



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA
LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA
MICROELECTRÓNICA Y NANOFABRICACIÓN

PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE PELÍCULAS
DELGADAS DE PEROVSKITA HÍBRIDA ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)
EMPLEADAS EN CELDAS FOTOVOLTAICAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

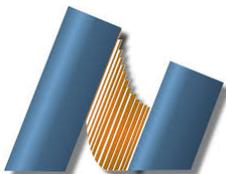
P R E S E N T A :

DAVID OSWALDO ROCHA CADENA

TUTOR

DRA. MA. DE LA PAZ CRUZ JÁUREGUI

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA. 23 DE ENERO DE 2020





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

David Oswaldo Rocha Cadena

Para mis padres, hermanos y mi novia.

Agradecimientos

Agradezco a la Dra. Ma de la Paz Cruz Jáuregui por permitirme formar parte de su grupo de investigación, compartir sus conocimientos y tiempo; así como dirigir este trabajo de tesis.

A mi madre Araceli, por su amor incondicional y por hacer hasta lo imposible por sacar adelante a mis hermanos y a mí, y hacernos personas de bien.

A mi abuelita Isa, por todo su cariño, amor y apoyo para que recibiera una educación de calidad y nunca me faltara algo.

A mi hermano Andrés por ser una persona con hambre de conocimiento y a mi hermano Víctor por tener siempre esa chispa de locura que ambos, siendo tan diferentes, me ayudan a mejorar en diferentes aspectos de mi vida.

A mi padre Gabino, por su cariño y experiencia.

A mi novia y compañera de vida Tania Denisse, por estar siempre a mi lado en todo momento a pesar de la distancia y por todo su amor que me motiva a ser mejor científico y persona.

A mis amigos, los que me han acompañado a lo largo de toda mi carrera estudiantil y brindaron eustrés para equilibrar la vida en los momentos justos.

Al Dr. Duilio Valdespino y a Jonathan Saviñón, por su ayuda, compañía y asesoría en el laboratorio y en los temas que comprenden este trabajo.

Al Dr. Gabriel Rojas George por su ayuda con las medidas de difracción de rayos X desde el CIMAV en Chihuahua.

A la M. en C. Eloisa Aparicio por las medidas de difracción de rayos X, al Ing. Israel Gradilla por las imágenes de SEM, al Tec. Raúl Campos por la asistencia en el empleo de equipos de laboratorio y al Dr. Eduardo Murillo por la caracterización de PFM.

A los proyectos CONACyT A1-S-14758, PAPIME-UNAM 109917 y DGAPA-PAPIIT IN104320 por el financiamiento que permitió realizar este trabajo.

A mi alma máter, la Universidad Nacional Autónoma de México, y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología por brindarme una formación académica de excelencia, completa y competitiva a nivel internacional, y por crear una comunidad estudiantil basta y culta.

Resumen

Se estudia la influencia de los parámetros de síntesis de capas de perovskita híbrida de triyoduro de plomo y metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), elaboradas por la técnica de recubrimiento por centrifugado, sobre sustratos de vidrio recubiertos con óxido de estaño dopado con flúor (FTO). El polvo de perovskita se sintetizó moliendo los reactivos precursores [yoduro de plomo (PbI_2) y yoduro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)] en un mortero de ágata. Dicho polvo fue sometido a un baño ultrasónico durante 4 hrs en diclorometano (CH_2Cl_2) lo cual permitió preservarlo durante 8 meses. Se preparó una solución con este polvo con una concentración de 30 % (m/V) en dimetilformamida (DMF). Ésta solución se empleó para realizar depósitos en modo estático variando la velocidad de giro, el tiempo y la temperatura de secado. En depósitos de 5 capas, la morfología consistió en agujas de $\sim 32.4\mu\text{m}$ cuyo tamaño se redujo notoriamente al aumentar la velocidad de giro a 4000 rpm; y para tiempos largos de secado (> 5 min) a bajas temperaturas ($< 50^\circ\text{C}$) las agujas se ramifican. En depósitos de 1 capa a 2000 rpm, la morfología fue de abanicos de $39.85\mu\text{m}$ de longitud a 50°C cuyo tamaño disminuyó a $26.44\mu\text{m}$ a 150°C . Posteriormente, se emplearon las soluciones: DMF, dimetilsulfóxido (DMSO) y una combinación de ambos (50 %DMF:50 %DMSO); y se aplicó un lavado con antisolvente. Mientras que con dietiléter se desplaza toda la perovskita, con acetato de etilo la morfología observada fueron películas de granos compactos para ambos solventes por separado, pero con la combinación se obtuvieron agujas encimadas. Posteriormente con la solución al 30 % en DMF se estudió la influencia del tiempo al cual se colocaba el antisolvente: 5, 10 y 15 segundos. Se encontró que para un tiempo de 10 segundos se obtiene una película uniforme de granos compactos y porosa en un rango de velocidades de giro entre 2000 a 5000 rpm.

Abstract

The influence of synthesis parameters of hybrid perovskites of lead methylammonium triiodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), prepared by spin-coating on fluorine doped tin oxide (FTO)/glass substrates was studied. The perovskite powder was synthesized by grinding the precursor reagents [lead iodide (PbI_2) and methylammonium iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)] in a mortar; subsequently, the powder was then subjected to an ultrasonic bath for 4 hours in dichloromethane (CH_2Cl_2) which allowed it to be preserved for 8 months. A 30 % (w/V) solution was prepared with this powder in dimethylformamide (DMF). This solution was used to make deposits in static mode by varying the spin speed, the time and the temperature of thermal treatment. In 5-layer deposits, needles of $\sim 32.4\mu\text{m}$ whose size was markedly reduced as the spin speed increased were observed; and for long drying times ($> 5\text{min}$) at low temperatures ($< 50^\circ\text{C}$) the needles branch. In 1-layer deposits at 2000 rpm, the morphology was hand-fan shape of $39.85\mu\text{m}$ in length at 50°C whose size decreased to $26.44\mu\text{m}$ at 150°C . Then, solutions in DMF, DMSO and a combination of both solvents (50 %DMF:50 %DMSO) were used for the deposits making a wash with an anti-solvent. While perovskite is completely displaced with diethyl ether, with ethyl acetate compact grain films were observed for both solvents separately, but needles were observed with the combination. Finally, with the 30 % solution in DMF, the influence of the time at which the anti-solvent was applied was studied, using times of 5, 10 and 15 seconds. It was found that for 10 seconds, a uniform film of compact and porous grains was achieved, in a range of rotation speeds between 2000 and 5000 rpm.

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	V
Abstract	VI
Índice de figuras	IX
Índice de tablas	XIII
1. Introducción y Antecedentes	1
1.1. Planteamiento del problema	5
2. Hipótesis	6
2.1. Objetivo General	6
2.1.1. Objetivos Particulares	6
3. Marco Teórico	7
3.1. Estructura de materiales sólidos	7
3.2. Teoría de bandas	8
3.3. Comportamiento dieléctrico	9
3.4. Ferroelectricidad	11
3.5. Estructura tipo perovskita	13
3.5.1. Perovskita híbrida ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)	14
3.6. Funcionamiento de celdas solares	15

3.7. Depósito de películas delgadas	17
3.7.1. Fundamentos de nucleación y crecimiento cristalino	17
3.7.2. Depósito por centrifugado (<i>spin-coating</i>)	21
3.8. Técnicas de Caracterización	23
3.8.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	23
3.8.2. Difracción de rayos X (XRD)	26
3.8.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	27
3.8.4. Microscopía de Piezofuerza (PFM)	29
4. Desarrollo Experimental	33
4.1. Limpieza de sustratos	33
4.2. Preparación de la Perovskita híbrida	34
4.2.1. Depósitos de perovskita híbrida	34
4.3. Caracterización	36
5. Resultados y Discusión	38
5.1. Variación de la velocidad de giro (5 capas).	38
5.2. Variación del tiempo de secado (5 capas).	41
5.3. Variación de temperatura de secado (1 capa).	43
5.4. Combinación de solventes y empleo de antisolvente.	44
5.5. Variación de velocidad de giro y tiempo del antisolvente (1 capa). . .	45
5.6. Análisis de PFM	53
6. Conclusiones	55
6.1. Trabajo futuro	56
Bibliografía	57

Índice de figuras

1.1. Estado del arte de las celdas solares y sus eficiencias reportadas [34].	3
1.2. Arquitectura de una celda basada en perovskita híbrida [4].	4
3.1. Representación esquemática de la estructura de bandas para un material a) conductor, b) semiconductor y c) dieléctrico.	9
3.2. Distribución de dominos de un material ferroeléctrico policristalino antes y después de polarizar [10].	11
3.3. Lazo de histéresis ferroeléctrico (P Vs. E), adaptado de [46].	13
3.4. Estructura de la perovskita (CaTiO_3).	14
3.5. Estructura cristalina de triyoduro de plomo y metilamonio (MAPI) [30].	15
3.6. Posible ordenamiento dipolar de la molécula de metilamonio en la estructura de perovskita, adaptado de [14].	16
3.7. Esquema del ángulo de contacto (θ) en la nucleación heterogénea.	18
3.8. Esquema de los modos clásicos de crecimiento en películas delgadas: a) modelo Volmer-Weber (isla), b) modelo Frank-van der Merwe (capa) y c) modelo Stranski-Krastanov (capa + isla).	20
3.9. Etapas en el proceso de depósito por centrifugado.	23
3.10. Diagrama esquemático de los principales componentes del microscopio electrónico de barrido (SEM) [23].	24
3.11. Señales de respuesta originadas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra.	25
3.12. Reflexión de Bragg para una familia de planos con índices de Miller (hkl) separados una distancia d.	26

3.13. Diagrama esquemático de los principales componentes básicos de un microscopio de fuerza atómica.	28
3.14. Adquisición de señales de amplitud y fase (PFM).	30
3.15. Señal triangular pulsada con señal senoidal montada para generar lazos de histéresis de fase Vs. voltaje en la técnica de PFM.	31
3.16. Amplitud Vs.frecuencia de voltaje AC en PFM (estudio de primer y segundo armónico).	32
4.1. Proceso de limpieza de sustratos.	33
4.2. Proceso de depósito de la perovskita.	35
4.3. Proceso de depósito de la perovskita con antisolvente.	36
5.1. Micrografías de SEM de depósitos de MAPI al 30 % m/V en DMF, secando cada capa en parilla eléctrica a 50°C por 10 min y un tratamiento final en horno a 100°C, variando la velocidad de giro: a)2000 rpm, c)3000 rpm y e)4000 rpm; en b), d) y f) se muestran los histogramas correspondientes.	39
5.2. Difractograma de MAPI al 30 % m/V en DMF de 5 capas depositada a 2000 rpm secando cada capa en parilla eléctrica a 50°C por 10 min y un tratamiento final en horno a 100°C. Los picos marcados con un (o) corresponden a PbI ₂ y los (*) corresponden a SnO ₂ del sustrato.	40
5.3. Micrografías de SEM de depósitos de MAPI al 30 % en DMF, modo estático, 50μL de solución, 20 s de giro, con a) 2 min, c) 5 min, y e) 10 min de tiempo de secado a 50°C; en b), d) y f) se muestran los histogramas correspondientes de las longitudes de las agujas.	42
5.4. Micrografías de SEM de depósitos de una sola capa de MAPI al 30 % en DMF, elaboradas a 2000 rpm, con 20μl, 20 s de giro y tratamiento térmico de 2 min a: a)50°C, c)100°C y e)150°C; b), d) y f) son los histogramas correspondientes de las longitudes de los "moños".	43

5.5. Micrografías de SEM de depósitos a 4000 rpm, con 50 μ L y 20 segundos de giro, aplicando un lavado con acetato de etilo a los \sim 5s empleando la solución: a)DMF-DMSO 75 %(m/V), b) DMSO al 30% y c) DMF al 30%. En d) se muestra el espectro EDS de b).	45
5.6. Micrografías de SEM y fotografías de los depósitos a 2000 rpm, variando el tiempo en el que se vierte el antisolvente (acetato de etilo): a) 5s, b) 10s, c) 15s y d) sin antisolvente.	46
5.7. Mapeo de EDS para la muestra elaborada a 2000 rpm con antisolvente incorporado después de 5s.	47
5.8. Mapeo de EDS para la muestra elaborada a 2000 rpm con antisolvente incorporado después de 15s.	48
5.9. Difractograma de los depósitos a 2000 rpm con lavado de antisolvente a los 10s (línea morada) y 15s (línea verde). Los picos marcados con un (\circ) corresponden a PbI ₂ y los (*) al SnO ₂ del sustrato.	48
5.10. SEM Sección transversal de la película depositada a 2000 rpm y lavado con acetato de etilo a los 10s.	49
5.11. SEM Sección transversal de la película depositada a 2000 rpm y lavado con acetato de etilo a los 15s.	49
5.12. Micrografías de SEM de los depósitos a 3000 rpm variando el tiempo de dispensado del antisolvente (acetato de etilo): a) 5s, b) 10s y c) 15s. En d) se presenta el histograma de la distribución de las agujas en c).	50
5.13. Micrografías de SEM de los depósitos a 4000 rpm variando el tiempo de dispensado del antisolvente (acetato de etilo): a) 5s, b) 10s y c) 15s. En d) se presenta el histograma de la distribución de las agujas en c).	51
5.14. Micrografías de SEM de los depósitos a a)1000, b) 5000 y c) 6000 rpm con lavado de acetato de etilo a los 10s.	52
5.15. Curva de amplitud y fase PFM de la muestra elaborada a 2000 rpm sin antisolvente.	54

5.16. Respuestas del primer y segundo armónicos de la frecuencia de oscilación de la película elaborada a 2000 rpm y con antisolvente incorporado después de 10s. 54

Índice de tablas

3.1. Tipos de redes cristalinas en 3 dimensiones (α, β y γ son los ángulos entre $\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_3$ y $\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_3$, respectivamente).	8
3.2. Técnicas de sonda de barrido (SPM) para el estudio de materiales ferroeléctricos [1].	29
5.1. Depósitos con morfología de granos compactos y poros que recubren completamente el substrato (\checkmark) en función de la velocidades de giro y tiempo en el que se coloca el antisolvente acetato de etilo.	53

Capítulo 1

Introducción y Antecedentes

La sociedad actual es consumista de energía en exceso; la mayoría de los aparatos que tenemos en casa o de uso diario requieren una conexión a una fuente eléctrica. De acuerdo a la Agencia Internacional de Energía, actualmente el consumo energético es 4 veces mayor que hace 40 años y se prevé que siga en aumento con el incremento de la población mundial [24]. Este panorama presenta tres principales retos para la sociedad actual: enfrentar el problema de demanda-suministro de energía, cambiar el hecho de que la infraestructura de producción de energía actual depende principalmente de combustibles fósiles y, por otra parte, la quema de estos combustibles produce el efecto invernadero por la liberación CO_2 a la atmósfera. Es por ello que se ha buscado fuentes alternativas de energía renovable, entre las principales, energía eólica, energía hidráulica y energía solar. De estos tipos de energía renovable, la energía solar es la más limpia debido a que se puede transformar en energía eléctrica de manera directa mediante el efecto fotovoltaico —del griego $\phi\omega\zeta$ (phos), que significa luz y -volt, que se refiere a electricidad y que se da en honor al físico italiano Alessandro Volta— [25].

