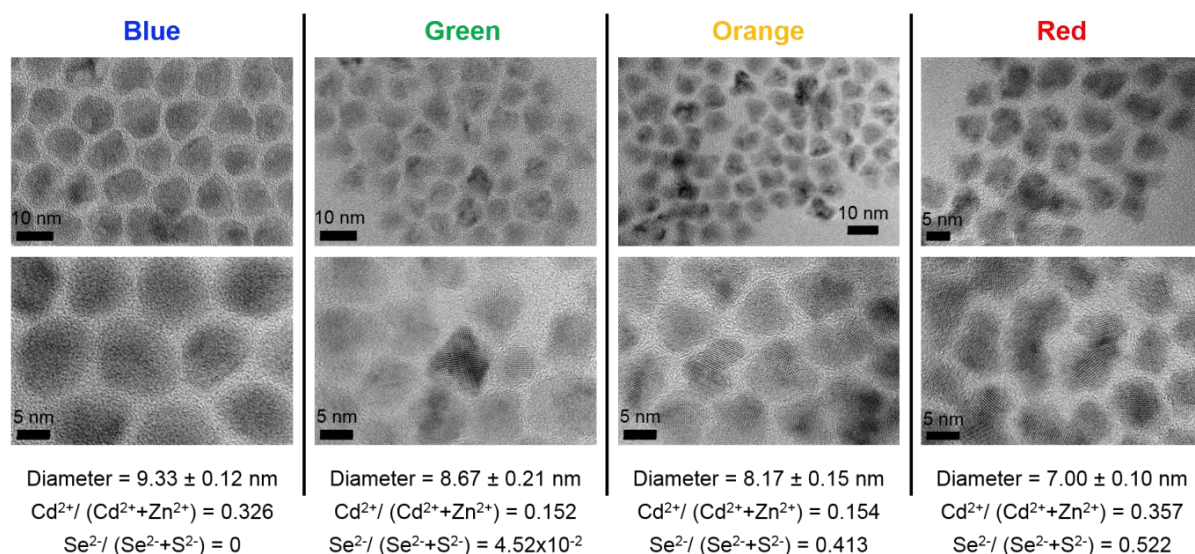


Figure S1 HR-TEM images of the blue, green, orange and red QDs at different magnifications. The estimated averaged sizes, as well as the EDX atomic ratios of Cd, Zn, Se and S are indicated below the images.

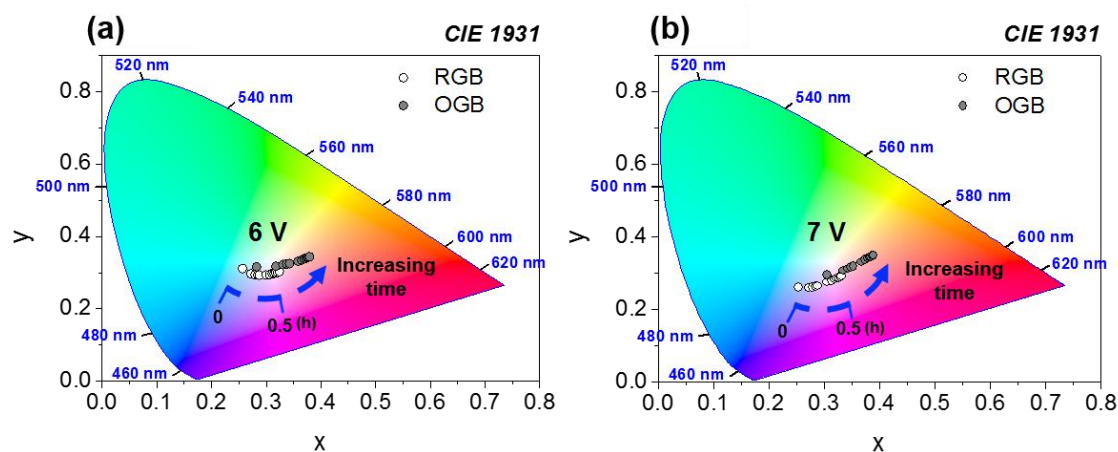


Figure S2 evolution of the chromaticity indexes of the RGB and OGB devices at constant voltage during 0.5 hours: (a) 6 Volts and (b) 7 Volts.

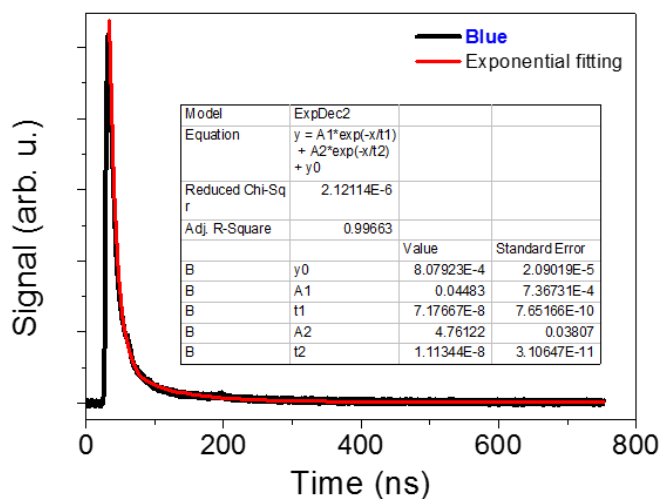


Figure S3 transient PL decay of the blue QDs film on glass ($\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm, 0. mJ/pulse, 10 Hz). The red line corresponds to the fitting using a double exponential function.

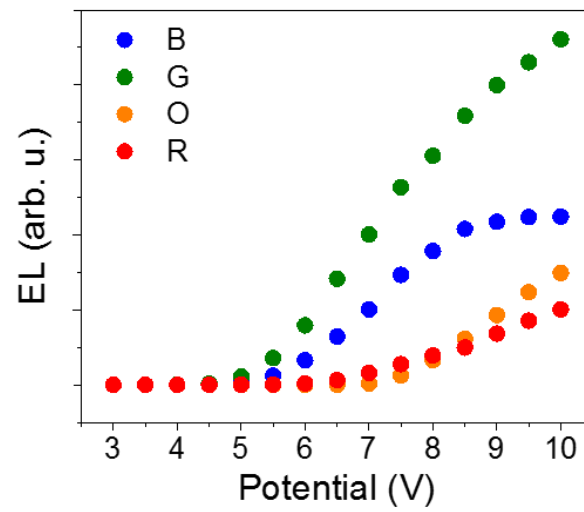


Figure S4 EL of the blue, green, orange and red QD-LEDs at different applied potentials.

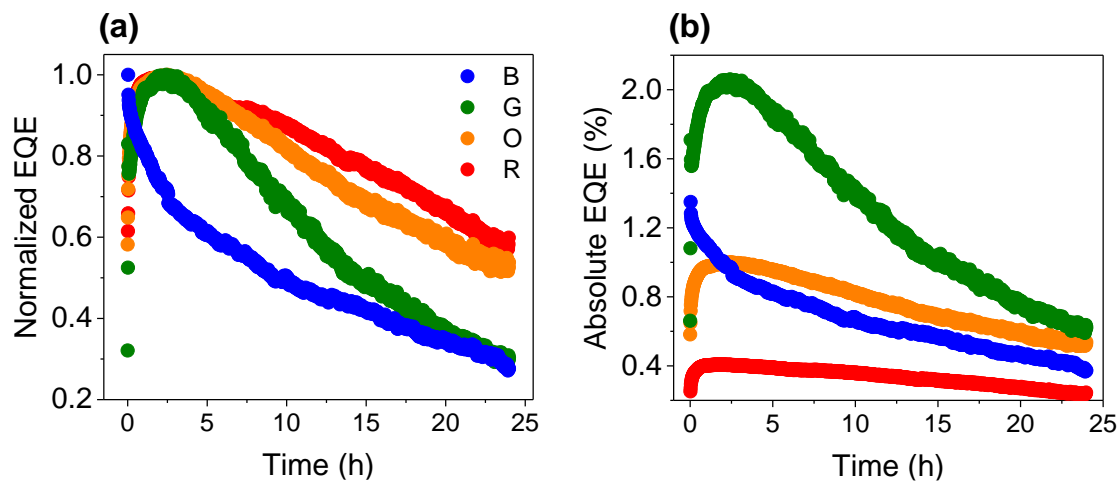


Figure S5 evolution of the normalized (a) and absolute (b) EQE values of the QD-LEDs as a function of the aging time at 5 Volts.

Table S1 response time of the turn-on (rise time) and turn-off (fall time) processes measured for the single color QD-LEDs and the white light-emitting QD-WLEDs using a square wave potential function of constant amplitude and frequency (7 Volts and 50 Hz).

QD-LED	Rise time (μs)	Fall time (μs)
Blue	90.8	184.5
Green	91.1	188.5
Orange	103.8	184.0
Red	128.5	168.2
RGB	109.6	180.4
OGB	118.4	163.9

* all graphs fitted to single exponential functions.

Address correspondence to First A. Rafael S. Sánchez, rasanche@uji.es

6 Publicación 4

6.1 A Comparative Study of Light-Emitting Diodes Based on All-Inorganic Perovskite Nanoparticles (CsPbBr₃) Synthesized at RT and by a Hot-Injection Method

En este capítulo será presentado el trabajo, *A Comparative Study of Light-Emitting Diodes Based on All-Inorganic Perovskite Nanoparticles (CsPbBr₃) Synthesized at RT and by a Hot-Injection Method*, publicado en la revista *CHEMPLUSCHEM* con DOI : 10.1002/cplu.201800014.

A Comparative Study of Light-Emitting Diodes Based on All-Inorganic Perovskite Nanoparticles (CsPbBr₃) Synthesized at Room Temperature and by a Hot-Injection Method

Bruno Clasen Hames,[†] Rafael Sánchez Sánchez,[§] Azhar Fakharuddin,^{†,‡} Iván Mora-Seró^{†*}

[†]Institute of Advanced Materials (INAM), Universitat Jaume I, 12071 Castelló, Spain

[§]Department of Chemistry, University of Liverpool, Crown St., L69 3BX, Liverpool, United Kingdom

[‡]Department of Physics, University of Konstanz, 78457 Konstanz, Germany

*corresponding author I.M.S.: sero@uji.es

Abstract: Perovskite nanoparticles (PeNPs) have been extensively studied for optoelectronic applications, owing to their extremely high photoluminescence quantum yield, tunable band gap, and exceptionally narrow emission spectra. Therefore, PeNPs are considered excellent candidates for the development of high-efficiency, low-cost, wide-gamut and high-purity color displays. However, their synthesis typically involves multistep cumbersome processes that might hinder its commercial development. Herein, green light-emitting diodes (LEDs) prepared by using all-inorganic PeNPs CsPbBr₃ synthesized at room temperature (RT) are reported and their performance compared with those prepared by a traditional hot-injection method. Insights into the morphology and optoelectronic properties of RT PeNPs are provided through AFM and TEM employing them in LEDs.

Keywords: light-emitting diodes • nanoparticles • perovskite phases • photochemistry • synthesis design

CHEMPLUSCHEM

DOI: 10.1002/cplu.201800014

Introduction

All-inorganic perovskite nanoparticles (PeNPs) with the general formula CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) have gained attention in the scientific community, owing to their outstanding optoelectronic properties, such as extremely high photoluminescence quantum yield (PLQY; as high as 90 %); narrow emission spectra (full-width at half-maximum (FWHM) \approx 12 - 42 nm); tunable band gap, depending on particle size and composition; low preparation cost; and abundance of precursor materials.¹⁻⁴ Since their emergence in 2014, PeNPs have been considered an excellent candidate as primary semiconductors in photodetectors,⁵ light-emitting electrochemical cells,⁶ photochemical conversion,⁷ solar cells,^{8,9} lasers,¹⁰ and light-emitting diodes (LEDs).¹¹⁻¹⁶ The particularly interesting optoelectronic characteristics of PeNPs make this family of materials an exceptional alternative for the development of unprecedented high-quality full-color displays.

In just two years of research, LEDs based on PeNPs synthesized by the hot-injection (HI) method have reached external quantum efficiencies (EQEs) beyond 8 %, ¹⁷ which is an outstanding achievement compared to other technologies. Nowadays, the cadmium-based quantum dots (Cd-QDs) LEDs, which have been extensively investigated during the last two decades, have a state of the art EQE \approx 20.5 % for red LEDs.^{18,19} Nonetheless, there are some limiting factors that hinder industrial application for quotidian purposes. Cd-QDs employ hazardous elements, such as cadmium, in their synthesis and requires relatively high temperature; controlled atmosphere to avoid undesired oxidation reactions; the use of expensive raw materials, and most importantly, sophisticated core/shell structures to reach high PLQYs.

Soon after the first report of organic-inorganic hybrid PeNPs by Pérez-Prieto and co-workers,²⁰ Kovalenko and co-workers synthesized,¹ for the first time, all-inorganic PeNPs through a HI method; a method that requires high temperature. However, a more recent low-temperature compatible synthesis was reported in 2016.²¹ The new methodology exploits a supersaturated recrystallization method, which transfers the Cs⁺, Pb²⁺ and the X⁻ ions dissolved in *N,N*-dimethylformamide (DMF) to a nonpolar solvent (toluene) at room temperature (RT). Surprisingly, these PeNPs also presented PLQY values above 90 %. This new method significantly simplifies the synthesis of semiconductor nanocrystals without the need of high temperatures or controlled atmosphere. Despite the relative simplicity of the synthetic method and outstanding optical properties of the nanocrystals, their application in an optoelectronic device has not yet been reported.

A crucial parameter to be taken into account towards the preparation of high-efficiency LEDs based on PeNPs is the careful removal of excess organic solvents and surfactants, which are essential for a proper nucleation and controlled crystallization, present in the crude solution. Therefore, great attention must be paid to the purification process of the nanoparticles (NPs),

which would otherwise decrease the PLQY or even lead to PeNP aggregation and subsequent precipitation. Swarnkar and co-workers recently developed a purification method by using MeOAc; an antisolvent to remove excess nonvolatile solvents and reagents without inducing agglomeration.⁸ Li and co-workers demonstrated the preparation of LEDs with high efficiency from solution-processed CsPbBr₃ NPs through balancing surface passivation and carrier injection by means of ligand density control with a mixture of hexane/ethyl acetate as a solvent.¹⁵ Despite growing research progress in PeNPs, the stability of colloidal solutions and stable device lifetime are yet to be demonstrated.