La conversión directa de energía solar a energía eléctrica fue reportada por vez primera en 1839 cuando el físico francés Alexandre-Edmond Becquerel observó una diferencia de potencial eléctrico entre dos electrodos inmersos en un electrolito cuya magnitud dependía de la intensidad de la luz [40, 36]. Aunque hubo mucho desarro-

llo acerca de este fenómeno en los años siguientes, no fue hasta 1954 cuando tuvo gran importancia desde el punto de vista comercial ya que investigadores de los laboratorios Bell crearon la primera celda solar basada en silicio la cual contaba con una eficiencia del 6 %. El costo de fabricación de las primeras celdas solares era muy elevado, siendo utilizadas exclusivamente para alimentar satélites sin posibilidad de sacarlas al mercado. En pocos años, su uso se extendió a otras aplicaciones más comunes en gran variedad de dispositivos, que van desde calculadoras de mano hasta paneles solares de azotea [5].

A pesar de que en la actualidad las celdas fotovoltaicas basadas en silicio son las más utilizadas, existe una gran variedad. Por la tecnología de conversión que utilizan, se han catalogado en celdas: basadas en silicio, multi-unión de elementos III-V, de películas delgadas de materiales policristalinos y de tecnologías emergentes (*e.g.* celdas basadas en perovskitas) [34]. En la figura 1.1 se pueden observar los tipos de celdas, así como la eficiencia máxima verificada que se ha reportado para cada tipo de celda por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL por sus siglas en inglés). Las celdas de perovskita (círculos rojos con centro amarillo) son de particular interés debido a que su eficiencia ha aumentado desde 3.8 % hasta 23.7 % en tan solo 10 años en contraste con las celdas de silicio que tardaron más de 50 años en alcanzar su eficiencia máxima la cual apenas supera el 27 % [34].

Las celdas fotovoltaicas basadas en perovskitas, especialmente en haluros organometálicos, surgen a partir de modificaciones a las celdas Grätzel o celdas sensibilizadas con colorante (DSSC, por sus siglas en inglés). Miyasaka y sus colaboradores fueron los primeros en presentar una celda fotovoltaica sensibilizada con nanocristales de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ depositados sobre una película delgada de TiO_2 mesoporosa, en la que reportaron una eficiencia del 3.8 % [28].

La perovskita híbrida con mayor estudio es la de metilamonio de triyoduro de plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ o MAPbI_3) debido a su energía de banda prohibida de 1.55 eV

que es ideal para aplicaciones fotovoltaicas ya que las celdas operan con energías entre 1.1 a 2.9 eV [4, 12, 19, 28, 31, 38, 43].

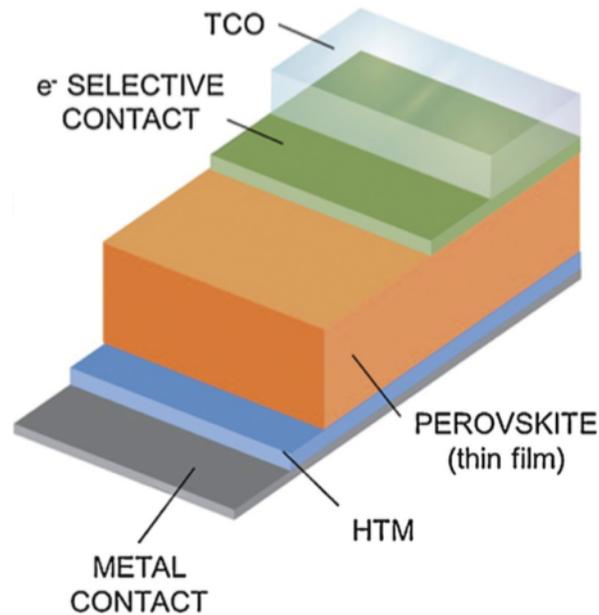


Figura 1.2: Arquitectura de una celda basada en perovskita híbrida [4].

La arquitectura básica de las celdas solares basadas en perovskitas híbridas es como la que se muestra en la figura 1.2. La primera capa consta de un conductor transparente, los materiales más empleados son óxido de estaño dopado con flúor (FTO) y óxido de indio y estaño (ITO) depositado sobre vidrio. La siguiente capa corresponde a la película transportadora de electrones, generalmente se emplea TiO_2 continuo y/o mesoporoso. En seguida, se encuentra la perovskita y la película transportadora de huecos, típicamente spiro-MeOTAD ($\text{C}_{81}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_8$). Y finalmente un contraelectrodo para cerrar el circuito, comúnmente se usa oro. El atractivo principal de este tipo de celdas son las técnicas con las que se pueden depositar las películas delgadas que la constituyen, ya que son más económicas respecto a las celdas convencionales; entre todas las técnicas, la más utilizada es el recubrimiento por centrifugado (*spin-coating*) [4].

1.1. Planteamiento del problema

Aunque la eficiencia de las celdas solares basadas en perovskitas sigue en aumento, un aspecto de vital importancia es su estabilidad ya que sólo se ha reportado una celda de este tipo con un tiempo máximo de vida útil de un año, aunque en general es mucho menor [15]. La estabilidad y, por lo tanto, el tiempo de vida de las perovskitas se ve afectado por diversos factores, ya sean extrínsecos (relacionados con el ambiente) o intrínsecos. Los factores ambientales como la humedad y el oxígeno pueden ser controlados mediante el encapsulamiento por lo que los problemas más críticos se deben a factores intrínsecos de la perovskita y a la interfaz entre ésta y las películas adyacentes. Los factores intrínsecos más relevantes son la higroscopicidad, inestabilidad térmica y migración iónica [31].

En la literatura se encuentran distintas metodologías para depositar la película de perovskita, la mayoría requieren de un ambiente controlado de nitrógeno (N) en una cámara de guantes, sin embargo no hay un consenso acerca de la metodología para depositar la perovskita. En este sentido, la reproducibilidad de las características de la perovskita de MAPbI_3 también es un problema, ya que a pesar de seguir los parámetros de preparación reportados en la literatura [9, 20, 28, 47], el proceso es fuertemente dependiente de las pequeñas variaciones, por lo que cada grupo debe optimizar sus condiciones de preparación.

En este trabajo se estudia la influencia de los parámetros de preparación (como la velocidad de giro, el depósito estático o dinámico, el tiempo y temperatura de secado, la combinación de solventes y el empleo de un antisolvente) en las características de los depósitos de MAPbI_3 elaborados por la técnica de recubrimiento por centrifugado. Asimismo se hace un análisis mediante microscopía de piezo-fuerza (PFM) ya que en la literatura se ha encontrado evidencia de que tales perovskitas presentan propiedades ferroeléctricas, las que podrían estar relacionadas con las propiedades fotovoltaicas [38, 43]. La meta y objetivos del trabajo se enuncian a continuación.

Capítulo 2

Hipótesis

Las características morfológicas, particularmente la homogeneidad, de las capas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ elaboradas por la técnica de depósito por centrifugado, dependen fuertemente de los parámetros de síntesis como la velocidad de giro, el tiempo y temperatura de secado y el antisolvente.

2.1. Objetivo General

- Obtener películas homogéneas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ mediante depósito por centrifugado y estudiar la respuesta ferroeléctrica mediante PFM.

2.1.1. Objetivos Particulares

- Determinar las condiciones óptimas de velocidad de giro, tiempo y temperatura de secado para obtener una película homogénea de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.
- Realizar microscopía de piezofuerza para caracterizar dominios ferroeléctricos en la película de perovskita.

Capítulo 3

Marco Teórico

3.1. Estructura de materiales sólidos

Los átomos en cualquier material se encuentran siempre en movimiento; sin embargo en los sólidos, donde el movimiento es reducido, las distancias entre cada átomo están bien definidas de manera que la energía total del sistema sea mínima. Estas condiciones llevan a un arreglo periódico de los átomos en las tres dimensiones a lo que se le conoce como un estado cristalino [22]. Un cristal ideal está constituido por un grupo específico de átomos (llamado base) que se repiten en una red infinita de puntos discretos en el espacio. Existen 14 de estas redes, llamadas redes de Bravais, las que se genera a partir de tres vectores de translación \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 (vectores primitivos) de la forma:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (3.1)$$

donde n_1, n_2 y n_3 toman valores enteros. El paralelepípedo formado por los vectores primitivos es llamado celda unitaria, esta celda llena todo el espacio a través de operaciones de translación definidas por la ecuación 3.1. Las 14 redes de Bravais se agrupan en 7 sistemas cristalinos: triclínico, monoclínico, ortorrómbico, tetragonal, cúbico, trigonal y hexagonal. Las características de cada tipo de red se muestran en la tabla 3.1 [27].

Tabla 3.1: Tipos de redes cristalinas en 3 dimensiones (α, β y γ son los ángulos entre $\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_3$ y $\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_3$, respectivamente).

Sistema cristalino	Restricciones en ejes y ángulos de celda convencional	
Triclínico	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorrómbico	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma < 120^\circ$

3.2. Teoría de bandas

Por la manera en que se distribuyen los átomos en los materiales sólidos es complicado describir el movimiento electrónico dentro de la red cristalina. De acuerdo a la mecánica cuántica, la interacción de un electrón (descrito con una función de onda Ψ) con la red cristalina se puede describir por la ecuación de Schrödinger (3.2) donde $V(r)$ es una función periódica del potencial con el periodo de la red cristalina ($V(r) = V(r + a_n)$); \hbar , m_0 y ε son la constante de Planck normalizada, la masa del electrón en reposo y la energía, respectivamente.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \Psi + V(r) \Psi = \varepsilon \Psi \quad (3.2)$$

La solución a la ecuación 3.2 no es trivial ya que se debe conocer el potencial de manera explícita, por lo que para resolverlo se emplean diferentes modelos cuya solución conduce a una estructura de bandas que consisten en un arreglo alternado de bandas prohibidas y permitidas. Según las características de éstas bandas se pueden describir las propiedades de los distintos materiales (dieléctricos, semiconductores y conductores):

- Cuando la banda permitida de mayor energía (banda de valencia) se encuentra completamente llena y la siguiente banda permitida (banda de conducción) se traslapa con la banda de valencia, se trata de un conductor ya que cualquier perturbación provocará movimiento electrónico (figura 3.1-a).

- Cuando la banda de valencia está completamente llena, la banda de conducción se encuentra vacía y la energía de la banda prohibida ε_g es menor a 2 eV se habla de un semiconductor ya que en estas condiciones algunos electrones podrán llegar a la banda de conducción incluso por excitaciones térmicas ($T > 0$) (figura 3.1-b) [21].
- Cuando se presenta la misma situación que el punto anterior pero la energía de la banda prohibida ε_g es mayor a 2 eV se trata de un dieléctrico (figura 3.1-c).

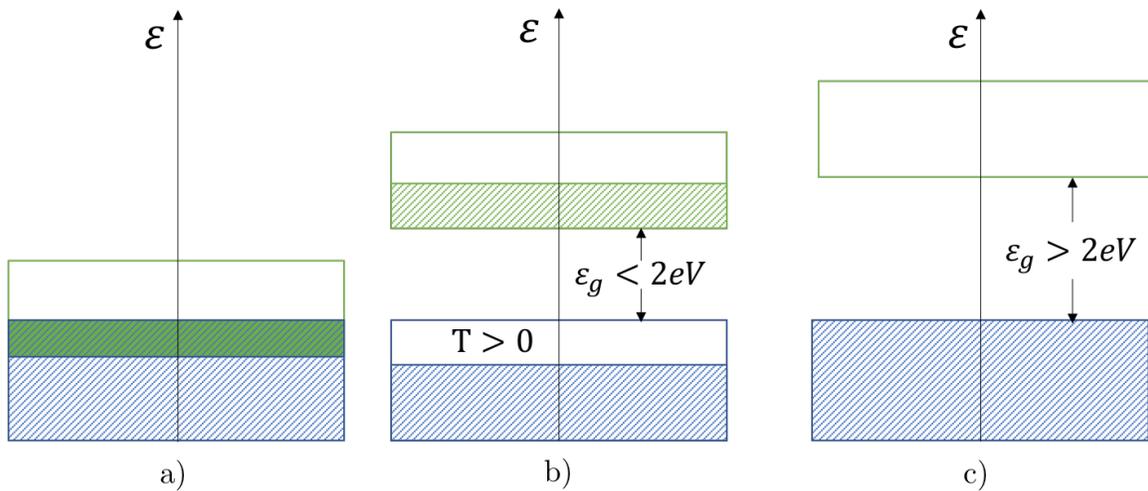


Figura 3.1: Representación esquemática de la estructura de bandas para un material a) conductor, b) semiconductor y c) dieléctrico.

3.3. Comportamiento dieléctrico

Un material dieléctrico es aquél que puede exhibir una estructura dipolar eléctrica, *i.e.* existe una separación entre entidades eléctricamente cargadas (positiva y negativamente) a nivel atómico o molecular. El momento dipolar eléctrico \mathbf{p} es un vector que está dirigido de la carga negativa a la positiva de la forma:

$$\mathbf{p} = q\mathbf{d} \quad (3.3)$$

donde q es la magnitud de la carga asociada al dipolo y \mathbf{d} es la distancia de separación entre las cargas.

Al conjunto de todos los momentos dipolares por unidad de volumen (V) se conoce como polarización \mathbf{P} y se define como:

$$\mathbf{P} = \frac{\sum_{i=1}^n \mathbf{P}_i}{V} \quad (3.4)$$

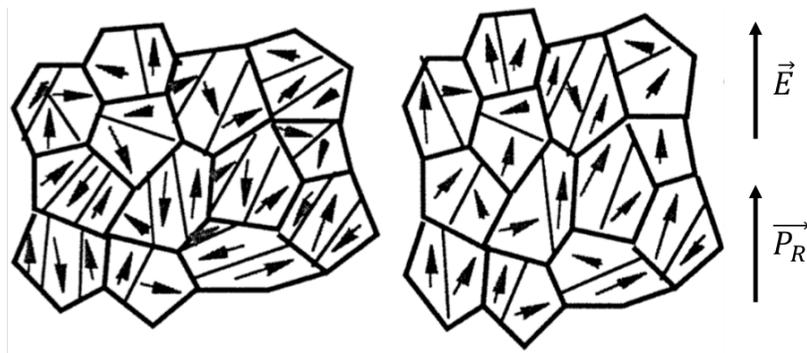
Cuando a un material se le aplica un campo eléctrico puede obtener una polarización diferente de cero la cual puede originarse por cuatro mecanismos:

- Electrónica - debida al desplazamiento de la nube electrónica respecto a la carga positiva del núcleo de un átomo.
- Iónica - ocurre en materiales iónicos donde el campo eléctrico aplicado separa los cationes y los aniones produciendo momentos dipolares netos.
- Orientación - sucede en sustancias que poseen momentos dipolares permanentes y éstos rotan para orientarse en la dirección del campo.
- Carga espacial - surge cuando se acumula carga en la frontera de dos materiales o bien entre dos regiones de un mismo material como pueden ser fronteras de grano o de fase.

Un aspecto importante de cualquier medio cristalino es la simetría, que se puede entender como cualquier operación que al aplicarse a un objeto hace que éste quede indistinguible del original. La operación más simple es la traslación, sin embargo existen otras como la identidad, inversión, rotación y reflexión. El conjunto de operaciones de simetría que se realizan respecto a un punto en particular, que tiene un objeto, se denomina grupo puntual de simetría. Por su simetría, cualquier material cristalino puede clasificarse dentro de 32 grupos puntuales. Dentro de estos 32 grupos puntuales, existen 20 que carecen de un centro de simetría lo que origina un desplazamiento de carga dando lugar a una polarización espontánea P_S .

3.4. Ferroelectricidad

Los materiales ferroeléctricos son materiales que poseen por lo menos dos orientaciones de equilibrio del vector de polarización espontánea en ausencia de un campo eléctrico externo; y la dirección de dicho vector puede cambiarse entre sus orientaciones de equilibrio mediante un campo eléctrico. Éstos materiales experimentan una transición de fase estructural de una fase ferroeléctrica de baja temperatura a una fase no ferroeléctrica (llamada paraeléctrica) de alta temperatura, a la temperatura donde sucede la transición se conoce como temperatura de Curie T_C .



Antes de polarizar, $\vec{P}_R = 0$ Después de polarizar, $\vec{P}_R \neq 0$

Figura 3.2: Distribución de dominios de un material ferroeléctrico policristalino antes y después de polarizar [10].

Los materiales ferroeléctricos se dividen en regiones (llamadas dominios) en donde el vector de polarización espontánea apunta en la misma dirección, a la región que se encuentra entre dos dominios se conoce como pared de dominio. Por la complejidad de las condiciones de frontera elásticas y eléctricas de cada grano que conforma el ferroeléctrico, el material siempre se encuentra dividido en varios dominios aleatoriamente distribuidos que en principio conducen a una polarización igual a cero como se esquematiza en la figura 3.2. Para obtener una polarización diferente de cero, la muestra debe polarizarse, *i.e.* se debe aplicar un campo eléctrico E mayor que el campo coercitivo E_C para reorientar los dominios en la dirección del campo como se observa en la parte derecha de la figura 3.2. La polarización que alcanza el material mientras se aplica el campo se llama polarización de saturación P_S ; mientras que la

polarización después de la remoción del campo ($E = 0$) se le conoce como polarización remanente P_R [10].

Los ferroeléctricos presentan un lazo de histéresis el cual es la curva que se obtiene al graficar la polarización respecto al campo eléctrico aplicado como se ilustra en la figura 3.3. El gráfico parte del origen donde la muestra se encuentra sin polarizar y el campo eléctrico aplicado es cero. Para valores pequeños de E , el campo no es suficiente para orientar dominios pero la polarización incrementa linealmente con el campo. Si se continúa aumentando $|E|$, eventualmente será capaz de reorientar los dominios ferroeléctricos y como consecuencia la polarización se incrementará notablemente generando una curva que se denomina “virgen” (segmento A-B de la figura 3.3). Una vez que todos los dominios se encuentran alineados con el campo (punto C), idealmente la polarización se mantendrá constante en un valor P_S llamado polarización de saturación. Si ahora el campo comienza a disminuir, algunos dominios se relajarán pero cuando E se haga cero la polarización no será nula (punto D); a ese punto se le conoce como polarización remanente P_R . Para llegar a $P = 0$ (punto E), se requiere aplicar un campo en sentido contrario ($E < 0$); al valor del campo donde esto ocurre se le conoce como campo coercitivo $-E_C$. Si se continúa incrementando el campo en sentido negativo, todos los dominios se reorientarán en la dirección opuesta llegando a otro estado de saturación (punto E). Ahora si el campo vuelve a incrementarse positivamente se encontrarán de nuevo un valor de $-P_R$ y un $+E_C$. Un lazo de histéresis ideal es simétrico por lo que $+E_C = -E_C$ y $P_R = -P_R$; sin embargo, el campo coercitivo, la polarización espontánea y remanente, y la forma del lazo pueden verse afectados por muchos factores, incluido el sustrato y el grosor de la película, la presencia de defectos cargados, tensiones mecánicas, condiciones de preparación y tratamiento térmico.

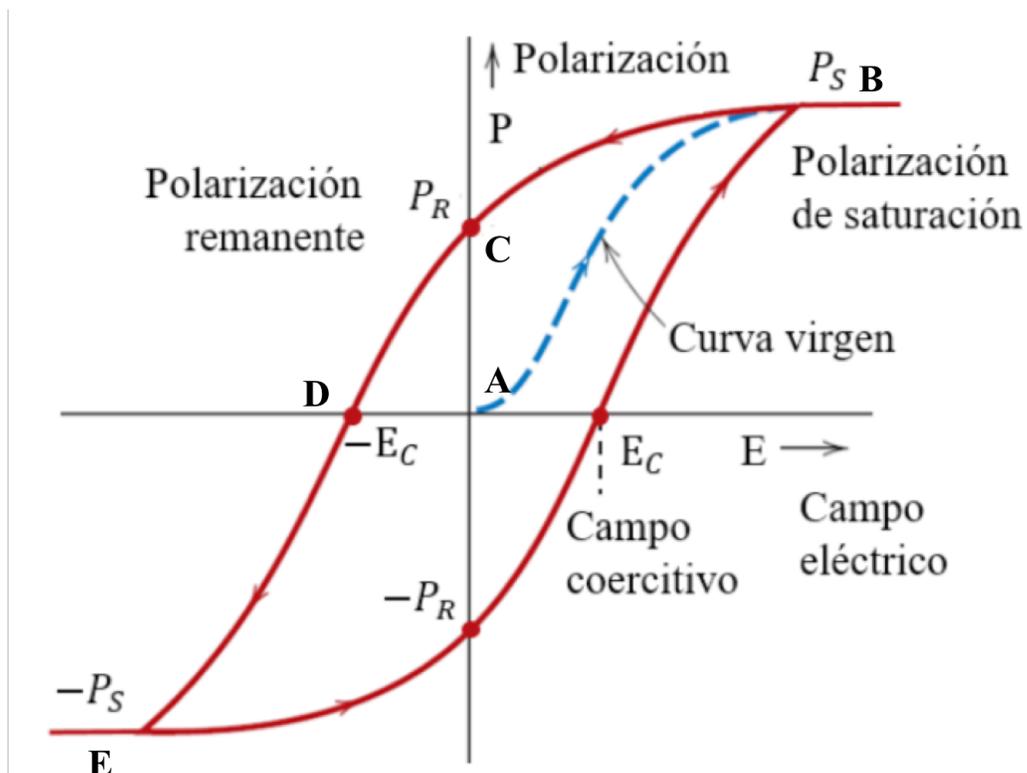


Figura 3.3: Lazo de histéresis ferroeléctrico (P Vs. E), adaptado de [46].

3.5. Estructura tipo perovskita

El término perovskita fue empleado por vez primera para describir al mineral CaTiO_3 en honor al mineralogista ruso L.A. Perovski y posteriormente se utilizó para hacer referencia a la estructura presentada por otros compuestos (principalmente óxidos metálicos). Tiene la forma general ABX_3 donde A representa un catión relativamente grande, B un catión metálico pequeño y X es oxígeno o un halógeno. Es una estructura cúbica (aunque se sigue usando el término si la estructura está ligeramente distorsionada y se dice entonces que es "tipo perovskita"), como la ilustrada en la figura 3.4 donde A se encuentra en las esquinas del cubo, B en el centro y X en las caras del mismo. Tal estructura puede visualizarse también como octaedros BX_6 que se conectan entre sí por las esquinas tal como se muestra en la figura 3.5. Entonces el catión A se ubica en los espacios generados por ocho octaedros adyacentes; por lo

tanto, su tamaño es limitado. Cabe mencionar que muchos materiales con esta estructura presentan ferroelectricidad, piezoelectricidad y una elevada constante dieléctrica [3].

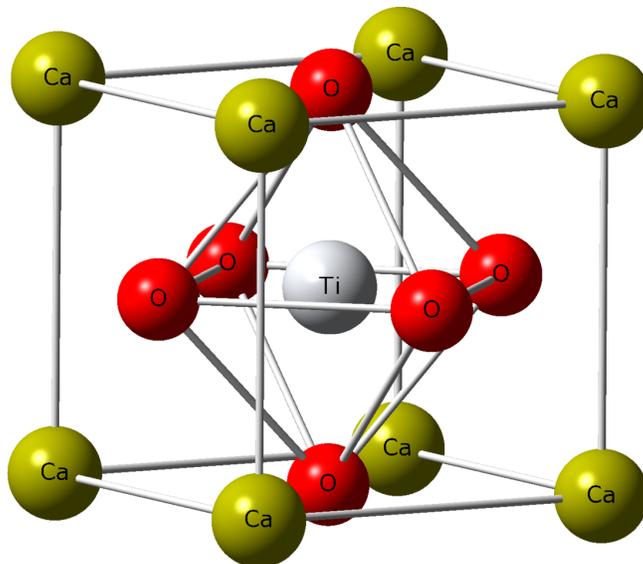


Figura 3.4: Estructura de la perovskita (CaTiO₃).

3.5.1. Perovskita híbrida (CH₃NH₃PbI₃)

En la perovskita híbrida el catión A se limita a metilamonio, etilamonio o formamidio; los cationes metálicos (B) son típicamente iones divalentes de Pb²⁺, Sn²⁺ y Ge²⁺; mientras que los aniones de halógeno son comúnmente I⁻, Br⁻ o Cl⁻ [4].

El metilamonio de triyoduro de plomo, CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃ o MAPI) es el halogenuro orgánico más investigado para su aplicación en celdas fotovoltaicas. Tiene una estructura tipo perovskita y se dispone en el espacio tal como se muestra en la figura 3.5. La estructura más estable a temperatura ambiente es tetragonal con parámetros de red $a = b = 8.83920 \text{ \AA}$ y $c = 12.69480 \text{ \AA}$ de acuerdo a base de datos abierta de cristalografía (COD, por sus siglas en inglés) [32, 18, 17, 16, 11]. La familia completa de halogenuros orgánicos de perovskita son estables a variaciones en su estructura para el rango del factor de tolerancia $0.81 < t < 1.11$ y para el factor octahédrico $0.44 < \mu < 0.90$ [30].

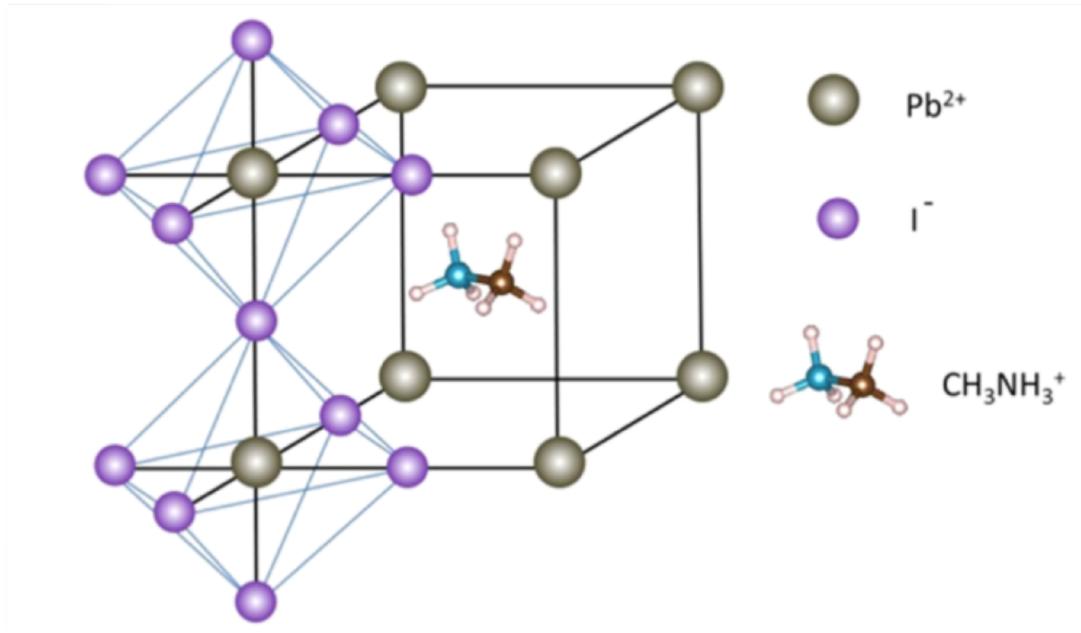


Figura 3.5: Estructura cristalina de triyoduro de plomo y metilamonio (MAPI) [30].

Estudios optoelectrónicos mostraron que el máximo de la banda de valencia, la brecha prohibida y el mínimo de la banda de conducción se encuentran a energías de -5.43 eV, 1.5 eV y -3.93 eV, respectivamente [35].