Herein, we report, for the first time, the preparation of green LEDs by using CsPbBr₃ PeNPs synthesized at RT as a light-emitting material; this could be an important step forward from an industrial point of view, upon taking into account the simplicity of the synthetic method. We note that the RT PeNPs demonstrate inferior performance, owing to poorer size distribution, and perhaps the fact that no further purification was applied, compared with the HI PeNPs, for which solvent purification led to improved NP morphology.

Results and Discussion

Green light-emitting CsPbBr₃ PeNPs have been prepared through two different methods (see Experimental Section for further details). We use the HI method, previously reported in the literature to yield suitable PeNPs for the preparation of LEDs for comparison with the optoelectronic properties of RT PeNPs. Both methodologies produced CsPbBr₃ NPs with cubic structures, as determined by XRD (Figure S1 in the Supporting Information). Figure 1 shows the absorbance and photoluminescence (PL) spectra measured for the PeNPs prepared through the two different approaches. The RT NPs exhibit PLQY of 49 (solution) and 15 % (film), the emission maximum (λ_{em}^{max}) of which is centered at $\lambda = 509$ nm and the PL spectrum shows a FWHM of 29 nm; whereas the HI PeNPs show a PLQYs of 60 (solution) and 20 % (film) and the emission band is centered at 514 nm (FWHM 28 nm). In both cases, the PL spectra are situated within the green spectral region, with a slight bathochromic shift of 5 nm for the PeNPs synthesized through the HI method. This redshift between the PL emission bands of the two PeNPs is due to the purification performed on HI PeNPs, as proposed by Li et. al.¹⁵ We note a similar redshift for the HI PeNPs before and after purification (see Figure S2 in the Supporting Information).

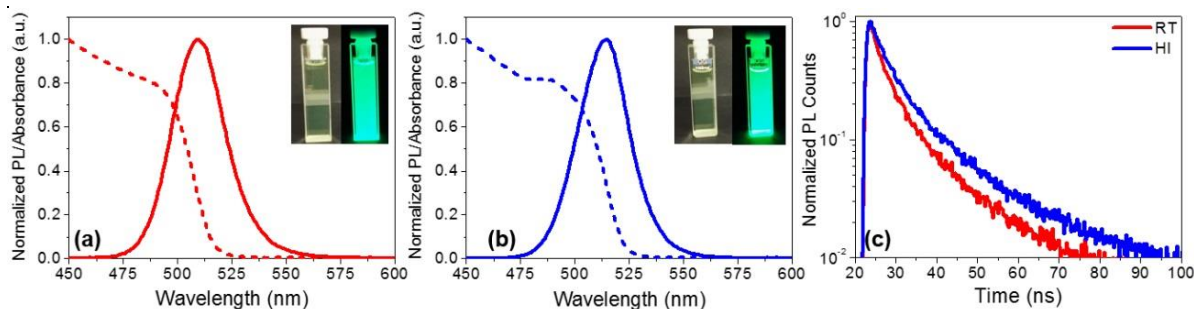


Figure 1. Absorbance (dashed line) and PL (solid line) spectra of green light-emitting CsPbBr_3 PeNPs synthesized (a) at RT and (b) by the HI method. The PL spectra were measured at an excitation wavelength of $\lambda_{\text{exc}} = 440$ nm for both NPs. The insets show the solutions under white light and under UV light. (c) Transient PL decay curves for the RT (red) and HI (blue) PeNPs.

The Stokes shift observed in Figure 1(a) and Figure 1(b) for both types of PeNPs is also very similar: approximately 105 (21) and 118 meV (24 nm) for the RT and HI PeNPs, respectively. CdSe/CdS , CdSe/CdPbS and CdSe/CdZnS quantum dots (QDs) typically show Stokes shift values of approximately 400 meV, which are significantly larger than those observed for PeNPs.²² The smaller Stokes shifts observed herein imply that the PL of the PeNPs arises from a direct exciton recombination process, which is in good agreement with previous reports.^{23,24} The absorbance onset of the PeNPs prepared at RT starts at $\lambda = 525$ nm, whereas that observed for the HI PeNPs starts at $\lambda = 531$ nm. From the absorbance spectrum, it is possible to estimate the optical band gap of the two types of PeNPs from a Tauc plot, (Figure S3 in the Supporting Information). The calculated band gaps match closely: 2.40 and 2.37 eV for the RT and HI methods, respectively (Figure S3 in the Supporting Information).²⁵ These results are in a good agreement with previous reports that have been used as a reference for this study.^{11,21} Figure 1(c) shows the transient PL decay for both types of PeNPs (in solution). Although a distinction between slow and fast decay, which is typically ascribed to nonradiative and radiative processes, respectively, is hard to make, quantitative analysis of the two shows a larger nonradiative lifetime for the HI PeNPs. As recently reported by Tress, a longer nonradiative lifetime (or a higher radiative yield) leads to higher internal quantum efficiency (IQE).²⁶

Figures 2(a) and 2(b) shows the high-resolution (HR) TEM images of the RT and HI PeNPs, respectively. Both PeNPs show size distribution with values below 20 nm and well-defined crystalline planes. However, we clearly observe that the geometry for the two types of PeNPs studied is significantly different; it is more rectangular for the RT nanocrystals and more square for the nanocrystals synthesized through the HI method. The PL spectra of the PeNPs were transformed into the corresponding chromaticity indexes and plotted in the CIE 1931 color space chromaticity diagram. As shown in Figure 2(c), the red dot (0.057,0.642) and the blue dot (0.068,0.696) represent those chromaticity indexes corresponding to the PL spectra of the RT

and HI PeNPs, respectively; the proximity of the CIE values to the curve edge indicates the pure color nature of the emitted light.

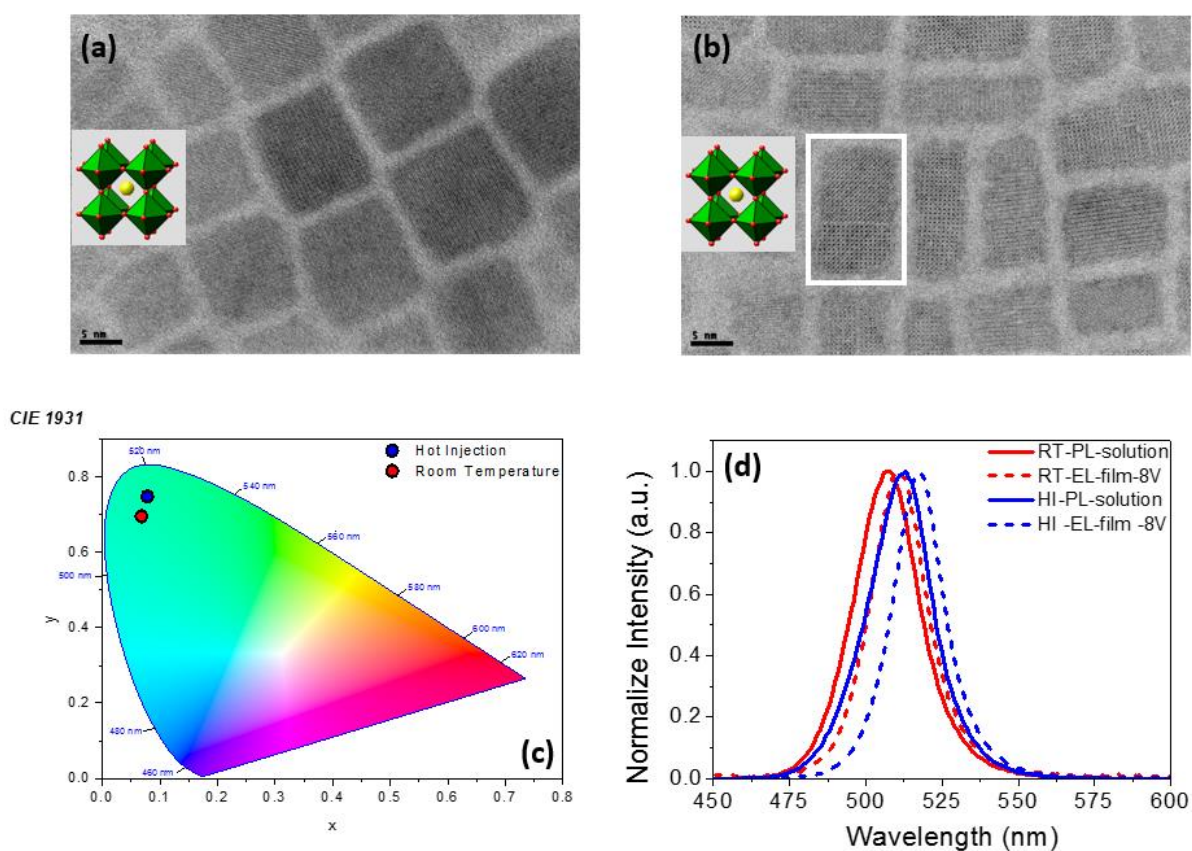


Figure 2. HR-TEM images of the (a) RT and (b) HI PeNPs nanocrystals. The white rectangle in (b) highlights defective NPs. (c) Chromaticity indexes corresponding to the PL spectra for the RT (red) and HI (blue) PeNPs plotted in the CIE 1931 diagram; and (d) PL in solution (solid lines) with hexane as solvent and the electroluminescence (EL) spectra (dashed lines) of the PeNPs synthesized at RT and by means of the HI method.

Figure 2(d) shows the PL (in solution) and EL spectra of a complete device (8 V) for the PeNPs synthesized at RT and by means of the HI method. A small redshift between PL of NPs in solution and EL from PeNPs layers is evident for both kinds of NPs. The redshift in the spectra (for EL) could be explained by the Stark effect, for example, the redshift in presence of high electric field. Also, because recombination of hot electrons, which are present owing to the applied bias, is not the same as that in the case of PL radiative recombination is in a steady state, and may lead to such a spectral shift.²⁷

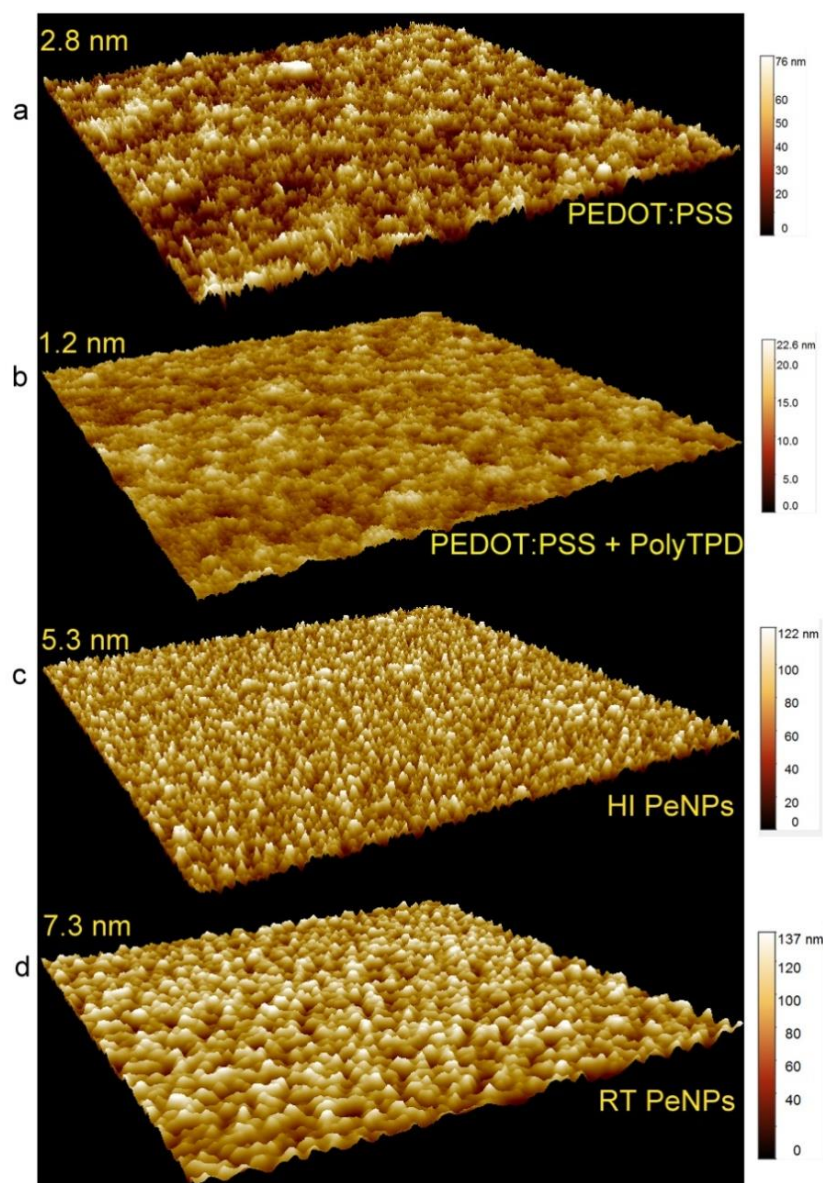


Figure 3. AFM images of PEDOT:polystyrene sulfonate (PSS); (a), PEDOT:PSS with a thin layer of Poly-TPD on top (b), HI PeNPs (c) and RT PeNPs (d) deposited on top of a PEDOT/Poly-TPD layer. The r.m.s. roughness is marked at the top left of each image. The scan area is $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$.

To determine the surface coverage and surface roughness of the films, we recorded the topography of as-deposited films by means of AFM on a relatively large area ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$). The root-mean-square (r.m.s) roughness calculated for poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) was 2.8 nm, which reduced to 1.2 nm if a thin layer of poly[*N,N'*-bis(4-butylphenyl)-*N,N'*-bisphenylbenzidine] (Poly-TPD) was deposited on top, which suggested the formation of a smoother surface (Figure 3(b)). The HI PeNPs showed a smaller r.m.s. roughness value (5.3 nm) than that of RT PeNPs (7.3 nm), which suggested that the former led to a smooth film formation, probably owing to a narrow size distribution and smaller particle size. A lower surface roughness and narrow size distribution are prerequisites to high-performing LEDs.