3.6. Funcionamiento de celdas solares

El principio de funcionamiento de una celda solar es la generación de pares electrón-hueco por acción de la radiación solar, lo cual puede lograrse mediante la unión entre un semiconductor tipo p donde los portadores de carga mayoritarios son huecos y un semiconductor tipo n donde los portadores de carga mayoritarios son electrones genera una región de carga espacial en la interfaz, y con ello un potencial y un campo eléctrico que permite la separación de los portadores de carga. En este sentido, cuando se irradia la unión p-n con fotones con energía del orden o mayor a la banda prohibida se generan portadores de carga que son separados por el campo eléctrico de la unión p-n. Si se conecta un dispositivo a dicha unión, los electrones generados pueden emplearse para alimentarlo y al final del tránsito por el circuito los electrones se recombinarán con los huecos en el extremo opuesto de la unión p-n (*i.e.* en el

extremo del semiconductor tipo p).

En el caso de las celdas basadas en perovskitas no centrosimétricas, también se puede formar un campo eléctrico que permite la separación de los portadores de carga, pero este campo está asociado a la separación relativa de los centros de carga eléctrica, la rotación atómica de los octaedros BX_6 e incluso rotaciones de la molécula de metilamonio [12], los que dan lugar a una polarización lo que se ilustra en la figura 3.6. Asimismo, presenta una histéresis en las curvas de corriente Vs. voltaje cuyo origen podría deberse a una polarización ferroeléctrica, migración de iones, cargas atrapadas y/o efectos capacitivos [12, 29].

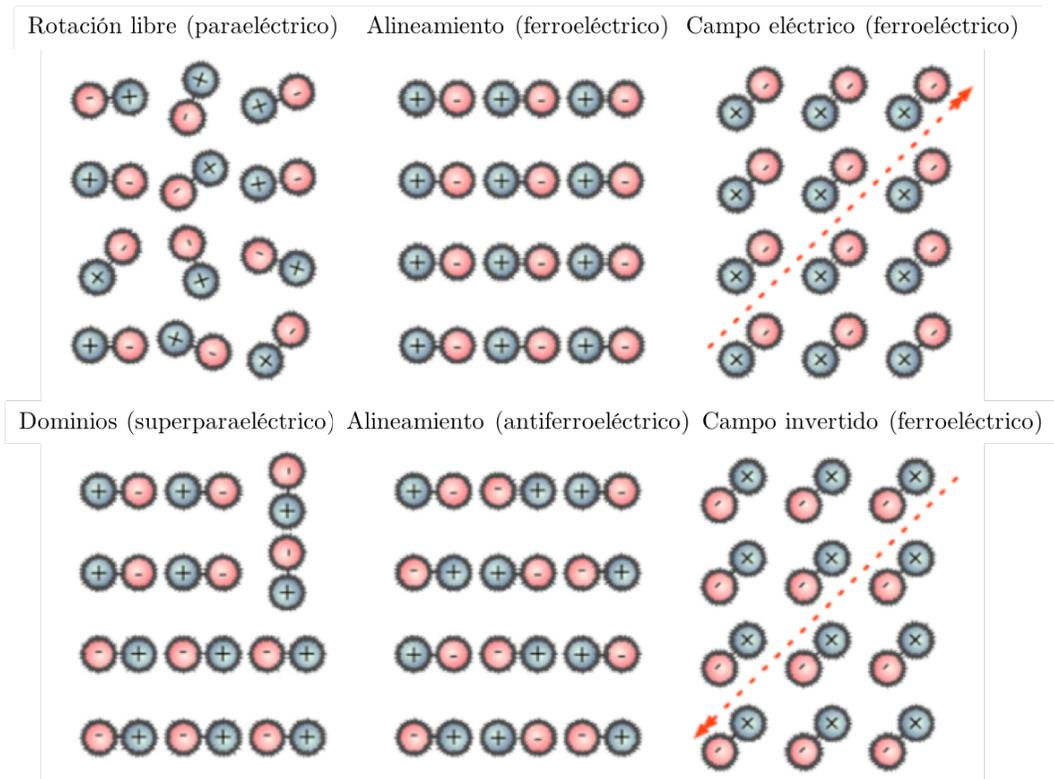


Figura 3.6: Posible ordenamiento dipolar de la molécula de metilamonio en la estructura de perovskita, adaptado de [14].

3.7. Depósito de películas delgadas

Una película delgada se define como cualquier sólido (dos dimensional) cuyo espesor (τ) es mucho menor respecto a su área ($\tau < 1\mu\text{m}$), donde el material presenta un comportamiento distinto del *bulto* debido al espesor, la geometría y la estructura de la película a esa escala [7]. Las películas pueden prepararse por diversos métodos, dependiendo de las características requeridas, el costo, la facilidad, etc. Los métodos más comunes pueden dividirse en tres clases: depósito físico en fase vapor (PVD), depósito químico en fase vapor (CVD) y depósito electroquímico (ECD) [8].

3.7.1. Fundamentos de nucleación y crecimiento cristalino

La nucleación de partículas en una solución inicia cuando la concentración del soluto es suficientemente superior a la solubilidad del sólido, *i.e.* la solución debe estar sobresaturada. Si no existen sitios de nucleación preferenciales se dice que es una nucleación homogénea, y por tanto uniforme a lo largo de la fase parental. Ésta puede describirse termodinámicamente analizando la energía libre de Gibbs (ΔG) de una partícula esférica, considerando la suma de la energía libre superficial (ΔG_s) –energía libre entre la superficie y el *bulto* de la partícula– y la energía libre del *bulto* (ΔG_v) –entre una partícula muy grande y el soluto en solución–. En la ecuación 3.5 se define esta relación:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (3.5)$$

donde r es el radio de la partícula esférica y γ es la energía superficial o energía interfacial entre la superficie de la partícula y la solución sobresaturada; ΔG_v a su vez depende de la temperatura T , la constante de Boltzmann k_B , el volumen molar del núcleo v , y el grado de saturación S definido como $S = C/C_s$ donde C es la concentración del soluto y C_s el límite de solubilidad ($C > C_s$), tal como se muestra en la ecuación 3.6.

$$\Delta G_v = -\frac{k_B T \ln S}{v} \quad (3.6)$$

Tomando en cuenta que ΔG_s es una cantidad positiva y ΔG_v negativa, la formación de núcleos en la solución tiene lugar a un valor específico de r conocido como radio crítico (r^*). El radio crítico indica el tamaño mínimo al cual una partícula puede crecer en la solución sin redisolverse.

Por otro lado, la nucleación heterogénea puede ocurrir con mayor facilidad en superficies en contacto con el líquido ya que éstas proveen una mayor cantidad de sitios de nucleación. Sin embargo, como lo indica la ecuación 3.5 ello depende fuertemente de la energía interfacial (γ). En ella, coexisten tres fases en contacto: dos sólidas y una líquida. Considérese para la explicación, que la partícula se formará (depositará) en la superficie sólida (el sustrato) a partir de una fase líquida, como se ilustra en el diagrama de la figura 3.7. Sean γ_{pl} , γ_{sl} y γ_{ps} las energías interfaciales partícula-líquido, sustrato-líquido y partícula-sustrato, respectivamente y θ representa el ángulo de contacto del depósito con el sustrato. Si $\theta \leq \pi$, la nucleación heterogénea se ve favorecida. Por otra parte, cuando $\theta \rightarrow 180^\circ$ la nucleación homogénea se da preferencialmente ya que el sustrato es poco afín al depósito. Por lo que mientras menor sea θ la nucleación heterogénea será mayoritaria.

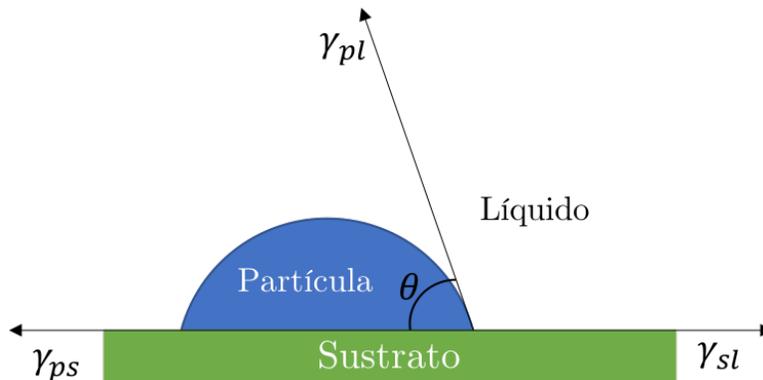


Figura 3.7: Esquema del ángulo de contacto (θ) en la nucleación heterogénea.

Una vez iniciado el proceso de nucleación, el paso subsecuente es el crecimiento de

las partículas. En solución, sucede a través de dos mecanismos: difusión de monómeros de la solución en *bulto* hacia la superficie de la partícula o la reacción de monómeros en la superficie. Las partículas suspendidas en un líquido tienen un movimiento aleatorio debido al movimiento Browniano y como resultado de ello, se crea una capa de difusión conformada por una capa de fluido estático que separa las partículas individuales del *bulto* en fase líquida. La difusión de monómeros se puede describir por la primera ley de Fick (ecuación 3.7):

$$J = 4\pi r^2 D \frac{dC}{dx} \quad (3.7)$$

donde J es la flujo total de monómeros, r es el radio de la partícula, D es el coeficiente de difusión, C es la concentración de monómeros y x es la distancia de la superficie de la partícula. Cuando se tienen partículas en solución, δ representa la distancia desde la superficie de la partícula hacia la concentración del *bulto* (C_b) de monómeros en solución y C_i es la concentración de soluto en la interfaz partícula-solución, de tal manera que la ecuación 3.7 se puede reescribir como:

$$J = \frac{4\pi D r (r + \delta)}{\delta} (C_b - C_i) \quad (3.8)$$

Considerando que el crecimiento es controlado por difusión, el flujo total de monómeros (J) se mantiene constante en toda la capa de difusión ($x = r + \delta$). Por lo tanto, J puede expresarse como:

$$J = 4\pi D r (C_b - C_i) \quad (3.9)$$

Cuando el crecimiento es controlado por reacción de monómeros en la superficie, J es equivalente a la tasa de consumo de monómeros en la superficie de la partícula por su crecimiento. Esta relación se expresa en la ecuación 3.10:

$$J = 4\pi D r^2 k (C_i - C_r) \quad (3.10)$$

donde k es la tasa de reacción superficial y C_r denota la solubilidad de una partícula

de radio r . Nótese que la ecuación 3.10 implica que la tasa de reacción superficial es independiente del tamaño de la partícula. Indistintamente del proceso que controle el crecimiento de las partículas, existen tres modelos clásicos de crecimiento que involucra la formación de películas delgadas, éstos se muestran esquemáticamente en la figura 3.8. En el modelo Volmer-Weber (figura 3.8-a) ocurre la nucleación de pequeños cúmulos directamente en la superficie del sustrato para posteriormente crecer formando islas de la fase condensada. Tiene lugar principalmente cuando los monómeros depositados se encuentran ligados más fuertemente entre ellos que con el sustrato. En contraste, el modelo Frank-van der Merwe (figura 3.8-b) implica la formación de capas uniformes ya que las partículas están ligadas en mayor medida al sustrato que consigo mismas; por lo tanto, se forma una monocapa en la superficie del sustrato. El tercer modelo de Stranski–Krastanov es un intermedio entre los dos anteriores donde después de formar la primer monocapa, las capas subsecuentes prefieren un crecimiento de isla [26].

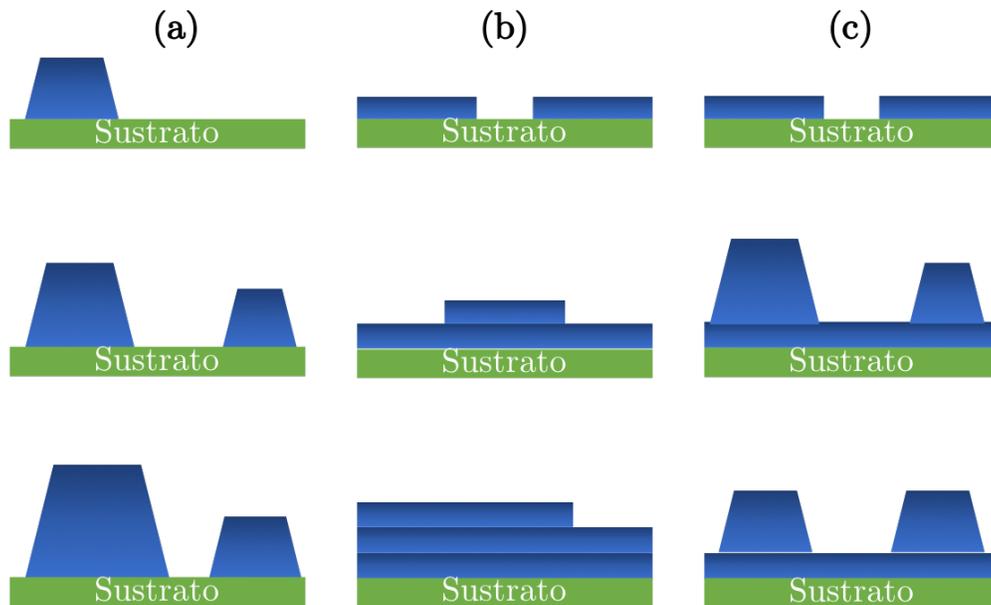


Figura 3.8: Esquema de los modos clásicos de crecimiento en películas delgadas: a) modelo Volmer-Weber (isla), b) modelo Frank-van der Merwe (capa) y c) modelo Stranski–Krastanov (capa + isla).

Maduración de Ostwald

Otra teoría fundamental que explica el mecanismo de crecimiento se conoce como maduración de Ostwald. Es un fenómeno que describe la disolución de partículas pequeñas que posteriormente se redepositan en la superficie de partículas más grandes. De acuerdo a la ecuación de Gibbs-Thomson, las partículas pequeñas tienen mayor potencial químico, por ello tienden a desaparecer disolviéndose mientras que las partículas grandes (con menor energía superficial) crecen con el tiempo. Por lo tanto, la concentración de partículas y de soluto decrecen con la maduración de Ostwald, mientras el tamaño promedio de las partículas se incrementa.

3.7.2. Depósito por centrifugado (*spin-coating*)

El depósito por centrifugado es un procedimiento para crecer películas delgadas sobre una superficie plana. El proceso involucra colocar una pequeña cantidad de material en solución sobre un sustrato que gira a gran velocidad, la fuerza centrífuga hace que el material se esparza por todo el sustrato hasta la formación de una película. Su espesor y otras características finales dependerán de la naturaleza de la solución (*e.g.* viscosidad, tasa de evaporación, porcentaje de sólidos y tensión superficial) y los parámetros empleados en el depósito (velocidad de giro, aceleración y tiempo de giro)[39]. Ésta técnica de depósito es ampliamente utilizada en micro-fabricación sobre todo para depositar películas fotoresistentes empleadas en fotolitografía. El proceso puede ser modelado mediante cuatro etapas principales[42], las cuales se esquematizan en la figura 3.9 (donde $d\omega/dt$ indica la aceleración angular):

- Dispensado

Existen dos maneras para colocar la solución sobre el sustrato llamados depósito estático o dinámico. En el primer caso, la solución se distribuye cubriendo la mayor parte del sustrato y posteriormente se pone a girar. En el segundo caso la solución se coloca cuando el sustrato se encuentra en movimiento.

- Aceleración del sustrato

Esta etapa se caracteriza por la expulsión violenta del fluido debido a la fuerza de

rotación ya que el sustrato es acelerado hasta la velocidad deseada. En principio, pueden aparecer brevemente vórtices sobre la superficie debido a la inercia que siente la capa superior de solución cuando el sustrato comienza a girar cada vez más rápido. Con el tiempo, el fluido se vuelve lo suficientemente delgado para rotar completamente con el sustrato y las diferencias de espesor a lo largo de todo el sustrato dejan de ser evidentes (figura 3.9-(b)).

- Expulsión estable de fluido

Comienza cuando el sustrato alcanza la velocidad máxima y se mantiene girando a una velocidad constante. Esta etapa se caracteriza por que las fuerzas de viscosidad del fluido dominan el adelgazamiento sobre la fuerza centrífuga, lo cual resulta en un adelgazamiento gradual del fluido. En soluciones con solventes volátiles es posible ver interferencia de distintos colores que cambian conforme se reduce el espesor del recubrimiento (figura 3.9-(c)).

- Evaporación

Cuando el adelgazamiento debido a la evaporación del solvente domina sobre la expulsión de material por la fuerza centrífuga, comienza la etapa de evaporación. La tasa de evaporación depende de la diferencia de presión parcial entre cada especie del solvente de la superficie de la capa líquida y el gas fluyendo cerca (figura 3.9-(d)).

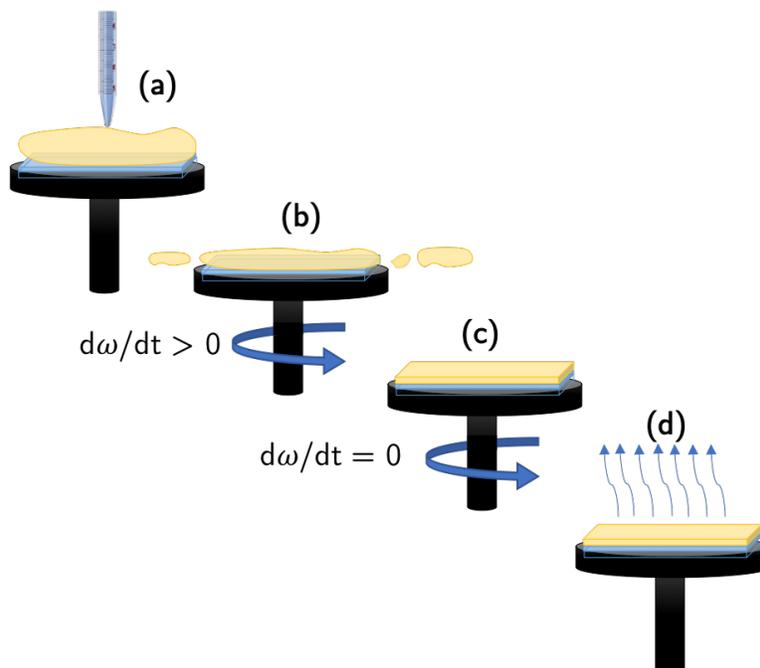


Figura 3.9: Etapas en el proceso de depósito por centrifugado.

3.8. Técnicas de Caracterización

En los párrafos siguientes se describen las técnicas empleadas para caracterizar los depósitos realizados en el trabajo.

3.8.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés de *Scanning Electron Microscope*) es uno de los instrumentos más versátiles para el análisis de estructuras a escalas micro y nanométricas. Los componentes básicos del SEM son: un sistema de lentes electromagnéticas, un cañón de electrones, detector de electrones secundarios y retrodispersados (dependiendo del equipo también puede estar equipado con un detector de rayos x) y los componentes electrónicos de control asociados a ellos, se puede observar un diagrama de éstos en la figura 3.10.

Existen diversos cañones de electrones, el más común es de termoemisión el cual

trabaja a partir del calentamiento de un alambre de tungsteno que se le aplica una diferencia de potencial entre 1-40 keV, que proporciona a los electrones la energía suficiente para abandonar el metal y acelerarse.

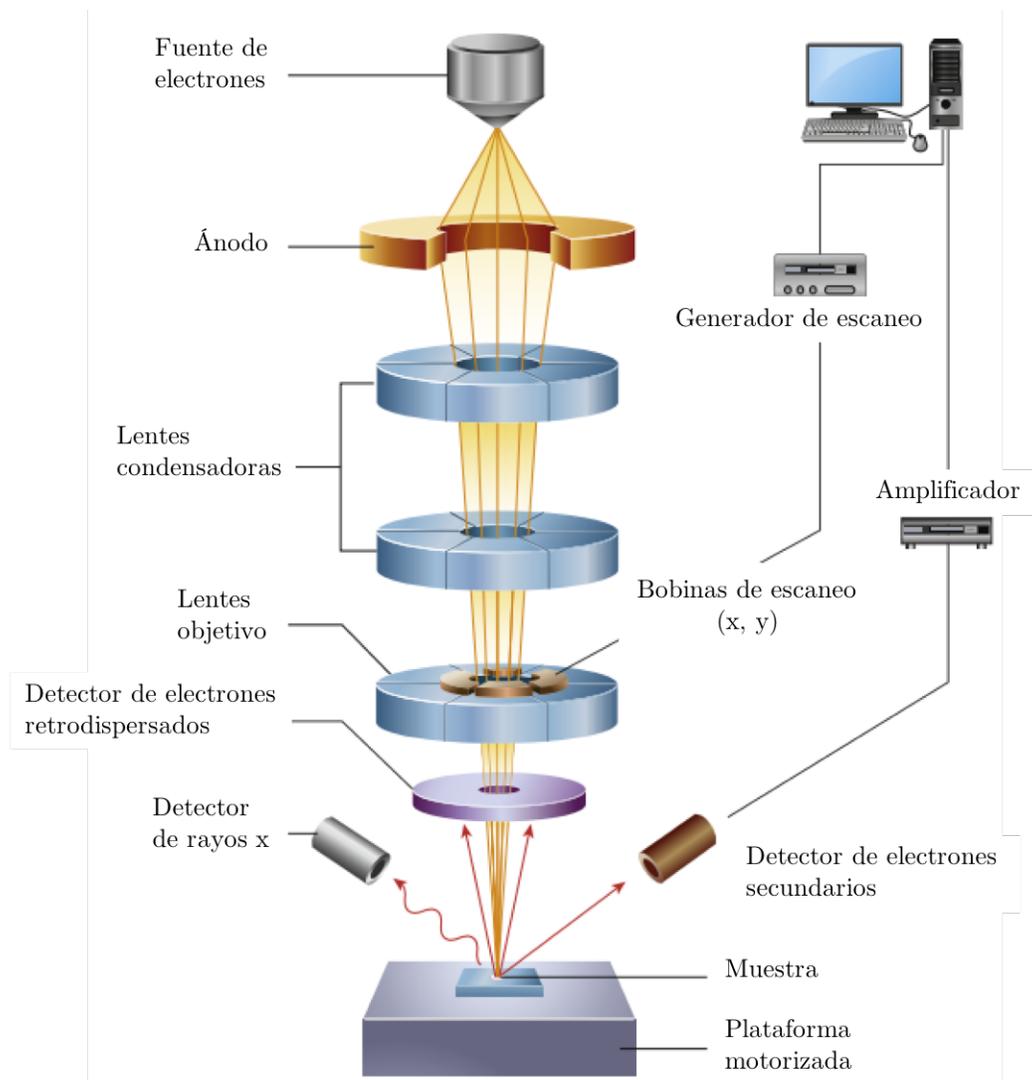


Figura 3.10: Diagrama esquemático de los principales componentes del microscopio electrónico de barrido (SEM) [23].

El diámetro del haz producido directamente por el cañón de electrones es demasiado grande para generar una imagen nítida con gran aumento. Por ello, se utilizan lentes electromagnéticas para reducirlo y enfocarlo sobre la muestra. Las aberraciones en las lentes son controladas mediante una serie de bobinas en la parte final del haz. El haz que llega a la muestra atraviesa antes un diafragma —base con 3 aperturas

del orden entre 50 a 300 μm – el cual disminuye el ángulo de divergencia de la lente del condensador. Dichas aperturas ayudan a disminuir aberraciones por el tamaño del haz, y controlan la corriente y profundidad del campo, *i.e.* el rango de alturas en la superficie de la muestra para la cual la imagen estará enfocada. De la interacción entre el haz de electrones y la muestra se suscitan diversas señales que pueden ser analizadas, en la figura 3.11 se muestran estas señales.

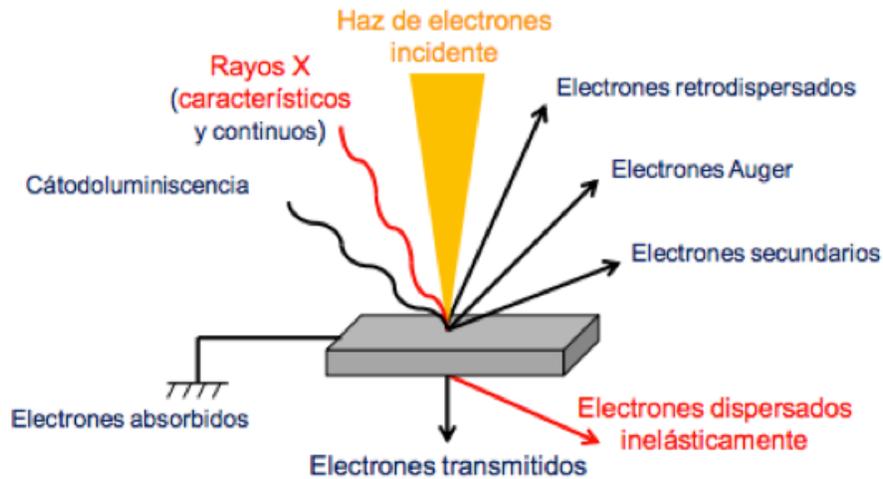


Figura 3.11: Señales de respuesta originadas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra.

Al final de todo el sistema se encuentra la base donde es colocada la muestra. En el microscopio, esta base cuenta con un sistema de movimiento de cuatro grados de libertad (tres de traslación y uno de rotación), de tal forma que los electrones generados tras la interacción con el haz sean óptimamente captados por el detector. Los electrones que se utilizan para generar las imágenes del SEM son los secundarios que son los más superficiales del material por lo que son de baja energía. Para captar estos electrones se aplica una diferencia de potencial entre la placa del detector y la muestra y mediante un fotomultiplicador se amplifica la señal y se genera la imagen en la pantalla.

Espectrometría de dispersión de rayos x (EDS)

Usando el mismo equipo para SEM, esquematizado en la figura 3.10, pero mediante un detector de fotones de rayos-x, es posible determinar la composición elemental de la muestra de la siguiente manera:

Los electrones que inciden en la muestra pueden sacar electrones de los niveles atómicos más internos, los huecos dejados por los mismos son ocupados por electrones de niveles superiores que en el proceso pierden energía en forma de fotones. Tales fotones tienen energías características de los niveles energéticos de los átomos que los generan. Así entonces los fotones son característicos de los elementos que existen en la muestra.

3.8.2. Difracción de rayos X (XRD)

La estructura cristalina de los sólidos puede determinarse mediante la difracción de electrones. La distancia interatómica típica en los sólidos es del orden de un angstrom (10^{-10}m). Por lo tanto, para analizarla se debe utilizar radiación electromagnética con una longitud de onda de ese orden; si observamos el espectro electromagnético, la longitud de onda de los rayos x ($10 - 0.1 \text{ nm}$) es la adecuada [2, 45].

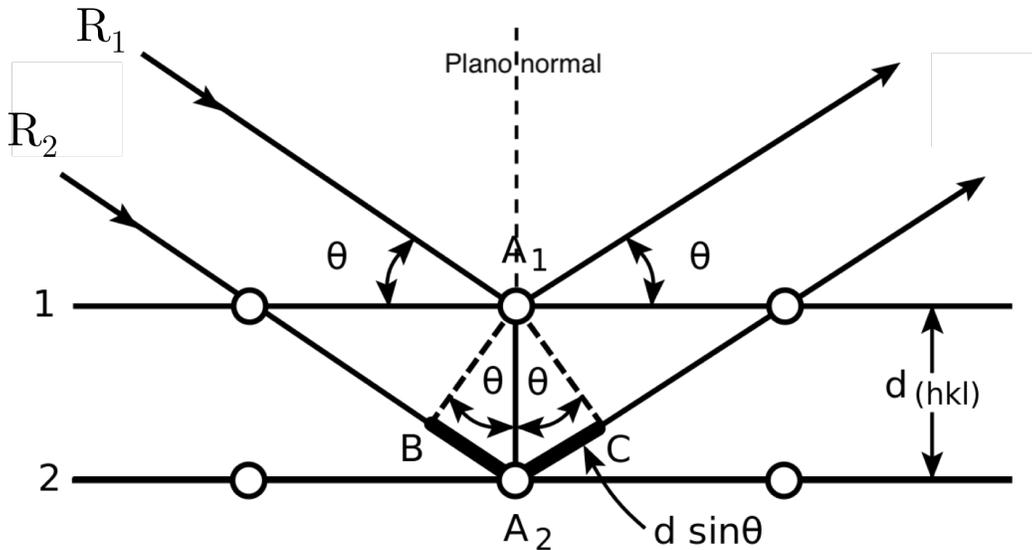


Figura 3.12: Reflexión de Bragg para una familia de planos con índices de Miller (hkl) separados una distancia d .