Furthermore, the RT method leads to the formation of small clusters in the film, which might hinder the performance of the device.

We employed both kinds of nanocrystals as absorber material for LEDs, see Experimental Section. Figure 4(a) depicts the energy-level diagram of the materials employed for the complete devices, whereas Figure 4(b) and (c) shows a photograph of the green LED at 8 V prepared at RT and by HI, respectively. EL spectra at different applied voltages are depicted in Figure S4 in the Supporting Information. All of the devices were prepared by using ITO as the substrate, a thin layer of PEDOT:PSS as a hole transport material on top of the ITO, then a poly-TPD layer as an electron blocking layer, followed by the deposition of the PeNPs and a TPBi layer as an electron transport material. To finally complete the devices, the thermal evaporation of aluminum electrodes was performed.

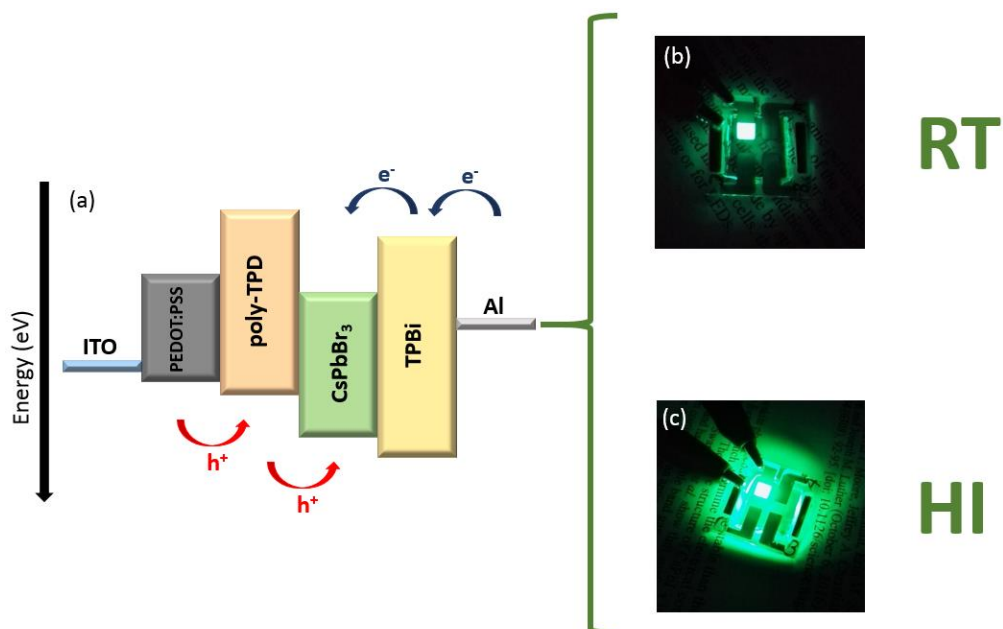


Figure 4. (a) Energy diagram of the materials employed for the preparation of the PeNPs-LEDs. ITO = indium tin oxide, TPBi = 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1 H-benzimidazole). Bright-green LEDs driven at 8 V, with PeNPs prepared at (b) RT and (c) by means of the HI method.

The performances of the LEDs prepared with both PeNPs was studied. Figure 5 shows the electro-optical response of the LEDs prepared with the RT and HI PeNPs. Figure 5(a) shows the current density of both kinds of PeNPs. Devices prepared with PeNPs synthesized through the HI method show lower current at low applied voltages. At voltages between 8 and 9 V, both devices exhibit similar current densities. However, at voltages beyond 9 V, the HI particles show higher current density values. These variations probably arise from the different synthetic procedures (the HI involves high-temperature synthesis and a subsequent purification that yields high-quality PeNPs); see the Experimental Section. Figure 5(b) reveals significant variations of the current efficiency values, depending on the PeNPs employed. Higher PLQYs and the lower

currents contribute to the observed higher efficiency for HI LEDs. The maximum current efficiency value observed was $0.7 \text{ Cd}\cdot\text{A}^{-1}$, which corresponded to the devices prepared from the HI particles. The data plotted in Figure 5(c) show that the maximum luminance values range from $303.2 \text{ Cd}\cdot\text{m}^{-2}$ for HI PeNPs and $2.66 \text{ Cd}\cdot\text{m}^{-2}$ for RT PeNPs. Consequently, the maximum EQE values range from 0.31 % for the HI PeNPs and 0.01 % for the RT PeNPs. It is worth highlighting that all devices show turn-on voltages of approximately 4 V, regardless of the type of PeNPs employed, and all the devices were measured from 4 to 10 V.

The clear difference in EQE of both kinds of NPs (Figure 5(d)), of which HI PeNPs exhibit superior performance, can be attributed to several factors. The first concerns the synthesis process; the PeNPs synthesized by the HI method provide PeNPs of higher quality than those prepared at RT. Different factors could contribute to this result; on one hand, HI PeNPs presented a narrower size distribution (Figure 2(a) and (b)), to prevent small variations in the band gap acting as traps and reducing the performance of the LEDs. On the other hand, the rectangular shape of PeNPs prepared at RT probably arises from the merging of different NPs and defects at the boundary between the original particles; see, for example, the NPs highlighted by a white rectangle in Figure 2(b). The higher radiative yield of the HI PeNPs (a ratio between nonradiative and radiative recombination) is another reason for their high performance (see Figure 1(c)). The lower PLQY of particles synthesized at RT compared with those prepared through the HI method also indicates a higher degree of lattice defects for the RT PeNPs. Moreover, the purification method also introduces differences between both systems; this is the second factor that affects lower performance of the devices prepared with RT NPs. In a single synthesis exploiting the HI method, it is possible to prepare a larger amount of material and apply some purification processes to remove excess organic solvents, which is not possible with the synthesis at RT because the amount of material obtained after each synthesis is relatively small. Finally, the lower roughness of HI PeNPs also favors the higher performance of this kind of NPs.

It must be noted that the stability of the devices is still in question because both the LEDs starts to degrade at an applied bias 8 V (Figure S5 in the Supporting Information), as also evident from a sudden drop in EQE (Figure 5(d)). However, the stability of these devices is in the scope of our future studies and will be explained in details in our upcoming reports.

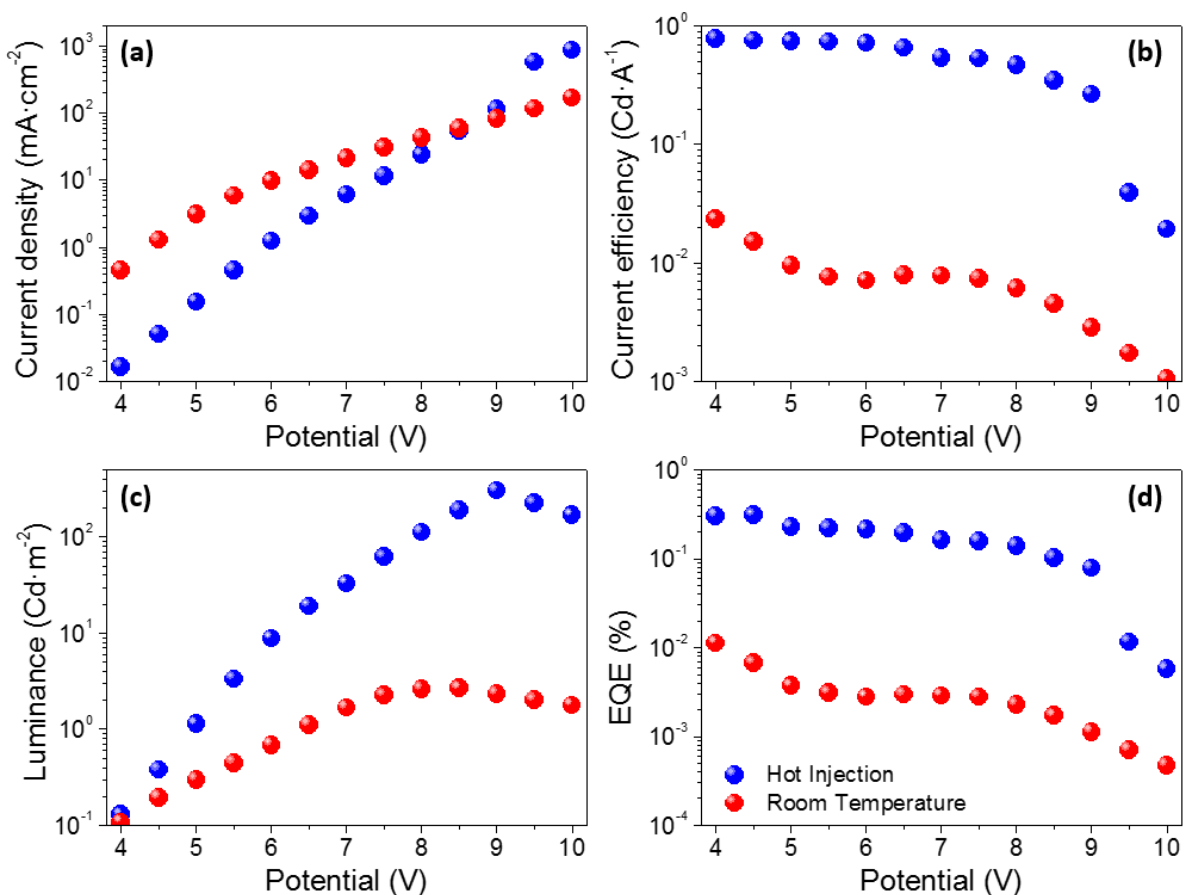


Figure 5. Analysis of the QD-LED performance: (a) current density curves (J/V), (b) current efficiency, (c) luminance and (d) EQE.

CONCLUSIONS

We have synthesized PeNPs through two different procedures: HI and RT syntheses. LEDs prepared from the two types of PeNPs show superior performance for the HI PeNPs. Morphology and optoelectronic investigations revealed that the HI PeNPs were characterized by a lower thin-film surface roughness, narrow size distribution, and a higher radiative yield that is responsible for the higher performance. Although the LED EQE of the RT PeNPs is lower, their facile and large-scale synthetic compatibility offer potential for mass production. A further improvement in the performance with RT PeNPs could be made through control of the particle size distribution and their further purification.

Experimental Section

General

All the materials employed herein were used as received from commercial suppliers without further purification. Those precursors and solvents employed for the PeNP synthesis were

purchased from Sigma Aldrich. Oleic acid (OA; 90 %), oleylamine (OLA; ≥ 98 %) 1-octadecene (ODE; 90 %), hexane (≥ 97 %), toluene (99.8 %) MeOAc (99.5 %), DMF (99.8 %), cesium bromide (99.999 %), cesium carbonate (99.995 %), and lead(II) bromide were purchased from TCI. The prepatterned ITO substrates (20 x 20 mm) were purchased from thin-film devices (TFD), PEDOT:PSS (AI4083) from Heraeus Clevios, and, Poly-TPD (M_w 100000 – 150000) from Ossila, and TPBi was acquired from Sigma Aldrich.

HI method

Preparation of Cs-oleate: Cs₂CO₃ (0.814 g) was loaded into a 100 mL three-necked flask, along with ODE (40 mL, Sigma Aldrich, 90 %) and OA (2.5 mL, Sigma Aldrich, 90%), dried for 1 h at 120 °C; and then heated under N₂ to 150 °C until all Cs₂CO₃ reacted with OA. Because Cs-oleate precipitated out of ODE at RT, it had to be preheated to 100 °C before injection.

Synthesis of CsPbBr₃ nanocrystals (NCs): ODE (10 mL) and PbBr₂ (0.138 g) were loaded into a 50 mL three-necked flask and dried under vacuum for 1 h at 120 °C. Dried OLA (1.0 mL) and dried OA (1.0 mL) were injected at 120 °C under N₂. After complete solubilization of PbBr₂ salt, the temperature was raised to 180 °C and a solution of Cs-oleate solution (0.8 mL, 0.125 M in ODE, prepared as described above) was quickly injected and, 5 s later, the reaction mixture was cooled on an ice-water bath.¹

Purification of CsPbBr₃ NCs: The crude solution was cooled on a water bath and aggregated NCs were separated by centrifuging and as much solvent as possible was removed. Thereafter, after discarding the supernatant, the PeNPs were dispersed in hexane to apply the purification process with MeOAc in the ratio of 1:3. The PeNPs were centrifuged for 10 min at 4700 rpm, dispersed again in hexane, and stored at low temperature for 48 h to precipitate Pb-oleate and Cs-oleate; these products solidified and precipitated at low temperatures. After this period, the PeNPs were separated from the precipitated material. The solutions, stored in the fridge, were stable for months.

RT method

To synthesize CsPbBr₃, PbBr₂ (0.4 mmol) and CsBr (0.4 mmol) were dissolved in DMF (10 mL). Upon complete dissolution of the precursors, OA (1.0 mL) and OLA (0.5 mL) were added to stabilize the precursor solution. Then, a precursor solution (1.0 mL) was added dropwise into toluene (10 mL) under vigorous stirring. Strong green emission was observed immediately after injection.²¹ The solutions, stored in the fridge, were stable for months.

Purification of CsPbX₃ NCs

After the synthesis of the PeNPs, each solution was centrifuged for 10 min at 4700 rpm. The supernatant was discarded and the solid was dispersed in hexane. All of the material was then placed in the same flask, which was kept at low temperatures for 48 h. The precipitated material was removed and the final solution was concentrated to 10 mg·ml⁻¹.