En 1913 William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg observaron picos intensos de radiación dispersada por un sólido cristalino para ciertas longitudes de onda y direcciones de incidencia específicas. Para entender este fenómeno, considere planos paralelos de la red cristalina espaciados una distancia d entre ellos, ver figura 3.12. Si dos rayos (R_1 y R_2), de longitud de onda λ , inciden a un ángulo θ respecto al plano cristalino (hkl), tales rayos se reflejarán especularmente por los iones en los planos cristalinos. Para que los rayos interfirieran constructivamente después de ser reflejados, se debe cumplir que la diferencia de camino óptico entre ellos (segmento BA_2C de la figura 3.12) sea un múltiplo entero de la longitud de onda. Condición conocida como ley de Bragg [27], que en esta geometría en particular se expresa como:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.11)$$

Asimismo, d puede expresarse en función directa de los índices de Miller (hkl) de los planos correspondientes y los parámetros de red. Por ejemplo, para una estructura tetragonal se tiene la relación [45]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{b^2} \quad (3.12)$$

3.8.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM, del inglés *Atomic Force Microscopy*), inventada en 1986 por G. Binnig, Quate y Gerber, es una técnica de caracterización morfológica que surge a partir de la microscopía de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés) [37, 33]. El principio de funcionamiento del AFM se basa en las fuerzas de atracción-repulsión que experimenta la punta cuando se acerca a la muestra. Cuando la punta se va acercando experimenta Fuerzas de Van der Wals, que son atractivas; cuando está demasiado cerca, entonces las fuerzas son repulsivas debido al traslape de la nubes electrónicas entre los átomos de la punta y la muestra. Así entonces, si se obliga a la punta a experimentar una fuerza constante (o a una frecuencia de

oscilación constante) la punta tendrá que subir o bajar dependiendo de la topografía.

El AFM consta de cuatro componentes principales: (i) la cabeza del AFM, (ii) un sistema electrónico y de hardware que ajusta la posición de la muestra, (iii) un bucle de control que mantiene una cantidad constante (*e.g.* distancia punta-muestra) y (iv) una computadora y el software de control. La figura 3.13 ilustra esquemáticamente los componentes esenciales en el AFM. En la práctica, la punta se sostiene en el extremo de un cantiléver y las deflexiones que genera la fuerza F_{pm} sobre el cantiléver son monitoreadas por un sistema óptico de un láser que apunta al extremo del cantiléver donde se encuentra la punta y un fotodiodo que registra la desviación del centro (ver figura 3.13). Se considera que el cantiléver tiene una constante de resorte k_c , para deflexiones q pequeñas el movimiento del cantiléver se puede aproximar en términos de la ley de Hooke ($F_R = -k_c q$).

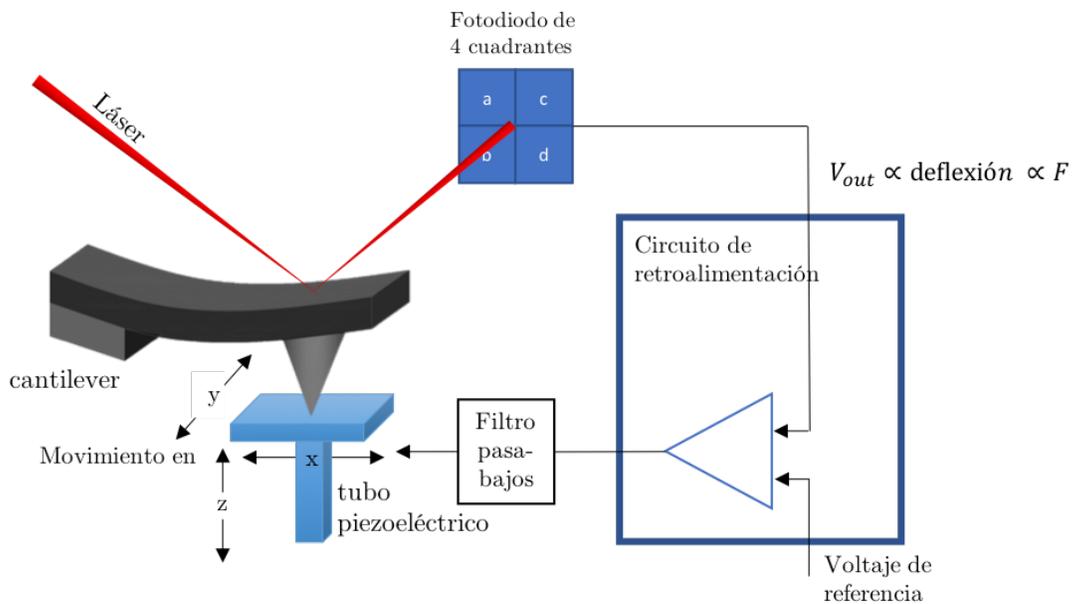


Figura 3.13: Diagrama esquemático de los principales componentes básicos de un microscopio de fuerza atómica.

3.8.4. Microscopía de Piezofuerza (PFM)

Las propiedades ferroeléctricas en los materiales se pueden estudiar mediante diversas técnicas de microscopía de sonda de barrido (SPM); la naturaleza de la sonda y los mecanismos de formación de contraste en cada una son muy diferentes, por lo que reflejan diferentes propiedades de las superficies ferroeléctricas. En la tabla 3.2 se resumen las técnicas de SPM más comunes empleadas para caracterizar materiales ferroeléctricos y el tipo de información que se obtiene.

Tabla 3.2: Técnicas de sonda de barrido (SPM) para el estudio de materiales ferroeléctricos [1].

Técnica	Señal medida	Propiedad ferroeléctrica relacionada
EFM, SSPM	Gradiente de fuerza electrostática, Potencial de superficie efectivo	Caracteriza campos de dispersión electrostática inducidos sobre una superficie ferroeléctrica por una carga superficial de polarización.
PFM	Desplazamiento de la superficie vertical (v-PFM) o lateral (l-PFM) inducido por voltaje en la punta	Caracteriza las propiedades piezoeléctricas de la superficie del material, ya sean en el plano (l-PFM) o fuera del plano (v-PFM)
SCM	Voltaje derivado de la capacitancia punta-superficie	Determina la polarización fuera del plano mediante la histéresis de polarización inducida en la capacitancia punta-superficie.
NSOM	Propiedades ópticas superficiales de campo cercano	La indicatriz óptica de la superficie refleja la anisotropía inducida por polarización.
FFM	Fuerzas de fricción	Caracteriza el efecto de la carga de polarización en la superficie de fricción.
SNDM	Permitividad dieléctrica no lineal	Mide las componentes de polarización en el plano y fuera del plano.

De todas las técnicas antes mencionadas, la microscopía de piezofuerza o piezo-respuesta (PFM, del inglés *Piezoforce Microscopy*) es la más utilizada debido a su fácil implementación, alta resolución y relativa insensibilidad a la topografía de la superficie[1]. PFM es una técnica de caracterización muy versátil ya que permite visualizar y escribir dominios, analizar la dinámica y evolución de éstos y realizar medidas de lazos de histéresis.

Se basa en la detección de la deformación de la superficie inducida por un voltaje. La punta se pone en contacto con la muestra y la respuesta piezoeléctrica (respuesta lineal) se detecta como la componente del primer armónico de la deflexión de la punta, $d = d_0 + A \cos(\omega t + \phi)$ [1]; sin embargo, existen otras contribuciones no lineales como la electrostrictiva. Cuando se genera una imagen de amplitud A –donde $A \propto d_{33} V_{ac} Q$, siendo Q el coeficiente electrostrictivo, d_{33} es un coeficiente piezoeléctrico de desplazamiento en z y V_{ac} es el voltaje aplicado– ésta brinda información acerca de la paredes de dominio; ya que muestra contrastes donde la amplitud es mínima, debido a un cambio en la dirección de la polarización en la muestra. Por otra parte, una imagen de fase ϕ brinda información acerca de la dirección de la polarización de los dominios –para dominios con el vector de polarización \mathbf{P} apuntando hacia abajo la aplicación de un voltaje positivo resulta en la expansión local de la muestra; en caso contrario, cuando \mathbf{P} apunta hacia arriba, la aplicación del mismo voltaje resulta en la compresión local del material–. El principio básico del PFM se ejemplifica en la figura 3.14.

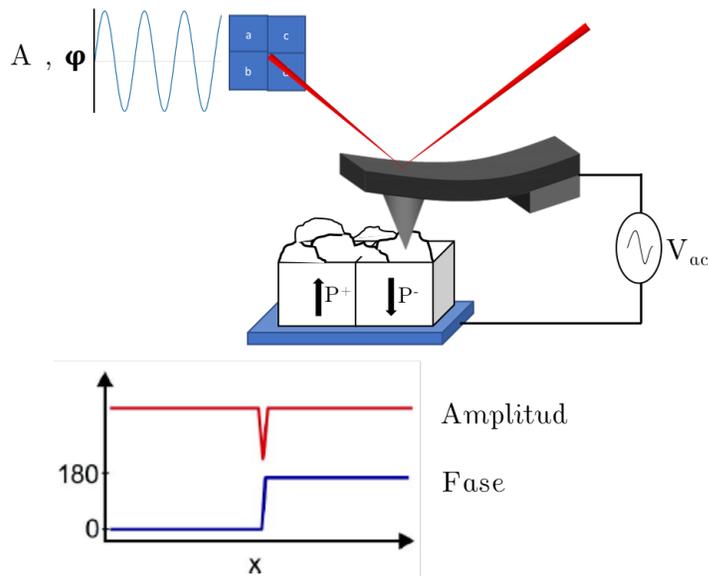


Figura 3.14: Adquisición de señales de amplitud y fase (PFM).

SSPFM

La espectroscopía de trasposición de PFM o *Switching spectroscopy PFM* es una técnica de la microscopía de piezofuerza que permite la adquisición de lazos de histéresis de fase Vs. voltaje de la región debajo de punta. La técnica emplea una señal triangular pulsada de corriente directa (DC) sobre la cual se monta la señal senoidal de lectura tal como se muestra en la figura 3.15. Dependiendo del momento en que se registra la medida de amplitud y fase, se obtienen dos ciclos: ON –donde se aplica el voltaje DC y se mide al mismo tiempo– y OFF –cuando la medida se realiza después que el voltaje DC se aplicó y regresó a cero–.

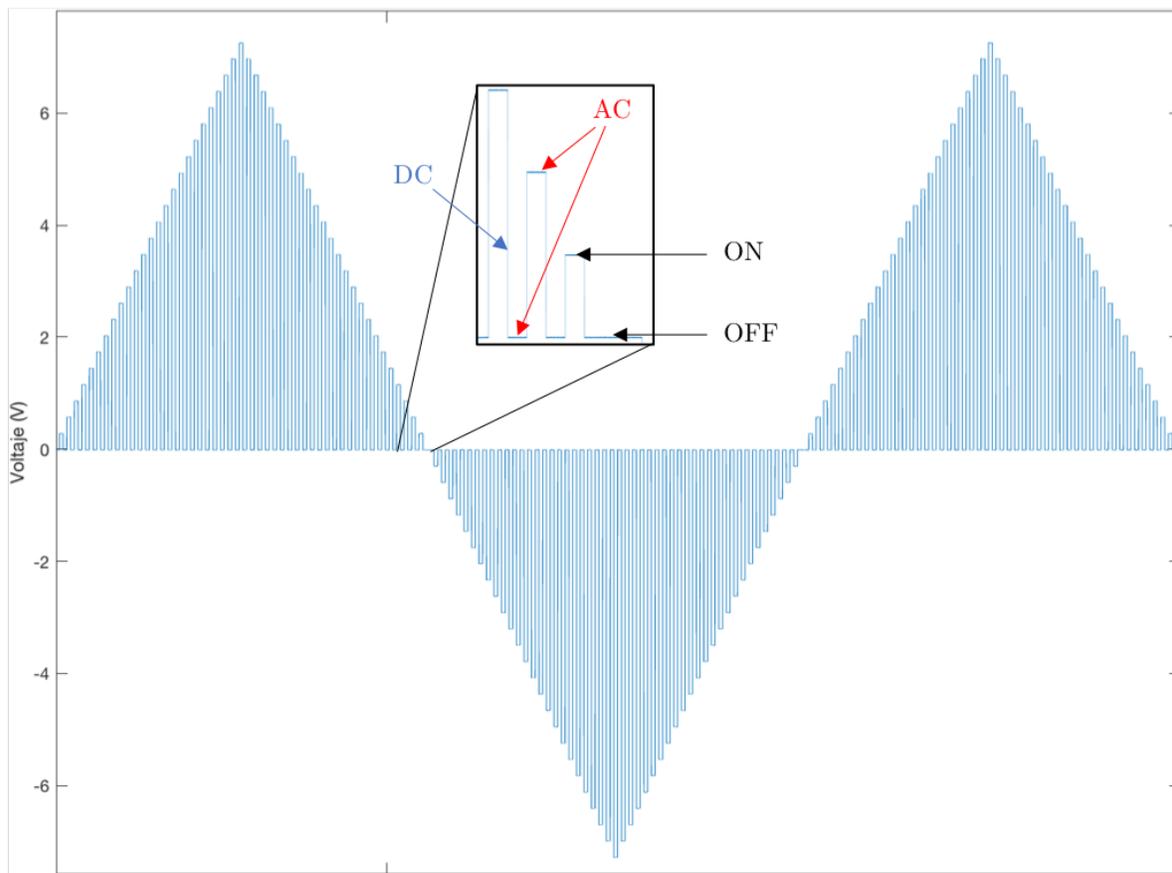


Figura 3.15: Señal triangular pulsada con señal senoidal montada para generar lazos de histéresis de fase Vs. voltaje en la técnica de PFM.

Verificación de la propiedad de ferroelectricidad con el primer y segundo armónico.

La deformación electromecánica, debida tanto a la polarización inducida como espontánea, es electrostrictiva por naturaleza; y por lo tanto, es cuadrática a la polarización. En los materiales ferroeléctricos con una polarización espontánea grande, la deformación debida a un campo AC pequeño es predominantemente lineal. Por otra parte, en materiales con una polarización espontánea pequeña en comparación con la inducida, se espera que la deformación sea cuadrática respecto al campo AC.

El estudio de las respuestas del primer y segundo armónicos permiten discernir entre polarización espontánea o polarización inducida por el voltaje AC aplicado, al comparar la magnitud de la respuesta de amplitud de la punta-muestra. El primer armónico se encuentra haciendo un barrido en frecuencia con la punta conductora en modo contacto y el segundo armónico se busca a la mitad de la frecuencia del primer armónico, tal como se ejemplifica en la figura 3.16.

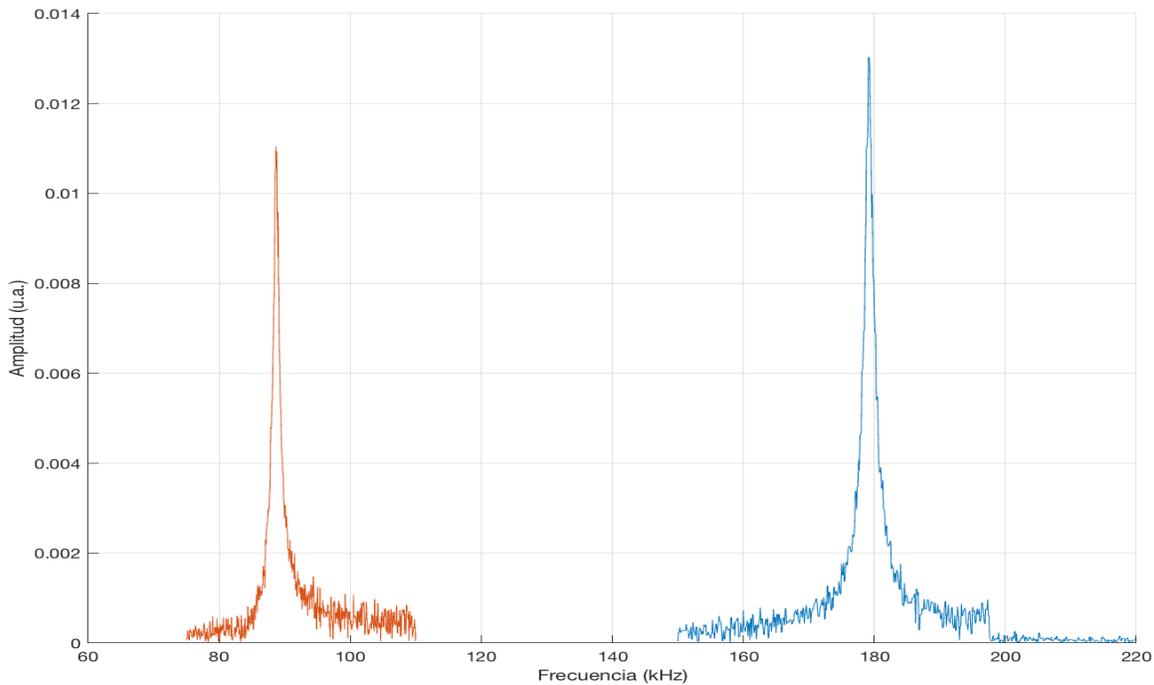


Figura 3.16: Amplitud Vs.frecuencia de voltaje AC en PFM (estudio de primer y segundo armónico).

Capítulo 4

Desarrollo Experimental

4.1. Limpieza de sustratos

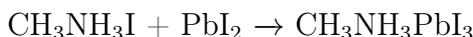
Para el depósito de la perovskita híbrida se empleó una hoja de vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) de Sigma-Aldrich, el cual fue recortado en sustratos de $\sim 1 \times 2$ cm. Una vez enjuagados los sustratos con agua corriente, el proceso de limpieza se llevó a cabo con un sonicado secuencial en microjabón, agua desionizada, acetona y alcohol isopropílico por 10 min en cada solvente. Posteriormente, se almacenaron en alcohol isopropílico y se secaron con aire comprimido al momento de su empleo. La figura 4.1 muestra el proceso de limpieza esquemáticamente.



Figura 4.1: Proceso de limpieza de sustratos.

4.2. Preparación de la Perovskita híbrida

El polvo de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se obtuvo de la reacción en estado sólido de los precursores yoduro de metilamonio (MAI) y yoduro de plomo (PbI_2) de acuerdo a la reacción química de adición simple que se muestra a continuación:



En el proceso de molienda para obtener 5 g de polvo se emplearon 1.295 g de MAI y 3.755 g de PbI_2 tomando en consideración la pureza del 99 % para ambos reactivos. Los precursores se molieron en un mortero de ágata por aproximadamente 20 min o hasta observar un cambio de coloración de los precursores, de blanco (MAI) y amarillo (PbI_2) a negro ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). Una vez finalizada la molienda, el polvo se colocó en un vial con 10ml de diclorometano (CH_2Cl_2) y se mantuvo en baño ultrasónico durante 4 hrs. Pasado el tiempo, se trasladó el contenido del vial a una parrilla eléctrica a $\sim 40^\circ\text{C}$ y se separó el polvo de perovskita por evaporación. Finalmente el polvo seco de perovskita se resguardó en un vial; de acuerdo al procedimiento descrito por Gujarathi para aumentar su tiempo de vida útil [20].

4.2.1. Depósitos de perovskita híbrida

Para los depósitos se prepararon 2 ml de solución de perovskita en dimetilformamida (DMF) al 30 % (m/V), empleando 0.300 g de polvo para un 1 ml de DMF. Para encontrar las condiciones óptimas de depósito se realizaron depósitos por centrifugado estático de 5 capas, con 50 μL de la solución, a 2000, 3000 y 4000 rpm durante 20 s. Las primeras 4 capas se secaron en una parrilla eléctrica a 50 $^\circ\text{C}$ durante 10 min y después de la última capa se realizó un tratamiento térmico a 100 $^\circ\text{C}$ en un horno durante 30 min, con una rampa de subida de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ y bajada libre.

Para evaluar el efecto de la tiempo de secado se realizaron 3 depósitos a 2000 rpm de 5 capas tal como se describe en el párrafo anterior, pero ahora variando el tiempo

de secado a 2, 5 y 10 min tanto en la parrilla eléctrica como en el horno.

Para evaluar el crecimiento de las depósitos de MAPI y el efecto de la temperatura de secado se realizaron depósitos de una sola capa a 2000 rpm, por 20 s, con la solución en DMF al 30% y tratamientos térmicos de 2 min a 50, 100 y 150 °C observando los efectos de realizar el tratamiento térmico en parrilla eléctrica o en horno. En este caso el horno se precalentó a la temperatura deseada y posteriormente se introdujeron los sustratos.

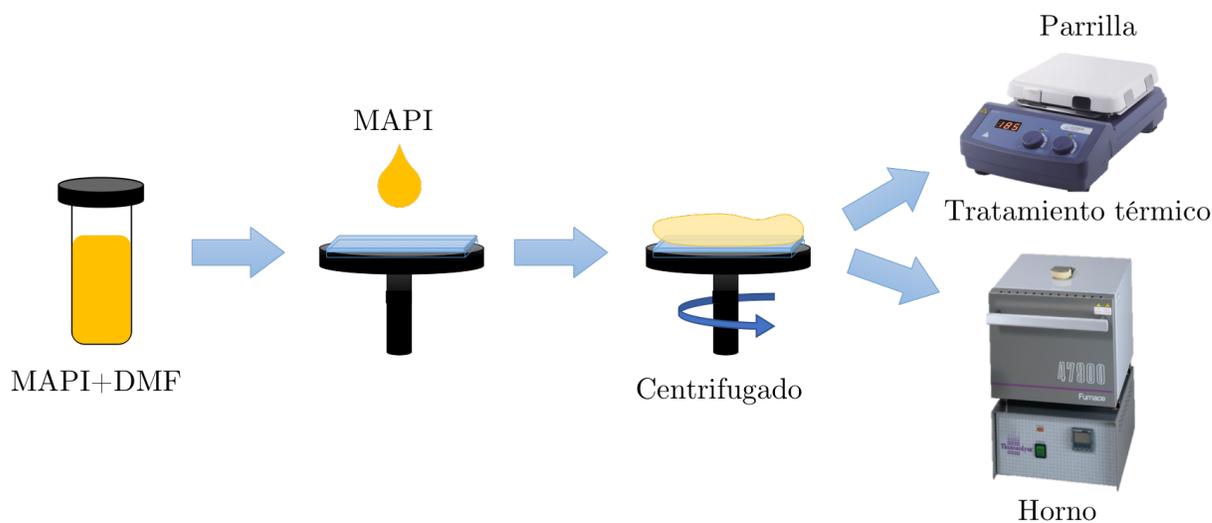


Figura 4.2: Proceso de depósito de la perovskita.

Posteriormente se realizaron 3 depósitos empleando la solución al 30%(m/V) en DMF, una solución al 30%(m/V) en dimetilsulfóxido (DMSO), y una mezcla de ellos (50% DMF-50% DMSO) en una concentración de 75%(m/V), aplicando un lavado durante el depósito con dos antisolventes: etilacetato y dietiléter.

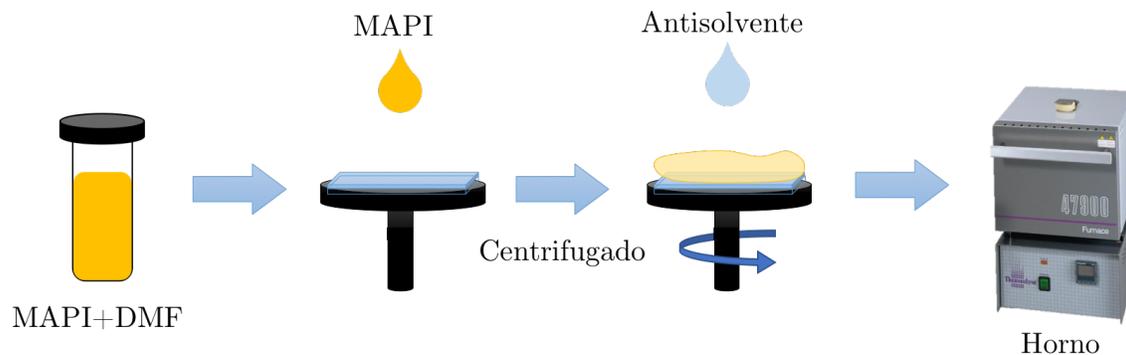


Figura 4.3: Proceso de depósito de la perovskita con antisolvente.

Finalmente, se realizaron depósitos con la solución de DMF al 30 %, aplicando un lavado con etilacetato a diferentes tiempos a partir del reposo: 5, 10 y 15 segundos; para diferentes velocidades de giro: 2000, 3000 y 4000 rpm. Y por último, se realizaron 3 depósitos más a 1000, 5000 y 6000 rpm haciendo el lavado a los 10 segundos. Todos sometidos a un tratamiento térmico de 3 min a 100°C. El proceso se esquematiza en la figura 4.3.

4.3. Caracterización

La caracterización morfológica se llevo a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en el equipo JEOL JEM-2100F, el cual cuenta con un cañón de termoemisión con filamento de LaB₆ a un voltaje de aceleración de 15 kV, habilitado con detector de electrones secundarios, retrodispersados y espectroscopía de dispersión de energía de (EDS).

El estudio estructural se realizó en el difractómetro de rayos x Panalytical (Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados (CIMAV), Chihuahua) con un arreglo de haz rasante ($\omega = 0.5^\circ$ en todas las medidas), fuente de radiación de Cu, $K\alpha_1$ con longitud de onda de 1.540598 Å, filtro de Ni, monocromador, rejillas de divergencia y contador de centelleo. Asimismo se empleó el equipo Philips X'pert MPD (Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), UNAM Ensenada) con una configuración

Bragg-Brentano, fuente de 3kW con longitud de onda Cu $K\alpha_1$ 1.540598 Å.

La caracterización piezo-ferroeléctrica se efectuó en el microscopio de fuerza atómica Park System modelo XE-70 (Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), UNAM Ensenada), acondicionado para hacer caracterizaciones de PFM con una punta conductora Multi75E-G recubierta con Cr y Pt acoplada a un amplificador Lock-In SR865 Stanford Research, una fuente de voltaje Sourcemeter 2450 Keithley, un generador de funciones Rigol 1032Z, y para la generación de lazos de histéresis se empleó una tarjeta de adquisición de datos USB6356 National Instruments controlada con el programa LabView.

Todas las mediciones se realizaron en el programa ImageJ 1.52q y el análisis de resultados se llevo a cabo con el programa Matlab R2019b.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los depósitos de perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Con la finalidad de obtener depósitos homogéneos, densos y con la fase tetragonal de la perovskita se variaron los parámetros de: velocidad de giro (rpm), temperatura y tiempo de secado. Se empleó dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) y una mezcla de éstos (50 % DMF+50 % DMSO) como solventes; y finalmente se empleó acetato de etilo como antisolvente para realizar lavados durante el depósito a diferentes tiempos: 5, 10 y 15 segundos. Se sintetizó primero el polvo de perovskita en la fase tetragonal aplicando un baño ultrasónico para preservar el polvo y posteriormente se disolvió para realizar los depósitos en condiciones ambientales.

5.1. Variación de la velocidad de giro (5 capas).

Con la solución de perovskita al 30 % m/V en DMF se realizaron depósitos de 5 capas en modo estático, con 50 μL de solución, durante 20 s de giro por capa, para obtener depósitos con suficiente espesor para ser analizados por difracción de rayos x. En la figura 5.1 se observan las micrografías de SEM donde se varió la velocidad de giro entre 2000, 3000 y 4000 rpm, secando cada capa en parilla eléctrica durante 10 min con un tratamiento final en horno a 100°C. En todas las muestras se observó un crecimiento de agujas aleatoriamente distribuidas espaciadas entre sí,

dejando expuesto el sustrato. Entre los depósitos a 2000 y 3000 rpm no se observó gran diferencia, el tamaño promedio de las agujas a 2000 rpm (figura 5.1-a) es de $32.32 \pm 11.54 \mu\text{m}$ y de $32.64 \pm 11.25 \mu\text{m}$ para 3000 rpm (figura 5.1-c); en contraste, a 4000 rpm se redujo considerablemente el tamaño a $9.54 \pm 3.48 \mu\text{m}$ (figura 5.1-e).