Preparation of the NP-based LEDs

The ITO substrates were introduced in a soap solution and sonicated for 30 min. Then the substrates were first rinsed with Mili-Q water and then with ethanol. Next, the ITO substrates were introduced into a mixture of solvents consisting of isopropanol/acetone (1:1 v/v) and sonicated for 30 min. The substrates were rinsed with ethanol and dried with compressed air. Then, the substrates were introduced into a UV-O₃ cleaner for 30 min and the solution of PEDOT:PSS was spun-cast at 3000 rpm for 60 s and treated at 150 °C for 30 min in air, to yield a thin layer (20 nm). Next, a Poly-TPD layer (20 nm) was deposited by spin-casting (10 mg·ml⁻¹ in chlorobenzene) at 3000 rpm for 60 s, and subsequently annealed at 150 °C for 30 min in air. The solutions of PeNPs (10 mg·ml⁻¹) in hexane were spun-cast at 2000 rpm for 20 s. Finally, a 20 nm layer of TPBi and a 100 nm thick aluminum top electrode were thermally evaporated at rates of 0.5 and 1.5–2 Å·s⁻¹ respectively; the active areas were encapsulated with adhesive tape and then with a UV photocurable epoxy resin from Lighting Enterprises (ELC4908-30) and a cover glass.

Characterization

The absorbance spectra were recorded with a UV/VIS Varian Cary 300 BIO spectrophotometer and the PL spectra were recorded by using a fluorometer from Horiba Fluorolog 3-11. The LED performances (*J/V* curves, EL spectra, current efficiency, luminance, and EQE) were quantified with an EQE measurement system (C9920-12) from Hamamatsu, based on an integrating sphere connected to a PMA-12 photonic multichannel detector through an optical fiber and by using a Keithley 2400 instrument as a current/voltage source meter. The PLQYs were measured with an absolute PLQY measurement system with a monochromatic light source (C9920-02, -03 from Hamamatsu) connected to an integrating sphere. The HR-TEM images of the QDs were recorded with a JEOL 2100 microscope. Time-resolved emission measurements were performed by means of the technique of time-correlated single-photon-counting technique in an IBH-5000U apparatus. Samples were excited with a $\lambda = 464$ nm nano-LED with a FWHM of 1.4 ns and a repetition rate of 100 kHz. AFM (Concept Scientific Instrument) was employed to probe the surface roughness of the deposited films.

Acknowledgment

The study was supported by MINECO of Spain (project MAT2016-76892-C3-1-R). B.C.H is grateful for the support of the National Council of Technological and Scientific Development (CNPq), Brazil, through the Science without Borders program. A.F. acknowledges Alexander von Humboldt Foundation for the postdoctoral fellowship.

References

1. Protesescu, L. *et al.* Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Lett.***15**, 3692–3696 (2015).
2. Song, J. *et al.* Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX₃). *Adv. Mater.***27**, 7162–7167 (2015).
3. Zhang, X. *et al.* Bright Perovskite Nanocrystal Films for Efficient Light-Emitting Devices. *J. Phys. Chem. Lett.***7**, 4602–4610 (2016).
4. Ling, Y. *et al.* Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite nanoplatelets. *Adv. Mater.***28**, 305–311 (2016).
5. Ramasamy, P. *et al.* All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector applications. *Chem. Commun.***52**, 2067–2070 (2016).
6. Aygüler, M. F. *et al.* Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Hybrid Lead Halide Perovskite Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **119**, 12047–12054 (2015).
7. Xu, Y.-F. *et al.* A CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dot/Graphene Oxide Composite for Photocatalytic CO₂ Reduction. *J. Am. Chem. Soc.***139**, 5660–5663 (2017).
8. Swarnkar, A. *et al.* Quantum dot-induced phase stabilization of α -CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics. *Science (80-.).***354**, 92 LP-95 (2016).
9. Sidhik, S. *et al.* Enhanced Photovoltaic Performance of Mesoscopic Perovskite Solar Cells by Controlling the Interaction between CH₃NH₃PbI₃ Films and CsPbX₃ Perovskite Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **121**, 4239–4245 (2017).
10. Wang, Y. *et al.* Solution-Processed Low Threshold Vertical Cavity Surface Emitting Lasers from All-Inorganic Perovskite Nanocrystals. *Adv. Funct. Mater.***27**, (2017), 1605088.

11. Zhang, X. *et al.* Enhancing the Brightness of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystal Based Green Light-Emitting Devices through the Interface Engineering with Perfluorinated Ionomer. *Nano Lett.***16**, 1415–1420 (2016).
12. Huang, H. *et al.* Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Enhances the Brightness of Perovskite Nanocrystal-Based Green Light-Emitting Devices. *J. Phys. Chem. Lett.***7**, 4398–4404 (2016).
13. Li, G. *et al.* Highly Efficient Perovskite Nanocrystal Light-Emitting Diodes Enabled by a Universal Crosslinking Method. *Adv. Mater.***28**, 3528–3534 (2016).
14. Shan, Q. *et al.* All-inorganic quantum-dot light-emitting diodes based on perovskite emitters with low turn-on voltage and high humidity stability. *J. Mater. Chem.* **C5**, 4565–4570 (2017).
15. Li, J. *et al.* 50-Fold EQE Improvement up to 6.27% of Solution-Processed All-Inorganic Perovskite CsPbBr₃ QLEDs via Surface Ligand Density Control. *Adv. Mater.***29**, (2017), 1603885.
16. Li, G. *et al.* Efficient Light-Emitting Diodes Based on Nanocrystalline Perovskite in a Dielectric Polymer Matrix. *Nano Lett.***15**, 2640–2644 (2015).
17. Chiba, T. *et al.* High-Efficiency Perovskite Quantum-Dot Light-Emitting Devices by Effective Washing Process and Interfacial Energy Level Alignment. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 18054–18060 (2017).
18. Jing, P. *et al.* Vacuum-free transparent quantum dot light-emitting diodes with silver nanowire cathode. *Sci. Rep.***5**, 12499 (2015).
19. Dai, X. *et al.* Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots. *Nature* **515**, 96–99 (2014).
20. Schmidt, L. C. *et al.* Nontemplate Synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ Perovskite Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.***136**, 850–853 (2014).
21. Li, X. *et al.* CsPbX₃ Quantum Dots for Lighting and Displays: Room Temperature Synthesis, Photoluminescence Superiorities, Underlying Origins and White Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.***26**, 2435–2445 (2016).
22. Zhao, H. *et al.* Perovskite quantum dots integrated in large-area luminescent solar concentrators. *Nano Energy* **37**, 214–223 (2017).
23. Peng, L. *et al.* Size-controlled synthesis of highly luminescent organometal halide perovskite quantum dots. *J. Alloys Compd.***687**, 506–513 (2016).

24. Zhang, F. et al. Brightly Luminescent and Color-Tunable Colloidal CH₃NH₃PbX₃ (X = Br, I, Cl) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology. *ACS Nano***9**, 4533–4542 (2015).
25. Eom, K. et al. Depth-resolved band alignments of perovskite solar cells with significant interfacial effects. *J. Mater. Chem. A* **5**, 2563–2571 (2017).
26. Tress, W. Perovskite Solar Cells on the Way to Their Radiative Efficiency Limit—Insights Into a Success Story of High Open-Circuit Voltage and Low Recombination. *Adv. Energy Mater.* **7**, (2017), 1602358.
27. Henisch, H. K. Electroluminescence. *Reports Prog. Phys.***27**, 369 (1964).

Supporting Information

A Comparative Study of Light-Emitting Diodes Based on All-Inorganic Perovskite Nanoparticles (CsPbBr₃) Synthesized at Room Temperature and by a Hot-Injection Method

Bruno Clasen Hames,[†] Rafael Sánchez Sánchez,[§] Azhar Fakharuddin,[‡] Iván Mora-Seró^{†*}

[†]Institute of Advanced Materials (INAM), Universitat Jaume I, 12071 Castelló, Spain

[§]Department of Chemistry, University of Liverpool, Crown St., L69 3BX, Liverpool, United Kingdom

[‡]Department of Physics, University of Konstanz, 78457 Konstanz, Germany

*corresponding author I.M.S.: sero@uji.es

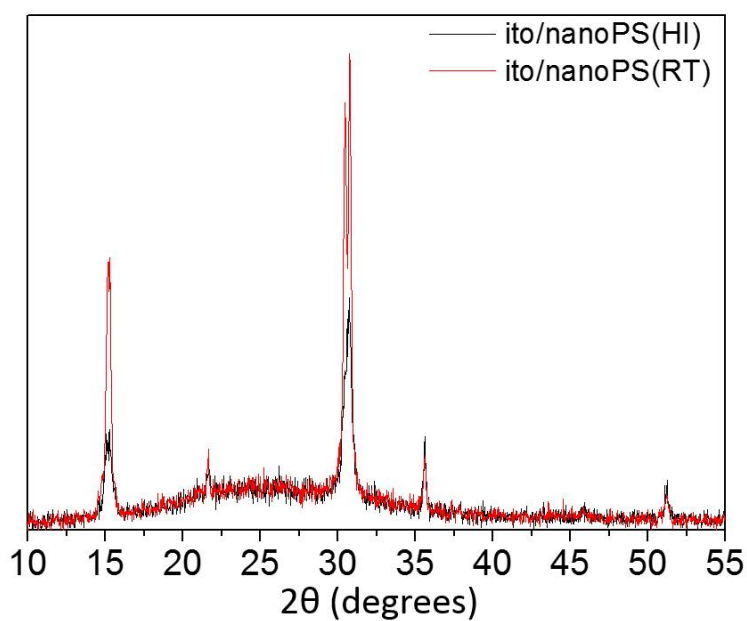


Figure S1. XRD pattern of the CsPbBr₃ NPs synthesized at RT and by HI deposited on ITO substrates exhibiting cubic structure.

Supporting Information

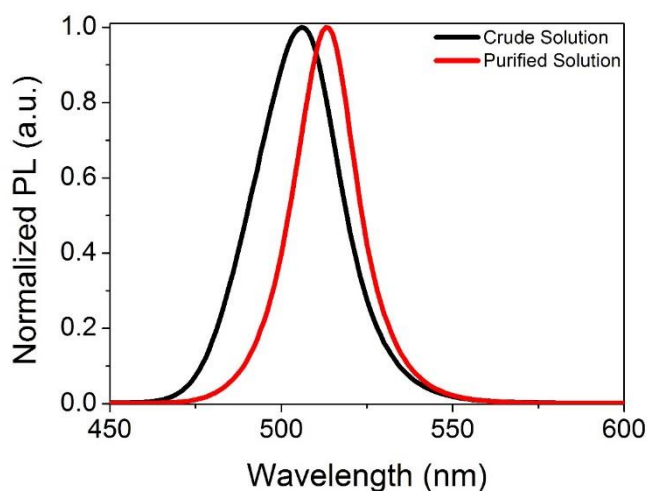


Figure S2. Normalized PL spectra of the PeNPs synthesized by HI method. The black curve correspond to the crude solution before undergoing the purification process, while the red curve refers to the same solution after purification with MeOAc. The PL peak is 506 nm for the crude solution and 514 nm for the purified solution.

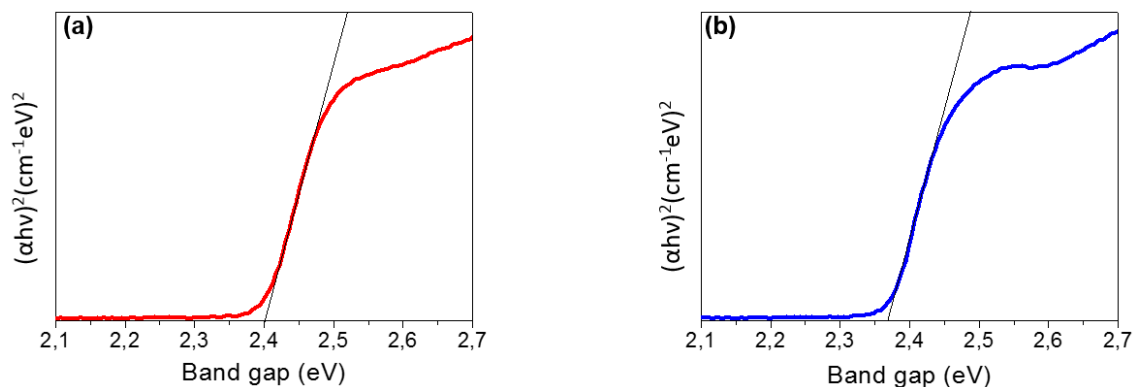


Figure S3. Tauc plots showing the absorption onsets for (a) RT and (b) HI PeNPs. In the Tauc plot model ($(\alpha h\nu)^n$ vs $h\nu$), where α is the absorption coefficient (cm^{-1}), $h\nu$ is the photon energy measured in (eV) and n in our case is equal to 2 because it correspond to a direct bandgap.

Supporting Information

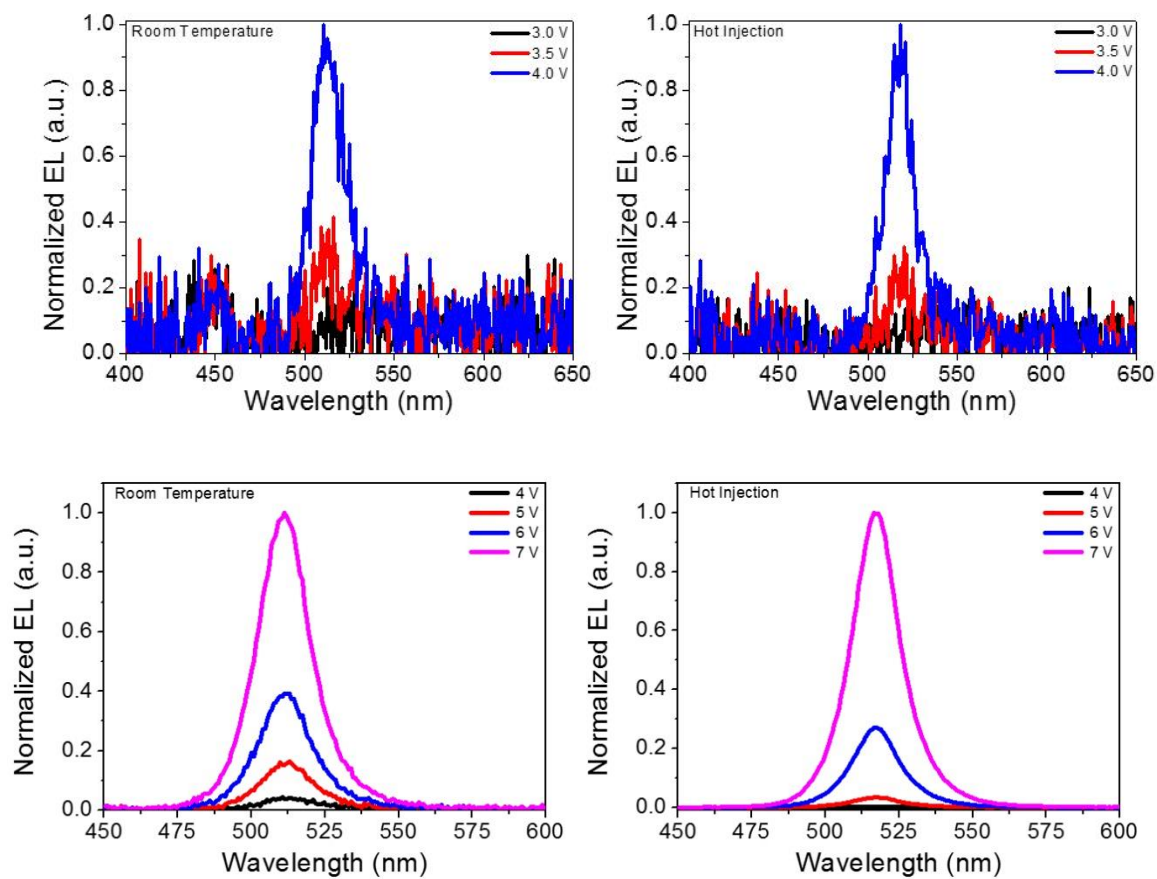


Figure S4: Normalized EL spectra for the both PeNPs recorded at an applied bias 3 – 7 V.

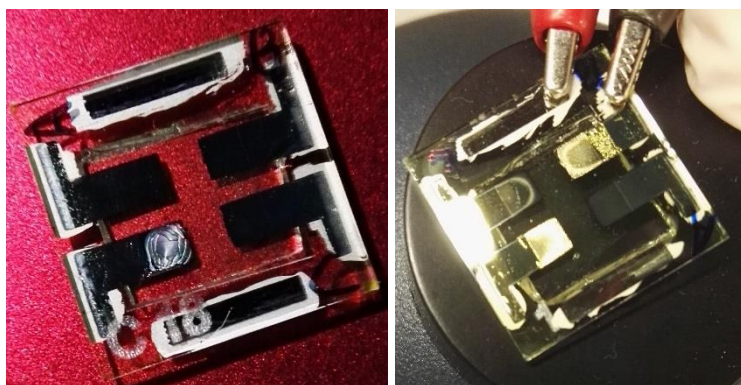


Figure S5: Photographs of the devices before (left) and after (right) applying a bias (8V).

7 Conclusión

En este último capítulo se presentarán las principales conclusiones de los cuatro artículos científicos publicados en revistas internacionales y utilizados para elaborar esta tesis.

Se ha reportado por primera vez la síntesis de PS híbrida AnyIPb_n 2D/3D y su implementación en dispositivos optoelectrónicos como células solares y LEDs. El uso de cationes conjugados como *anilinium* aumenta significativamente el rendimiento de ambos tipos de dispositivos. Los dispositivos preparados con *anilinium* presentaron mayores eficiencias de fotoconversión y fotoemisión, comparadas a las PS híbridas del tipo, BAIPb_n. Estas mejoras se pueden atribuir a un aumento de las propiedades de transporte electrónico del material, como sugiere la mayor J_{sc} , sin un efecto perjudicial sobre la recombinación no radiativa, como es señalado por el aumento de EL y V_{oc} . Con respecto a las propiedades optoelectrónicas, la ausencia de cambios de emisión o absorción, obtenidos a través de la espectroscopia UV-vis y EL, sugiere que los excitones de las películas preparadas con $n \geq 2$ son prácticamente ionizados en portadores libres. En consecuencia, se verificó que AnyIPb_n es un buen candidato en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

Se ha demostrado que el uso de cationes conjugados, como *anilinium*, con una nube de electrones- π libres y polarizables, en la preparación de células solares de PS 2D/3D, conduce a la producción de un material con propiedades ópticas y eléctricas mejoradas. El factor determinante es la sintonización del contraste dieléctrico entre las capas inorgánicas y orgánicas, que tiene una influencia directa en la disminución de la energía de unión del excitón. El uso de diferentes temperaturas en la fabricación de los dispositivos ilustra la relación entre la temperatura y el tamaño/cristalinidad del material. Por lo tanto, se observó un aumento gradual en el tamaño de los cristalitos al pasar de temperaturas de fabricación de bajas a altas. Mejorando la cristalinidad del material y logrando una mayor cobertura de la película, con el consiguiente aumento de la eficiencia. Es importante destacar que el mayor valor de J_{sc} registrado, $n = 5$, en comparación con los reportados en la literatura, es fuertemente un indicativo de una menor energía de enlace del excitón lograda al ajustar el contraste dieléctrico entre los pozos y las barreras y una mejora en las propiedades de transporte de electrones del material. Sorprendentemente, aunque la naturaleza intrínseca del catión empleado sugiere una interacción significativa con el agua, los dispositivos fabricados con perovskitas 2D/3D mostraron una mayor estabilidad (casi 70 %), después de 288 horas, que los basados en una 3D (menos del 40 %) después del mismo periodo y en las mismas condiciones ambientales.

También se han preparado y caracterizado dispositivos luminosos de emisión de luz visible que cubren todo el espectro visible, incluyendo los LEDs blancos preparados mediante dos enfoques diferentes, mezclando los QDs rojo, verde y azul (RGB) y naranja, verde y azul (OGB). Se proporcionó una nueva visión sobre el rendimiento de los QD-WLEDs, sugiriendo dos mecanismos factibles que tiene en cuenta las variaciones observadas de las características de luz blanca. Primero, los mecanismos de transferencia de energía y/o carga de los QDs con un intervalo de banda más amplio hacia aquellos con un intervalo de banda más estrecho son, en cierta medida, responsables de la eficiencia limitada de los dispositivos RGB y OGB en comparación con los QD-LEDs de un solo color. En segundo lugar, se ha demostrado que las diferentes intensidades de EL de los QD-LEDs azules, verdes, naranjas y rojos en los potenciales escaneados explican la evolución de los índices de cromaticidad de los dispositivos RGB y OGB cuando el potencial aumenta. Además, se ha demostrado que los QDs son totalmente estables durante largos periodos de funcionamiento (> 20 horas) a voltaje constante; sin embargo, nuestros resultados sugieren

una degradación de la interfaz PEDOT:PSS/ITO, que causa una inyección de carga limitada en los QDs de banda ancha, contribuyendo así a la variación de las características de luz blanca de la región blanca al rojizo del diagrama. Estos fenómenos apenas se han explorado hasta la fecha, y sugerimos que reemplazar el PEDOT:PSS con una HIL alternativa conduciría no solo a dispositivos más estables. Todos estos estudios son cruciales para el desarrollo de la próxima generación de pantallas ultrabrillantes de electroluminiscencia con la paleta de colores extremadamente amplia que pueden ofrecer los QDs inorgánicos.

Se han sintetizado nanopartículas de PS a través de dos procedimientos diferentes: síntesis *via hot-injection* y *via* temperatura ambiente. Los mejores resultados fueron obtenidos utilizando las nanopartículas preparadas por el método *hot-injection*. Aunque los resultados de EQE de los LEDs preparados con las nanopartículas sintetizadas a temperatura ambiente sea es más bajo, su fácil proceso de síntesis y la posibilidad de producción a gran escala ofrece un alto potencial para la producción en masa.

Bibliografía

- 1 [UNFCCC] – United Nations Framework Convention on Climate Change. *Adoption of the Paris Agreement – Proposal by the President. UNFCCC: Paris*. 2015. Disponible em: <http://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/109.pdf>. Citado en la página 1.
- 2 JAKOB, M.; HILAIRE, J. Climate science: Unburnable fossil-fuel reserves. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 517, n. 7533, p. 150, 2015. Citado en la página 1.
- 3 HUSSAIN, A.; ARIF, S. M.; ASLAM, M. Emerging renewable and sustainable energy technologies: State of the art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 71, p. 12–28, 2017. Citado en la página 1.
- 4 MORTON, O. *Solar energy: A new day dawning?: Silicon Valley sunrise*. [S.l.]: Nature Publishing Group, 2006. Citado en la página 1.
- 5 GREEN, M. A. Photovoltaic principles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 14, n. 1-2, p. 11–17, 2002. Citado en la página 2.
- 6 FRITTS, C. E. On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use. *American Journal of Science*, American Journal of Science, n. 156, p. 465–472, 1883. Citado en la página 2.
- 7 (NREL), N. R. E. L. *Efficiency Chart*. 2019. Disponible em: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Citado 4 veces en las páginas 2, 4, 5 y 17.
- 8 JEAN, J. et al. Pathways for solar photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 4, p. 1200–1219, 2015. Citado 4 veces en las páginas 2, 3, 4 y 5.
- 9 IDTECHEX. *Photovoltaic Technology Diagram*. 2018. Disponible em: <https://www.idtechex.com/research/reports/perovskite-photovoltaics-2018-2028-000541.asp>. Citado en la página 3.
- 10 BAGNALL, D. M.; BORELAND, M. Photovoltaic technologies. *Energy Policy*, Elsevier, v. 36, n. 12, p. 4390–4396, 2008. Citado 2 veces en las páginas 3 y 4.
- 11 BLANKENSHIP, R. E. et al. Comparing photosynthetic and photovoltaic efficiencies and recognizing the potential for improvement. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 332, n. 6031, p. 805–809, 2011. Citado en la página 3.
- 12 SAGA, T. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production. *NPG Asia Materials*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 3, p. 96, 2010. Citado en la página 3.
- 13 BATTAGLIA, C.; CUEVAS, A.; WOLF, S. D. High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 5, p. 1552–1576, 2016. Citado en la página 3.
- 14 POLMAN, A. et al. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 352, n. 6283, p. aad4424, 2016. Citado en la página 3.
- 15 GREEN, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 52). *Progress in Photovoltaics*, Wiley Blackwell (John Wiley & Sons), v. 26, n. 7, 2018. Citado 2 veces en las páginas 3 y 5.
- 16 YOSHIKAWA, K. et al. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nature Energy*, Nature Publishing Group, v. 2, p. 17032, 2017. Citado en la página 3.
- 17 BENICK, J. et al. High-efficiency n-type hp mc silicon solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, IEEE, v. 7, n. 5, p. 1171–1175, 2017. Citado en la página 3.
- 18 PTAK, A. J. et al. Tunnel junction development using hydride vapor phase epitaxy. *IEEE Journal of Photovoltaics*, IEEE, v. 8, n. 1, p. 322–326, 2018. Citado en la página 4.

- 19 PLACZEK-POPKO, E. Top pv market solar cells 2016. *Opto-Electronics Review*, Elsevier, v. 25, n. 2, p. 55–64, 2017. Citado en la página 4.
- 20 JACKSON, P. et al. Effects of heavy alkali elements in cu (in, ga) se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%. *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, Wiley Online Library, v. 10, n. 8, p. 583–586, 2016. Citado en la página 4.
- 21 SAI, H.; MATSUI, T.; MATSUBARA, K. Stabilized 14.0%-efficient triple-junction thin-film silicon solar cell. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 109, n. 18, p. 183506, 2016. Citado en la página 5.
- 22 SUGIMOTO, H. High efficiency and large volume production of cis-based modules. In: IEEE. *Photo-voltaic Specialist Conference (PVSC), 2014 IEEE 40th*. [S.l.], 2014. p. 2767–2770. Citado en la página 5.
- 23 CASHMORE, J. et al. Improved conversion efficiencies of thin-film silicon tandem (micromorphTM) photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 144, p. 84–95, 2016. Citado en la página 5.
- 24 MODULES, F. F. S. *Modulo-CIGS*. 2018. Disponible em: <https://flisom.com/products/>. Citado en la página 5.
- 25 GRANCINI, G. et al. One-year stable perovskite solar cells by 2d/3d interface engineering. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 8, p. 15684, 2017. Citado 2 veces en las páginas 5 y 21.
- 26 QUAN, L. N. et al. Ligand-stabilized reduced-dimensionality perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 138, n. 8, p. 2649–2655, 2016. Citado 3 veces en las páginas 5, 20 y 21.
- 27 NEJAT, P. et al. A global review of energy consumption, co₂ emissions and policy in the residential sector (with an overview of the top ten co₂ emitting countries). *Renewable and sustainable energy reviews*, Elsevier, v. 43, p. 843–862, 2015. Citado 2 veces en las páginas 5 y 6.
- 28 PEON, R. et al. Solid state lighting for the developing world: the only solution. In: INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICS AND PHOTONICS. *Fifth International Conference on Solid State Lighting*. [S.l.], 2005. v. 5941, p. 59410N. Citado en la página 6.
- 29 BRESNAHAN, T. F.; GORDON, R. J. *The economics of new goods*. [S.l.]: University of Chicago Press, 2008. v. 58. Citado en la página 6.
- 30 KO, J.-H.; YOO, D.; KIM, Y.-H. Atomic models for anionic ligand passivation of cation-rich surfaces of iv–vi, ii–vi, and iii–v colloidal quantum dots. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, v. 53, n. 2, p. 388–391, 2017. Citado en la página 6.
- 31 BERA, D. et al. Quantum dots and their multimodal applications: a review. *Materials*, Molecular Diversity Preservation International, v. 3, n. 4, p. 2260–2345, 2010. Citado 8 veces en las páginas 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13 y 14.
- 32 EKIMOV, A. I.; ONUSHCHENKO, A. A. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals. *Jetp Lett*, v. 34, n. 6, p. 345–349, 1981. Citado en la página 6.
- 33 ROSSETTI, R.; NAKAHARA, S.; BRUS, L. E. Quantum size effects in the redox potentials, resonance raman spectra, and electronic spectra of cds crystallites in aqueous solution. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 79, n. 2, p. 1086–1088, 1983. Citado 2 veces en las páginas 6 y 10.
- 34 BRUS, L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 80, n. 9, p. 4403–4409, 1984. Citado en la página 6.
- 35 BRUS, L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 90, n. 12, p. 2555–2560, 1986. Citado 2 veces en las páginas 6 y 10.
- 36 REED, M. et al. Spatial quantization in gaas–algaas multiple quantum dots. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*, AVS, v. 4, n. 1, p. 358–360, 1986. Citado en la página 6.

- 37 QUASCHNING, V. *Understanding renewable energy systems*. [S.l.]: Routledge, 2016. Citado en la página 7.
- 38 RAZEGHI, M. *Fundamentals of solid state engineering*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2009. Citado en la página 7.
- 39 KUNO, M. *Introductory nanoscience: Physical and chemical concepts*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2012. v. 37. 169–170 p. Citado 2 veces en las páginas 7 y 8.
- 40 EFROS, A. L.; ROSEN, M. The electronic structure of semiconductor nanocrystals. *Annual Review of Materials Science*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 30, n. 1, p. 475–521, 2000. Citado en la página 8.
- 41 EFROS, A. L.; EFROS, A. L. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. *Soviet Physics Semiconductors-Ussr*, AMER INST PHYSICS CIRCULATION FULFILLMENT DIV, 500 SUNNYSIDE BLVD, WOODBURY, NY 11797-2999, v. 16, n. 7, p. 772–775, 1982. Citado en la página 10.
- 42 KAYANUMA, Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. *Physical Review B*, APS, v. 38, n. 14, p. 9797, 1988. Citado en la página 10.
- 43 ESPINOSA-TORRES, N. D. et al. Evaluation of optical and electronic properties of silicon nanoagglomerates embedded in sro: applying density functional theory. *Nanoscale research letters*, Springer, v. 9, n. 1, p. 507, 2014. Citado en la página 10.
- 44 ALDRICH, S. *Energy Levels*. 2018. Disponible em: (<https://qaci.sial.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html>). Citado en la página 10.
- 45 PLASMACHEM. *Quantum Dots Solution*. 2018. Disponible em: (<http://www.plasmachem.com/shop/en/226-zncdses-alloyed-quantum-dots>). Citado en la página 10.
- 46 CHATTOPADHYAY, K. K. et al. *Introduction To Nanoscience And Nanotechnology*. [S.l.]: PHI Learning Pvt. Ltd., 2009. Citado en la página 11.
- 47 RABOUW, F. T.; DONEGA, C. de M. Excited-state dynamics in colloidal semiconductor nanocrystals. In: *Photoactive Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*. [S.l.]: Springer, 2017. p. 1–30. Citado en la página 11.
- 48 VASUDEVAN, D. et al. Core-shell quantum dots: Properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 636, p. 395–404, 2015. Citado en la página 12.
- 49 BAE, W. K. et al. Single-step synthesis of quantum dots with chemical composition gradients. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 20, n. 2, p. 531–539, 2008. Citado en la página 13.
- 50 JUN, S.; JANG, E. Bright and stable alloy core/multishell quantum dots. *Angewandte Chemie*, Wiley Online Library, v. 125, n. 2, p. 707–710, 2013. Citado en la página 13.
- 51 WANG, X.; LI, W.; SUN, K. Stable efficient cdse/cds/zns core/multi-shell nanophosphors fabricated through a phosphine-free route for white light-emitting-diodes with high color rendering properties. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 24, p. 8558–8565, 2011. Citado en la página 13.
- 52 DERFUS, A. M.; CHAN, W. C.; BHATIA, S. N. Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots. *Nano letters*, ACS Publications, v. 4, n. 1, p. 11–18, 2004. Citado en la página 13.
- 53 JAMIESON, T. et al. Biological applications of quantum dots. *Biomaterials*, Elsevier, v. 28, n. 31, p. 4717–4732, 2007. Citado en la página 13.
- 54 SALATA, O. V. Applications of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of nanobiotechnology*, BioMed Central, v. 2, n. 1, p. 3, 2004. Citado en la página 13.
- 55 CHOI, H. S. et al. Renal clearance of quantum dots. *Nature biotechnology*, Nature Publishing Group, v. 25, n. 10, p. 1165, 2007. Citado en la página 13.
- 56 LIU, M. et al. Double-sided junctions enable high-performance colloidal-quantum-dot photovoltaics. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 28, n. 21, p. 4142–4148, 2016. Citado en la página 13.

- 57 REKEMEYER, P. H. et al. Enhanced photocurrent in pbs quantum dot photovoltaics via zno nanowires and band alignment engineering. *Advanced Energy Materials*, Wiley Online Library, v. 6, n. 24, 2016. Citado en la página 13.
- 58 LI, X. et al. Cspx3 quantum dots for lighting and displays: Room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 26, n. 15, p. 2435–2445, 2016. Citado 2 veces en las páginas 13 y 23.
- 59 HAMES, B. C.; MORA-SERÓ, I.; SÁNCHEZ, R. S. Device performance and light characteristics stability of quantum-dot-based white-light-emitting diodes. *Nano Research*, Springer, v. 11, n. 3, p. 1575–1588, 2018. Citado en la página 13.
- 60 SANEHIRA, E. M. et al. Enhanced mobility cspbi3 quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells. *Science advances*, American Association for the Advancement of Science, v. 3, n. 10, p. eaao4204, 2017. Citado en la página 13.
- 61 LIU, M. et al. Hybrid organic–inorganic inks flatten the energy landscape in colloidal quantum dot solids. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 16, n. 2, p. 258, 2017. Citado en la página 13.
- 62 SARGENT, E. et al. *Three-dimensional bicontinuous heterostructures, a method of making them, and their application in quantum dot-polymer nanocomposite photodetectors and photovoltaics*. [S.l.]: Google Patents, 2012. US Patent 8,115,232. Citado en la página 13.
- 63 LHUILLIER, E. et al. Infrared photodetection based on colloidal quantum-dot films with high mobility and optical absorption up to thz. *Nano letters*, ACS Publications, v. 16, n. 2, p. 1282–1286, 2016. Citado en la página 13.
- 64 HWANG, D. K. et al. Ultrasensitive pbs quantum-dot-sensitized ingazno hybrid photoinverter for near-infrared detection and imaging with high photogain. *NPG Asia Materials*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. e233, 2016. Citado en la página 13.
- 65 GAO, J. et al. Solution-processed, high-speed, and high-quantum-efficiency quantum dot infrared photodetectors. *ACS photonics*, ACS Publications, v. 3, n. 7, p. 1217–1222, 2016. Citado en la página 13.
- 66 DAI, X. et al. Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 515, n. 7525, p. 96, 2014. Citado 2 veces en las páginas 13 y 27.
- 67 JING, P. et al. Vacuum-free transparent quantum dot light-emitting diodes with silver nanowire cathode. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 5, p. 12499, 2015. Citado en la página 13.
- 68 MANDERS, J. R. et al. High efficiency and ultra-wide color gamut quantum dot leds for next generation displays. *Journal of the Society for Information Display*, Wiley Online Library, v. 23, n. 11, p. 523–528, 2015. Citado en la página 13.
- 69 SHEN, H. et al. Efficient and long-lifetime full-color light-emitting diodes using high luminescence quantum yield thick-shell quantum dots. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 36, p. 13583–13591, 2017. Citado en la página 13.
- 70 ZHANG, H.; CHEN, S.; SUN, X. W. Efficient red/green/blue tandem quantum-dot light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 21%. *ACS nano*, ACS Publications, v. 12, n. 1, p. 697–704, 2017. Citado en la página 13.
- 71 LAZZARI, S.; ABOLHASANI, M.; JENSEN, K. F. Modeling of the formation kinetics and size distribution evolution of ii–vi quantum dots. *Reaction Chemistry & Engineering*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 4, p. 567–576, 2017. Citado en la página 13.
- 72 STECKEL, J. S. et al. Quantum dots: The ultimate down-conversion material for lcd displays. *Journal of the Society for Information Display*, Wiley Online Library, v. 23, n. 7, p. 294–305, 2015. Citado en la página 13.
- 73 EFFICIENCY, C. C. on E. *Lighting Energy Efficiency Accelerator*. 2019. Disponible em: <http://www.energyefficiencycentre.org/Energy-Efficiency-Accelerators/Lighting>. Citado en la página 14.

- 74 ATTFIELD, J. P.; LIGHTFOOT, P.; MORRIS, R. E. Perovskites. *Dalton Trans.*, The Royal Society of Chemistry, v. 44, p. 10541–10542, 2015. Disponible em: (<http://dx.doi.org/10.1039/C5DT90083B>). Citado en la página 14.
- 75 TSCHAUNER, O. et al. Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in earth, in a shocked meteorite. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 346, n. 6213, p. 1100–1102, 2014. Citado en la página 14.
- 76 MURAKAMI, M. et al. A perovskitic lower mantle inferred from high-pressure, high-temperature sound velocity data. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 485, n. 7396, p. 90, 2012. Citado en la página 14.
- 77 COŞKUN, M. et al. Frequency and temperature dependent electrical and dielectric properties of lacro 3 and ir doped lacro 3 perovskite compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, 2018. Citado en la página 14.
- 78 YOU, Y.-M. et al. An organic-inorganic perovskite ferroelectric with large piezoelectric response. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 357, n. 6348, p. 306–309, 2017. Citado en la página 14.
- 79 FANG, Y.-W. et al. Lattice dynamics and ferroelectric properties of the nitride perovskite lawn 3. *Physical Review B*, APS, v. 95, n. 1, p. 014111, 2017. Citado en la página 14.
- 80 MOURE, C.; PEÑA, O. Recent advances in perovskites: Processing and properties. *Progress in Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 43, n. 4, p. 123–148, 2015. Citado en la página 14.
- 81 PARK, N.-G. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today*, Elsevier, v. 18, n. 2, p. 65–72, 2015. Citado en la página 14.
- 82 PROTESESCU, L. et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (cspb_x3, x= cl, br, and i): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano letters*, ACS Publications, v. 15, n. 6, p. 3692–3696, 2015. Citado 4 veces en las páginas 14, 21, 22 y 24.
- 83 XIAO, Y. et al. A novel highly sensitive no 2 sensor based on perovskite na 0.5+ x bi 0.5 tio 3- δ electrolyte. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 4997, 2017. Citado en la página 14.
- 84 DAI, H. et al. Synthesis of perovskite-type srtio 3 nanoparticles for sensitive electrochemical biosensing applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier, 2018. Citado en la página 14.
- 85 RAMASAMY, P. et al. All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector applications. *Chemical communications*, Royal Society of Chemistry, v. 52, n. 10, p. 2067–2070, 2016. Citado en la página 14.
- 86 AYGULER, M. F. et al. Light-emitting electrochemical cells based on hybrid lead halide perovskite nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 119, n. 21, p. 12047–12054, 2015. Citado en la página 14.
- 87 LI, Y. et al. Controlling cation segregation in perovskite-based electrodes for high electro-catalytic activity and durability. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 20, p. 6345–6378, 2017. Citado en la página 14.
- 88 XU, Y.-F. et al. A cspbbr3 perovskite quantum dot/graphene oxide composite for photocatalytic co2 reduction. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 139, n. 16, p. 5660–5663, 2017. Citado en la página 14.
- 89 WANG, Y. et al. Solution-processed low threshold vertical cavity surface emitting lasers from all-inorganic perovskite nanocrystals. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 27, n. 13, 2017. Citado en la página 14.
- 90 CHIBA, T. et al. High-efficiency perovskite quantum-dot light-emitting devices by effective washing process and interfacial energy level alignment. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 9, n. 21, p. 18054–18060, 2017. Citado 3 veces en las páginas 14, 23 y 24.

- 91 ZHANG, X. et al. Enhancing the brightness of cesium lead halide perovskite nanocrystal based green light-emitting devices through the interface engineering with perfluorinated ionomer. *Nano letters*, ACS Publications, 2016. Citado en la página 14.
- 92 LI, G. et al. Highly efficient perovskite nanocrystal light-emitting diodes enabled by a universal crosslinking method. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 28, n. 18, p. 3528–3534, 2016. Citado en la página 14.
- 93 SHAN, Q. et al. All-inorganic quantum-dot light-emitting diodes based on perovskite emitters with low turn-on voltage and high humidity stability. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 18, p. 4565–4570, 2017. Citado en la página 14.
- 94 LI, J. et al. 50-fold efficiency improvement up to 6.27% of solution-processed all-inorganic perovskite LEDs via surface ligand density control. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 29, n. 5, 2017. Citado 2 veces en las páginas 14 y 23.
- 95 HAMES, B. C. et al. A comparative study of light-emitting diodes based on all-inorganic perovskite nanoparticles (CsPbBr₃) synthesized at room temperature and by a hot-injection method. *ChemPlusChem*, Wiley Online Library, v. 83, n. 4, p. 294–299, 2018. Citado en la página 14.
- 96 KOJIMA, A. et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 131, n. 17, p. 6050–6051, 2009. Citado 3 veces en las páginas 14, 17 y 25.
- 97 SWARNKAR, A. et al. Quantum dot-induced phase stabilization of α -CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 354, n. 6308, p. 92–95, 2016. Citado en la página 14.
- 98 SANEHIRA, E. M. et al. Enhanced mobility CsPbI₃ quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells. *Science advances*, American Association for the Advancement of Science, v. 3, n. 10, p. eaao4204, 2017. Citado en la página 14.
- 99 YANG, W. S. et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 356, n. 6345, p. 1376–1379, 2017. Citado en la página 14.
- 100 GRATZEL, M. The rise of highly efficient and stable perovskite solar cells. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 50, n. 3, p. 487–491, 2017. Citado en la página 14.
- 101 BECKER, M.; KLÜNER, T.; WARK, M. Formation of hybrid ABX₃ perovskite compounds for solar cell application: First-principles calculations of effective ionic radii and determination of tolerance factors. *Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 11, p. 3500–3509, 2017. Citado 2 veces en las páginas 14 y 15.
- 102 NIU, G.; GUO, X.; WANG, L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 17, p. 8970–8980, 2015. Citado en la página 15.
- 103 BARTEL, C. J. et al. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Science Advances*, American Association for the Advancement of Science, v. 5, n. 2, p. eaav0693, 2019. Citado en la página 15.
- 104 GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Kristallochemie. *Naturwissenschaften*, Springer, v. 14, n. 21, p. 477–485, 1926. Citado en la página 15.
- 105 GREEN, M. A.; HO-BAILLIE, A.; SNAITH, H. J. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 7, p. nphoton–2014, 2014. Citado en la página 15.
- 106 HEO, J. H. et al. Recent progress of innovative perovskite hybrid solar cells. *Israel Journal of Chemistry*, Wiley Online Library, v. 55, n. 9, p. 966–977, 2015. Citado en la página 15.
- 107 LI, Z. et al. Stabilizing perovskite structures by tuning tolerance factor: formation of formamidinium and cesium lead iodide solid-state alloys. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 28, n. 1, p. 284–292, 2015. Citado en la página 15.

- 108 RUDDLESDEN, S.; POPPER, P. New compounds of the k_2nif_4 type. *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography, v. 10, n. 8, p. 538–539, 1957. Citado en la página 15.
- 109 RUDDLESDEN, S.; POPPER, P. The compound $sr_3ti_2o_7$ and its structure. *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography, v. 11, n. 1, p. 54–55, 1958. Citado en la página 15.
- 110 MITZI, D. B.; CHONDROUDIS, K.; KAGAN, C. R. Organic-inorganic electronics. *IBM journal of research and development*, IBM, v. 45, n. 1, p. 29–45, 2001. Citado 2 veces en las páginas 16 y 17.
- 111 WANG, S. et al. Synthesis and characterization of $[nh_2c(i):Nh_2]_3mi_5$ ($m = sn, pb$): Stereochemical activity in divalent tin and lead halides containing single. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 117, n. 19, p. 5297–5302, 1995. Citado en la página 16.
- 112 MITZI, D. B. Synthesis, crystal structure, and optical and thermal properties of $(c_4h_9nh_3)_2mi_4$ ($m = ge, sn, pb$). *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 8, n. 3, p. 791–800, 1996. Citado en la página 16.
- 113 MITZI, D. B.; LIANG, K. Preparation and properties of $(c_4h_9nh_3)_2eui_4$: A luminescent organic-inorganic perovskite with a divalent rare-earth metal halide framework. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 9, n. 12, p. 2990–2995, 1997. Citado en la página 16.
- 114 MITZI, D. B. Templating and structural engineering in organic–inorganic perovskites. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry, n. 1, p. 1–12, 2001. Citado en la página 16.
- 115 ASHUROV, N. et al. Current state and perspectives for organo-halide perovskite solar cells. part 1. crystal structures and thin film formation, morphology, processing, degradation, stability improvement by carbon nanotubes. a review. *Modern Electronic Materials*, Elsevier, v. 3, n. 1, p. 1–25, 2017. Citado en la página 16.
- 116 CHENG, Z.; LIN, J. Layered organic–inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 10, p. 2646–2662, 2010. Citado en la página 16.
- 117 ISHIHARA, T.; TAKAHASHI, J.; GOTO, T. Exciton state in two-dimensional perovskite semiconductor $(c_{10}h_{21}nh_3)_2pb_i_4$. *Solid state communications*, Elsevier, v. 69, n. 9, p. 933–936, 1989. Citado en la página 16.
- 118 CALABRESE, J. et al. Preparation and characterization of layered lead halide compounds. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 113, n. 6, p. 2328–2330, 1991. Citado en la página 16.
- 119 CHEN, Y. et al. 2d ruddlesden–popper perovskites for optoelectronics. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, 2017. Citado 2 veces en las páginas 16 y 18.
- 120 COHEN, B.-E.; WIERZBOWSKA, M.; ETGAR, L. High efficiency quasi 2d lead bromide perovskite solar cells using various barrier molecules. *Sustainable Energy & Fuels*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 9, p. 1935–1943, 2017. Citado 2 veces en las páginas 16 y 21.
- 121 STOUMPOS, C. C. et al. Ruddlesden–popper hybrid lead iodide perovskite 2d homologous semiconductors. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 28, n. 8, p. 2852–2867, 2016. Citado en la página 16.
- 122 GONZÁLEZ-CARRERO, S.; GALIAN, R. E.; PÉREZ-PRIETO, J. Organometal halide perovskites: Bulk low-dimension materials and nanoparticles. *Particle & Particle Systems Characterization*, Wiley Online Library, v. 32, n. 7, p. 709–720, 2015. Citado en la página 16.
- 123 KIM, H.-S.; IM, S. H.; PARK, N.-G. Organolead halide perovskite: new horizons in solar cell research. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 118, n. 11, p. 5615–5625, 2014. Citado en la página 17.
- 124 EPERON, G. E. et al. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 3, p. 982–988, 2014. Citado en la página 17.

- 125 RYU, S. et al. Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open-circuit voltage and fill factor. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 8, p. 2614–2618, 2014. Citado en la página 17.
- 126 NIE, W. et al. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 347, n. 6221, p. 522–525, 2015. Citado 2 veces en las páginas 17 y 18.
- 127 YAMADA, Y. et al. Photoelectronic responses in solution-processed perovskite $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pbi}_3$ solar cells studied by photoluminescence and photoabsorption spectroscopy. *IEEE Journal of Photovoltaics*, IEEE, v. 5, n. 1, p. 401–405, 2015. Citado en la página 17.
- 128 TANG, H.; HE, S.; PENG, C. A short progress report on high-efficiency perovskite solar cells. *Nanoscale research letters*, v. 12, n. 1, p. 410, 2017. Citado en la página 17.
- 129 CONINGS, B. et al. Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite. *Advanced Energy Materials*, Wiley Online Library, v. 5, n. 15, 2015. Citado en la página 17.
- 130 SMITH, I. C. et al. A layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability. *Angewandte Chemie*, Wiley Online Library, v. 126, n. 42, p. 11414–11417, 2014. Citado 2 veces en las páginas 18 y 21.
- 131 CAO, D. H. et al. 2d homologous perovskites as light-absorbing materials for solar cell applications. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 137, n. 24, p. 7843–7850, 2015. Citado 2 veces en las páginas 18 y 21.
- 132 TSAI, H. et al. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 536, n. 7616, p. 312, 2016. Citado 3 veces en las páginas 18, 19 y 21.
- 133 ZHANG, X. et al. Orientation regulation of phenylethylammonium cation based 2d perovskite solar cell with efficiency higher than 11%. *Advanced Energy Materials*, Wiley Online Library, 2018. Citado en la página 21.
- 134 COHEN, B.-E.; WIERZBOWSKA, M.; ETGAR, L. High efficiency and high open circuit voltage in quasi 2d perovskite based solar cells. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 27, n. 5, 2017. Citado en la página 21.
- 135 KOH, T. M. et al. Nanostructuring mixed-dimensional perovskites: A route toward tunable, efficient photovoltaics. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 28, n. 19, p. 3653–3661, 2016. Citado en la página 21.
- 136 RODRÍGUEZ-ROMERO, J. et al. Conjugated organic cations to improve the optoelectronic properties of 2d/3d perovskites. *ACS Energy Letters*, ACS Publications, v. 2, n. 9, p. 1969–1970, 2017. Citado en la página 21.
- 137 RODRÍGUEZ-ROMERO, J. et al. Tuning optical/electrical properties of 2d/3d perovskite by the inclusion of aromatic conjugated cation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, 2018. Citado en la página 21.
- 138 SCHMIDT, L. C. et al. Nontemplate synthesis of $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pbbr}_3$ perovskite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 136, n. 3, p. 850–853, 2014. Citado en la página 21.
- 139 SONG, J. et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (cspx_3). *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 27, n. 44, p. 7162–7167, 2015. Citado en la página 23.
- 140 SONG, J. et al. Room-temperature triple-ligand surface engineering synergistically boosts ink stability, recombination dynamics, and charge injection toward eqe-11.6% perovskite qleds. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, p. 1800764, 2018. Citado en la página 24.
- 141 CHIBA, T. et al. Anion-exchange red perovskite quantum dots with ammonium iodine salts for highly efficient light-emitting devices. *Nature Photonics*, Nature Publishing Group, v. 12, n. 11, p. 681, 2018. Citado 2 veces en las páginas 24 y 25.

- 142 LI, X. et al. All inorganic halide perovskites nanosystem: synthesis, structural features, optical properties and optoelectronic applications. *Small*, Wiley Online Library, v. 13, n. 9, p. 1603996, 2017. Citado en la página 25.
- 143 IM, J.-H. et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 10, p. 4088–4093, 2011. Citado en la página 25.
- 144 KIM, H.-S. et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 2, p. 591, 2012. Citado en la página 25.
- 145 LEE, M. M. et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, American Association for the Advancement of Science, p. 1228604, 2012. Citado en la página 25.
- 146 PARK, N.-G. Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 4, n. 15, p. 2423–2429, 2013. Citado en la página 26.
- 147 ETGAR, L. et al. Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 134, n. 42, p. 17396–17399, 2012. Citado en la página 26.
- 148 LI, M.-H. et al. Inorganic p-type contact materials for perovskite-based solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 17, p. 9011–9019, 2015. Citado en la página 26.
- 149 LI, X. et al. Improved performance and stability of perovskite solar cells by crystal crosslinking with alkylphosphonic acid ω -ammonium chlorides. *Nature chemistry*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 9, p. 703, 2015. Citado en la página 26.
- 150 CHEN, Q. et al. Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. *Nano Today*, Elsevier, v. 10, n. 3, p. 355–396, 2015. Citado 2 veces en las páginas 26 y 27.
- 151 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*, Elsevier, v. 35, p. 1–24, 2018. Citado 2 veces en las páginas 27 y 28.
- 152 GALLO, A. et al. High flux solar simulators for concentrated solar thermal research: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 77, p. 1385–1402, 2017. Citado en la página 31.
- 153 RÜHLE, S. Tabulated values of the shockley–queisser limit for single junction solar cells. *Solar Energy*, Elsevier, v. 130, p. 139–147, 2016. Citado 2 veces en las páginas 31 y 32.
- 154 (NREL), N. R. E. L. *Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5*. 2018. Disponible em: (<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>). Citado en la página 31.
- 155 ESEN, V.; SAĞLAM, Ş.; ORAL, B. Light sources of solar simulators for photovoltaic devices: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 77, p. 1240–1250, 2017. Citado en la página 31.
- 156 PAN, Z. et al. Quantum dot-sensitized solar cells. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, p.–, 2018. Citado en la página 33.
- 157 HAN, G. et al. Towards high efficiency thin film solar cells. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 87, p. 246–291, 2017. Citado en la página 33.
- 158 SCHUBERT, E. F. *Light-Emitting Diodes*. 2. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2006. Citado 5 veces en las páginas 34, 35, 37, 38 y 40.
- 159 SCHUBERT, E. F. *Light-emitting diodes*. [S.l.]: E. Fred Schubert, 2018. Citado 3 veces en las páginas 35, 36 y 37.
- 160 GEFFROY, B.; ROY, P. L.; PRAT, C. Organic light-emitting diode (oled) technology: materials, devices and display technologies. *Polymer International*, Wiley Online Library, v. 55, n. 6, p. 572–582, 2006. Citado en la página 37.

- 161 XIE, B.; HU, R.; LUO, X. Quantum dots-converted light-emitting diodes packaging for lighting and display: status and perspectives. *Journal of Electronic Packaging*, American Society of Mechanical Engineers, v. 138, n. 2, p. 020803, 2016. Citado 2 veces en las páginas 37 y 38.
- 162 GAPONENKO, S. V.; DEMIR, H. V. *Applied nanophotonics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2018. Citado 2 veces en las páginas 38 y 39.
- 163 LIVINGSTON, J. *Designing With Light: The Art, Science and Practice of Architectural Lighting Design*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2014. Citado 2 veces en las páginas 39 y 40.
- 164 KARLEN, M.; SPANGLER, C.; BENYA, J. R. *Lighting design basics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2017. Citado en la página 40.
- 165 WESTINGHOUSE. *Color Rendering Index (CRI)*. 2019. Disponible en: (<http://www.westinghouselighting.com/lighting-education/color-rendering-index-cri.aspx>). Citado 2 veces en las páginas 40 y 41.

Índice de figuras

Figura 1	– Diagrama de diferentes fuentes de energía con sus respectivas contribuciones al suministro de energía global, 2014.	1
Figura 2	– Evolución de los dispositivos fotovoltaicos a lo largo de los años.	2
Figura 3	– Diagrama ilustrativo de los diferentes tipos de tecnologías fotovoltaicas separadas en tres generaciones.	3
Figura 4	– Esquema de preparación de pastillas de silicio para fabricación de células y módulos solares (a) monocristalino y (b) multicristalino.	3
Figura 5	– Distribución del espectro AM0 a la izquierda y un esquema de una célula solar de múltiples uniones a la derecha.	4
Figura 6	– Imagen de un panel solar flexible de CIGS utilizando la tecnología de películas finas.	5
Figura 7	– Diagrama del consumo global de energía por sectores.	6
Figura 8	– Bandas de energía para conductores, semiconductores y aislantes.	7
Figura 9	– (a) Esquema de la dependencia del <i>bandgap</i> de energía en función del tamaño de partícula y las bandas de energía para materiales <i>bulk</i> y para QDs. (b) Imagen de QDs de ZnCdSeS cubriendo todo el espectro visible.	10
Figura 10	– Esquema del efecto del confinamiento electrónico en la densidad de estados. En (a) semiconductor <i>bulk</i> , (b) confinamiento unidimensional nanoestructura semiconductor 2D (<i>quantum well</i>), (c) confinamiento bidimensional nanoestructura semiconductor 1D (<i>quantum wire</i>) y, por último, (d) confinamiento tridimensional nanoestructura semiconductor 0D (<i>quantum dot</i>).	11
Figura 11	– Ilustración esquemática de (a) un QD pasivado con moléculas orgánicas y (b) un QD pasivado inorgánicamente (estructura <i>core/shell</i> de QD). (c) Un diagrama de energía que muestra la diferencia entre las bandas del <i>core</i> y del <i>shell</i> de QDs inorgánicamente pasivadas.	12
Figura 12	– Tipos de QD de estructura <i>core/shell</i>	12
Figura 13	– Posibles combinaciones de elementos que pueden formar la estructura PS ABX ₃ . Figura adaptada de la referencia.	15
Figura 14	– Estructura de la PS para (a) $n = 1$, PS 2D; (b) $n = 3$, PS 2D/3D; (c) $n = 5$, PS 2D/3D y (d) $n = \infty$, PS 3D.	16
Figura 15	– Esquema de la estructura de la PS orgánica-inorgánica y varios posibles niveles de energía que pueden surgir dentro de esas estructuras. El caso más común se representa en (a), donde las capas inorgánicas semiconductoras alternan con capas orgánicas con <i>bandgaps</i> mucho más grandes, resultando en una estructura de pozo cuántico del tipo I. En (b), capas inorgánicas de mayor <i>bandgap</i> y cationes orgánicos con menores valores de los estados HOMO–LUMO provoca un cambio de las funciones de pozo/barrera de las capas orgánicas e inorgánicas. En (c), desplazando la afinidad electrónica de las capas orgánicas en relación a las capas inorgánicas, un escalonamiento de los niveles de energía conduce a una estructura de pozo cuántico del tipo II.	17
Figura 16	– Esquema del método de <i>hot-casting</i>	18
Figura 17	– (a) Curvas $J - V$ para pruebas de histéresis bajo iluminación AM1.5G medida con el voltaje en el sentido <i>forward</i> y <i>reverse</i> . (b) Fotos de películas delgadas (BA) ₂ (MA) ₃ Pb ₄ I ₁₃ moldeadas desde temperatura ambiente (RT) hasta 150 °C. El color de la película se oscurece con el aumento de la temperatura. Figura adaptada de la referencia.	18

Figura 18 – Medidas de estabilidad de las células solares de estructura planar. (a) y (c) Pruebas de fotoestabilidad con iluminación constante AM1.5G para dispositivos de perovskita 2D ((BA) ₂ (MA) ₃ Pb ₄ I ₁₃ ; rojo) y 3D (MAPbI ₃ ; azul) no encapsuladas en (a) y encapsuladas en (c). En (b) y (d) pruebas de estabilidad bajo humedad relativa de 65 %. Los dispositivos analizados fueron las perovskita 2D ((BA) ₂ (MA) ₃ Pb ₄ I ₁₃ ; rojo) y 3D (MAPbI ₃ ; azul) no encapsuladas en (b) y encapsuladas en (d).	19
Figura 19 – Estabilidad de las PSC. (a) Rendimiento de los dispositivos en función del valor de n , muestra que el aumento del desempeño se ha alcanzado aumentando el valor n ; sin embargo, la estabilidad disminuyó. (b) Evolución del rendimiento de los dispositivos en función del tiempo con diferentes valores n . Registro de la variación de densidad de corriente (c), <i>fill factor</i> (d) y tensión de circuito abierto (e) para diferentes dispositivos de PS almacenados en nitrógeno durante dos meses.	20
Figura 20 – (a) Curva $J - V$ usando PS 2D/3D con 3% de AVAI en una célula solar sin HTM, medida bajo iluminación AM 1.5G. (b) Curva $J - V$ usando la PS 2D/3D con 3% de AVAI en un módulo de área 10 x 10 cm ² . (c) Típica prueba de estabilidad del módulo bajo condiciones de 1 Sol, AM 1.5G, a temperatura estabilizada de 55 °C. Medidas de estabilidad hechas de acuerdo con las condiciones estándar de envejecimiento.	21
Figura 21 – Soluciones de nanocristales coloidales de perovskita CsPbX ₃ (X = Cl, Br, I, Cl/Br y Br/I) cuya energía del <i>bandgap</i> puede ser ajustada a través del tamaño y composición de las nanopartículas, cubriendo toda la región del espectro visible con una emisión estrecha y brillante. (a) Soluciones coloidales dispersas en tolueno bajo la iluminación de luz UV; (b) espectro representativo de PL; (c) típico espectro de absorción óptica y PL; (d) decaimiento de PL.	22
Figura 22 – Emisión de los nanocristales CsPbX ₃ (puntos negros) trazados en coordenadas de cromaticidad CIE y comparadas con los patrones de color más comunes (TV LCD, triángulo blanco discontinuo y TV NTSC, triángulo blanco sólido).	22
Figura 23 – (a) Ilustración de la estructura de los dispositivos de PS. (b) Fotografías de dispositivos preparados con diferentes QDs de PS, con sus respectivos espectros de EL (línea continua) y PL de los QDs (línea discontinua). (c) Coordenadas de los tres colores producidos por los QDs en el diagrama CIE (circular) en comparación con los patrones de colores NTSC (estrellas).	23
Figura 24 – Esquema del proceso de purificación realizado en los QDs de PS con distintos disolventes y los valores de EQE en función de la densidad de corriente.	24
Figura 25 – Esquema del método de <i>anion-exchange</i> aplicado a la síntesis de QDs de PS (CsPbBr ₃).	24
Figura 26 – (a) Diagrama de energía de los LEDs basados en QDs de PS. (b) Espectros de electroluminiscencia de los LEDs a 25 mA/cm ² . (c) Curvas de densidad de corriente – voltaje – luminancia de los QDs LEDs. (d) EQE. (e) y (f) Vida útil operacional y cambios de voltaje de los QDs LEDs a una densidad de corriente constante.	25
Figura 27 – Ilustración esquemática de una posible configuración de célula solar de perovskita.	26
Figura 28 – a) Estructura del dispositivo. b) Diagrama de los niveles de energía de las distintas capas que componen el LED.	27
Figura 29 – Los principales métodos de formación de la capa de PS: (a) método de un paso y dos pasos, (b) deposición secuencial de inmersión de la capa de PbI ₂ en una solución de CH ₃ NH ₃ I, (c) co-evaporación de fuente doble empleando fuentes de CH ₃ NH ₃ I y PbCl ₂ simultáneamente, y por último, (d) proceso de solución asistida por vapor empleando vapores orgánicos de CH ₃ NH ₃ I que reaccionan con las capas de PbI ₂	28
Figura 30 – (a) Esquema de condiciones espectrales de referencia AM 1.5. (b) Ejemplos de otras condiciones atmosféricas y de masa de aire realistas en comparación con la AM 1.5.	31

Figura 31 – Irradiancia espectral de acuerdo con ASTM G173-03 en comparación con el espectro utilizado por Shockley y Queisser de un cuerpo negro con una temperatura de superficie de 6000 K (<i>Black body</i> (BB) 6000 K).	32
Figura 32 – Esquema ilustrativo de una típica curva J - V de una célula solar curva azul. En rojo está representada la curva de la densidad de potencia. El área sombreada de gris representa la densidad de potencia máxima, por último, se puede determinar el FF a través de la razón entre el área sombreada y el área formada por el producto de J_{sc} y V_{oc}	33
Figura 33 – (a) Sección transversal a través del ojo humano. (b) Vista esquemática de la retina incluyendo los receptores de bastoncillos y conos.	34
Figura 34 – Eficacia luminosa de la radiación, LER, medida en lúmenes por <i>watts</i> de potencia óptica (ordenada derecha) y función de sensibilidad ocular $V(\lambda)$ (ordenada izquierda). $V(\lambda)$ es máximo a 555 nm.	35
Figura 35 – Inyección de portadores en la región activa emisora de luz de un LED con una fracción de electrones que se escapan de la región activa. Se puede asumir que se recombinan de forma no radiativa en la región de tipo-p.	36
Figura 36 – CIE (1931) funciones de correspondencia de colores. La función de correspondencia de color $\bar{y}(\lambda)$ es idéntica a la función de sensibilidad ocular $V(\lambda)$	38
Figura 37 – El diagrama de cromaticidad (CIE) explicado.	39
Figura 38 – Emisión de energía de un radiador de cuerpo negro a varias temperaturas.	39
Figura 39 – Fuentes de luz y sus típicas temperaturas de color.	40
Figura 40 – Imagen ilustrativa de una manzana que se representa con diferentes valores de CRI para una misma temperatura de color (2700 K).	41

Lista de Abreviaturas

- AM Masa de aire
- BC Banda de Conducción
- BV Banda de Valencia
- CdTe Telururo de Cadmio
- CIE *Commision Internationale de l'Eclairage*
- CIGS Cobre-Indio-Galio-Selenio
- CS Célula Solar
- DOS Densidad de estados
- DSSC Célula solar sensibilizada por colorante
- E_g *Bandgap*
- EL Electroluminiscencia
- EQE *External Quantum Efficiency*
- ETM Material transportador de electrones
- FF Fill Factor
- FWHM Anchura a media altura
- FZ Zona prohibida
- GaAs Arsenieto de Galio
- HTM Material transportador de huecos
- J_{mp} Densidad de corriente a máxima potencia
- J_{sc} Densidad de corriente en cortocircuito
- LCD Pantalla de cristal líquido
- LED Diodo emisor de luz
- NTSC *National Television System Committee*
- OLED Diodo emisor de luz orgánico
- PCE Eficiencia de conversión de energía
- PL Fotoluminiscencia
- PLQY Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia
- PS Perovskita
- PV Fotovoltaico
- QD Puntos Cuánticos
- QLED Diodo emisor de luz basado en puntos cuánticos
- V_{mp} Voltaje a máxima potencia
- V_{oc} Voltaje en circuito abierto
- UV Ultravioleta

Lista de Publicaciones

Publicaciones incluidas en esta Tesis

1. Jesús Rodríguez-Romero, **Bruno Clasen Hames**, Iván Mora-Seró, and Eva M. Barea. Conjugated Organic Cations to Improve the Optoelectronic Properties of 2D/3D Perovskites, *ACS Energy Letters*, (2017), 2(9), 1969-1970.
2. **Bruno Clasen Hames**, Iván Mora-Seró, and Rafael Sánchez Sánchez. Device performance and light characteristics stability of quantum-dot-based white-light-emitting diodes, *Nano Research*, (2018), 11(3) 1575-1588.
3. **Bruno Clasen Hames**, Rafael Sánchez Sánchez, Azhar Fakharuddin and Iván Mora-Seró. A Comparative Study of Light-Emitting Diodes Based on All-Inorganic Perovskite Nanoparticles (CsPbBr₃) Synthesized at Room Temperature and by a Hot-Injection Method, *ChemPlusChem*, (2018), 83, 294-299.
4. Jesús Rodríguez-Romero, **Bruno Clasen Hames**, Pavel Galar, Azhar Fakharuddin, Isaac Suarez, Lukas Schmidt-Mende, Juan P. Martínez-Pastor, Abderrazzak Douhal, Iván Mora-Seró and Eva M. Barea. Tuning optical/electrical properties of 2D/3D perovskite by the inclusion of aromatic cation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2018) 20, 30189-30199.

Publicaciones no incluidas en esta Tesis

1. Natalia Fernández Delgado, Miriam Herrera, Francisco Delgado, Amir Hossein Tavabi, Martina Luysberg, Rafal E Dunin-Borkowski, Emilio J Juarez-Perez, **Bruno Clasen Hames**, Ivan Mora-Sero, Isaac Suarez, Juan P Martinez-Pastor, Sergio I Molina. Structural characterization of bulk and nanoparticle lead halide perovskite thin films by (S)TEM techniques, *Nanotechnology*, (2019), 30.
2. Miguel Anaya, Wei Zhang, **Bruno Clasen Hames**, Yuelong Li, Francisco Fabregat-Santiago, Mauricio E. Calvo, Henry J. Snaith, Hernán Miguez and Iván Mora-Seró. Electron injection and scaffold effects in perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry C* (2017), 5(3), 634-644.
3. Eya Belarbi, Marta Vallés-Pelarda, **Bruno Clasen Hames**, Rafael S. Sanchez, Eva M. Barea, Hager Maghraoui-Meherzi and Iván Mora-Seró. Transformation of PbI₂, PbBr₂ and PbCl₂ salts into MAPbBr₃ perovskite by halide exchange as an effective method for recombination reduction, *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2017), 19(17), 10913-10921.
4. Marta Valles-Pelarda, **Bruno Clasen Hames**, Inés García-Benito, Osbel Almora, Agustin Molina-Ontoria, Rafael S. Sánchez, Germà Garcia-Belmonte, Nazario Martín, and Ivan Mora-Seró. Analysis of the Hysteresis Behavior of Perovskite Solar Cells with Interfacial Fullerene Self-Assembled Monolayers, *The journal of physical chemistry letters*, (2016) 7(22), 4622-4628.
5. Esteban Climent-Pascual, **Bruno Clasen Hames**, Jorge S. Moreno-Ramirez, Angel Luis Álvarez, Emilio J. Juarez-Perez, Elena Mas-Marza, Ivan Mora-Seró, Alicia de Andrés and Carmen Coya. Influence of the substrate on the bulk properties of hybrid lead halide perovskite films, *Journal of Materials Chemistry A*, (2016) 4(46), 18153-18163.

Lista de Participaciones en Congresos

1. Thin Film Emerging Photovoltaic and Optoelectronic Technologies (EMTECH) - 17 e 18 de novembro de 2016 - Valência - Espanha. Apresentação oral. Trabalho: “Perovskite LEDs Based on CsPbBr₃ Nanoparticles Synthesized at Room Temperature”.
2. Internacional Conference on Perovskite Thin Film Photovoltaics (ABXPV) - 01 e 02 de março de 2017 - Valência - Espanha. Apresentação Pôster. Trabalho: “Study and Characterization of Light-Emitting Diodes Based on All Inorganic Perovskite”.
3. nanoGe September Meeting: is a unique series of symposia focused on advanced materials preparation and fundamental properties and their applications, in fields such as renewable energy (photovoltaics, batteries), lighting, and bioimaging. 4 - 8 September 2017 - Barcelona -Spain. Apresentação Pôster. Trabalho: “A Study of the Device Performance and Light Characteristics Stability of Quantum Dot Based White Light Emitting Diodes”.
4. Research Workshop: Fundamental processes in Perovskite Solar Cells - 2 and 3 October 2017 - Seville - Spain. Apresentação oral. Trabalho: “Study of Light-Emitting Diodes Based on All Inorganic Perovskite Nanoparticles Synthesized at Room Temperature and with Hot Injection Method”.
5. International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics (HOPV - 18) - Benidorm, Spain, 28th - 31st of May 2018. Apresentação Pôster. Trabalho: “Anilinium cation for 2D/3D perovskite with enhanced properties”.