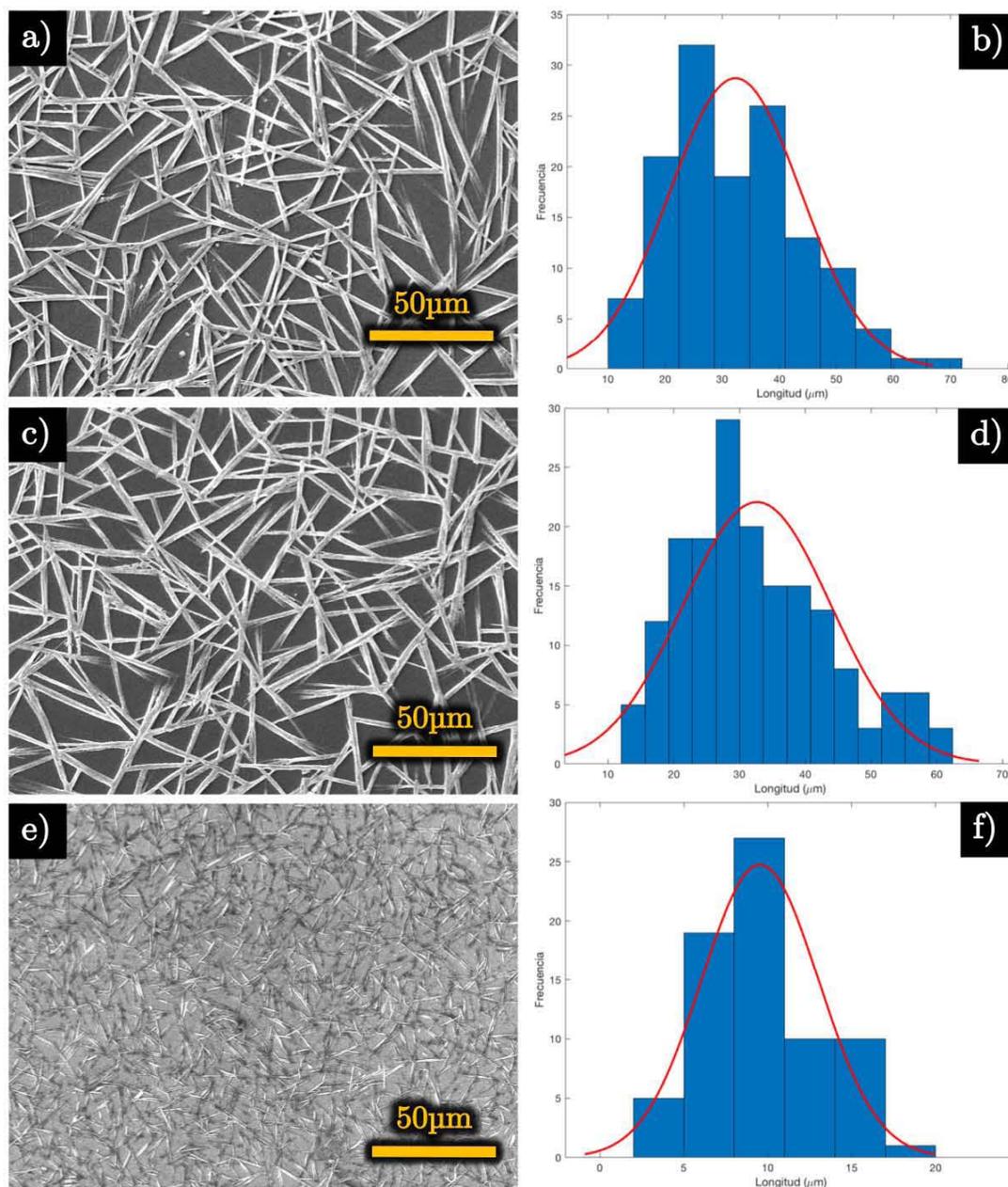


Figura 5.1: Micrografías de SEM de depósitos de MAPI al 30 % m/V en DMF, secando cada capa en parilla eléctrica a 50°C por 10 min y un tratamiento final en horno a 100°C, variando la velocidad de giro: a)2000 rpm, c)3000 rpm y e)4000 rpm; en b), d) y f) se muestran los histogramas correspondientes.

Para conocer la fase cristalina de los depósitos, éstos se caracterizaron por difracción de rayos x. Para ello, las muestras fueron trasladadas al CIMAV, Chihuahua empacadas al vacío con ayuda de una máquina comercial (Ziploc) de uso alimenticio para preservar las depósitos de las condiciones ambientales. Todos los depósitos presentaron la fase tetragonal de la perovskita híbrida [32, 18, 17, 16, 11]. En la figura 5.2 se presenta el difractograma de la muestra con 60 hrs en vacío. En el patrón de difracción se identificaron picos referentes al sustrato de FTO (marcados con un *) y al PbI_2 (marcados con un o), compuesto al que se degrada la perovskita [41].

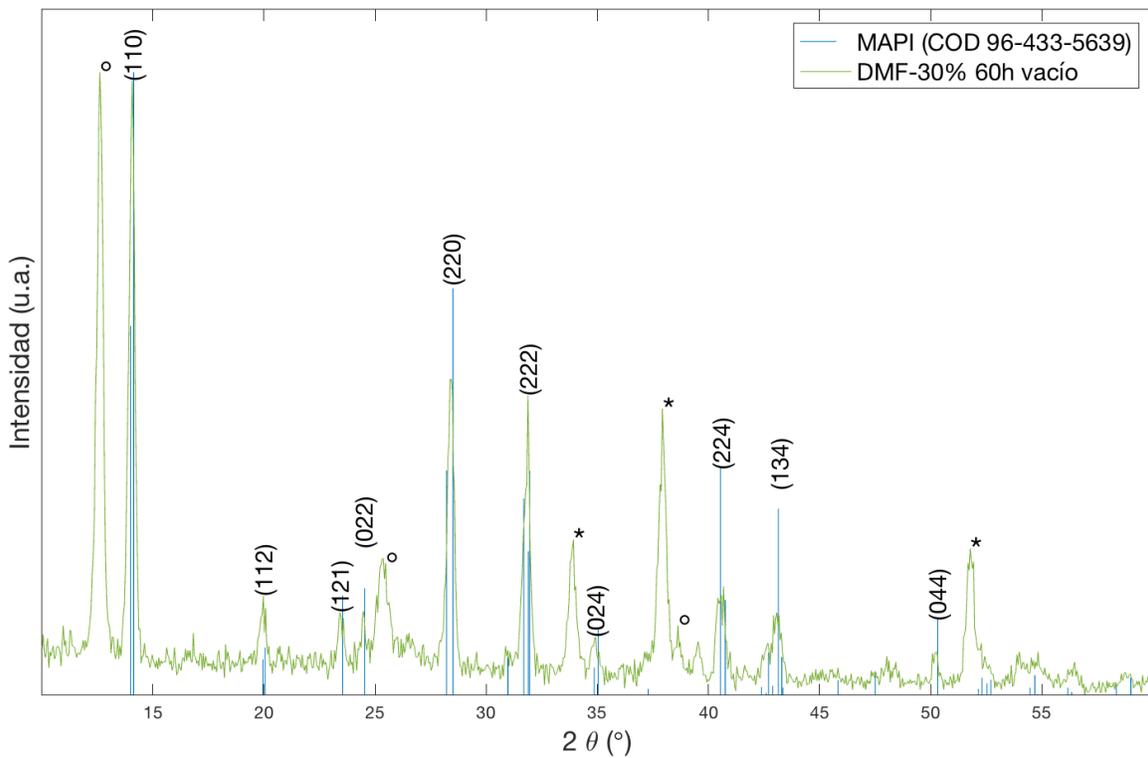


Figura 5.2: Difractograma de MAPI al 30 % m/V en DMF de 5 capas depositada a 2000 rpm secando cada capa en parilla eléctrica a 50°C por 10 min y un tratamiento final en horno a 100°C. Los picos marcados con un (o) corresponden a PbI_2 y los (*) corresponden a SnO_2 del sustrato.

La presencia del PbI_2 es debido completamente a degradación por el tiempo transcurrido antes de hacer la caracterización. Esto porque finalizado este trabajo, se tuvo la oportunidad de hacer depósitos que fueron analizados inmediatamente después de ser elaborados, donde no se aprecia degradación alguna.

De acuerdo a procesos secuenciales descritos en la literatura donde primero se deposita PbI_2 se deja secar y posteriormente se sumerge el sustrato en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ para formar la perovskita; en la primera etapa el PbI_2 tiende a formar estructuras en una dimensión ya que el Pb se asocia a una molécula de DMF para formar estructuras 1D de $\text{PbI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a lo largo del eje a de la perovskita [44]. En solución, la perovskita se separa en sus precursores PbI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, así como complejos hidratados y con DMF. Esto sugiere que en el proceso del depósito primero se forman éstas estructuras de PbI_2 , que tienden a formar agujas, y a partir de ellas se forma la perovskita.

5.2. Variación del tiempo de secado (5 capas).

Posteriormente con la misma solución al 30 % en DMF, en modo estático, con $50\mu\text{L}$ de solución y 20 s de giro, se realizaron depósitos variando el tiempo de secado entre 2, 5 y 10 min, para ver su influencia en la formación de las agujas de perovskita. Las micrografías de SEM de los depósitos se observan en la figura 5.3. En el caso de la imagen correspondiente a 2 min (figura 5.3-a) se tienen agujas que tienden a abrirse como abanicos, con una longitud promedio de $25.99 \pm 7.26 \mu\text{m}$. Los 2 min no fueron suficientes para que el solvente se evapora completamente y por lo tanto el sustrato se terminó de secar a temperatura ambiente, dando la oportunidad para que tuviera un crecimiento distinto en las orillas. Con 5 y 10 minutos el secado es completo y el tamaño promedio de las agujas es de $17.91 \pm 6.81 \mu\text{m}$ y $18.54 \pm 5.37 \mu\text{m}$, respectivamente. Ver figuras 5.3-c y 5.3-e. Asimismo, se aprecian en éstas últimas, granos los que podrían haber fungido como sitios de nucleación a partir de los cuales crecen las agujas de perovskita.

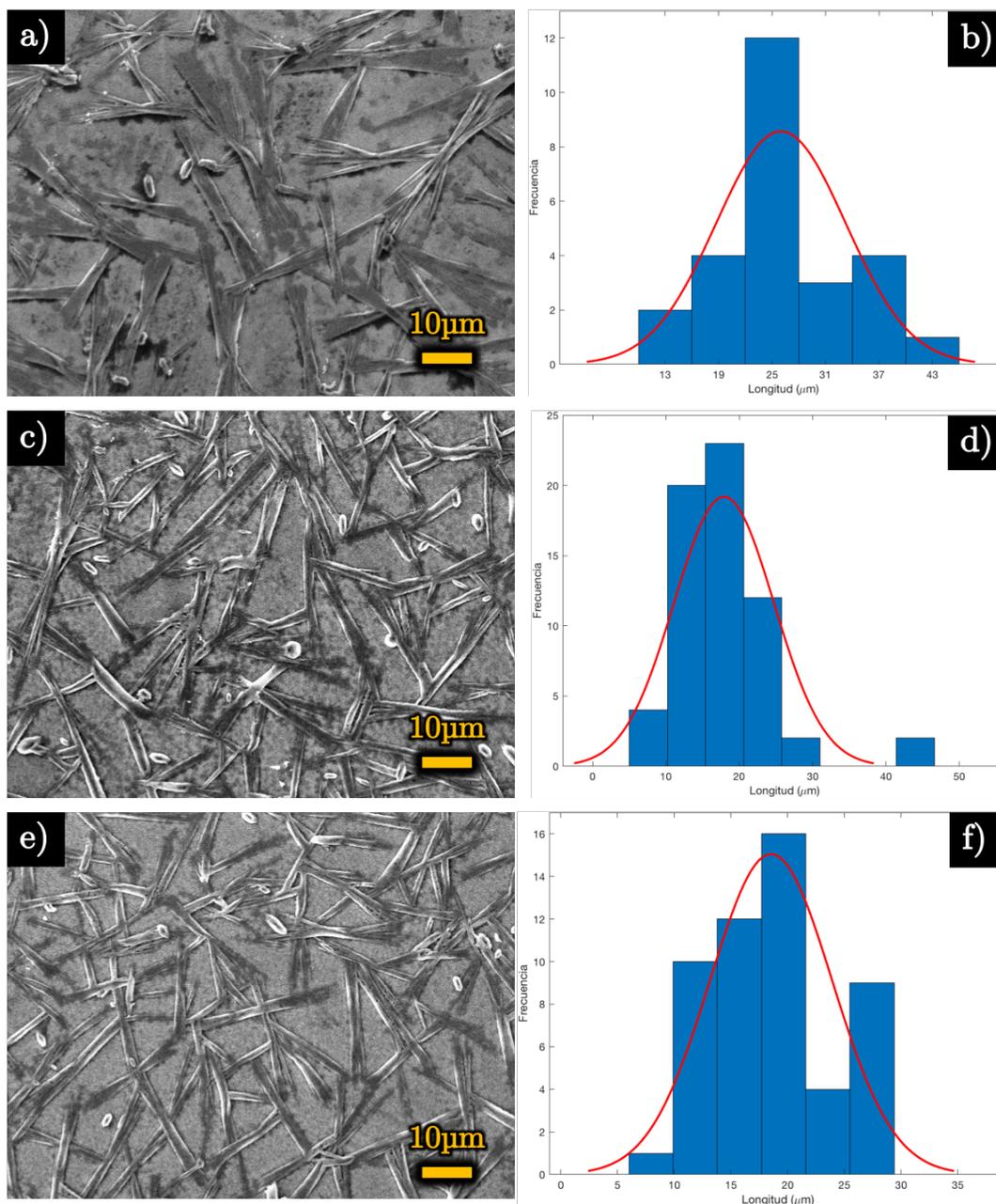


Figura 5.3: Micrografías de SEM de depósitos de MAPI al 30 % en DMF, modo estático, $50\mu\text{L}$ de solución, 20 s de giro, con a) 2 min, c) 5 min, y e) 10 min de tiempo de secado a 50°C ; en b), d) y f) se muestran los histogramas correspondientes de las longitudes de las agujas.

5.3. Variación de temperatura de secado (1 capa).

Con la misma solución al 30 %, se realizaron depósitos en las mismas condiciones anteriores ahora variando la temperatura entre: 50°C, 100°C y 150°C para evaluar su efecto en el crecimiento; fijando el tiempo de secado en 2 min y depositando una sola capa. Las micrografías de SEM se muestran en la figura 5.4 con sus respectivos histogramas.

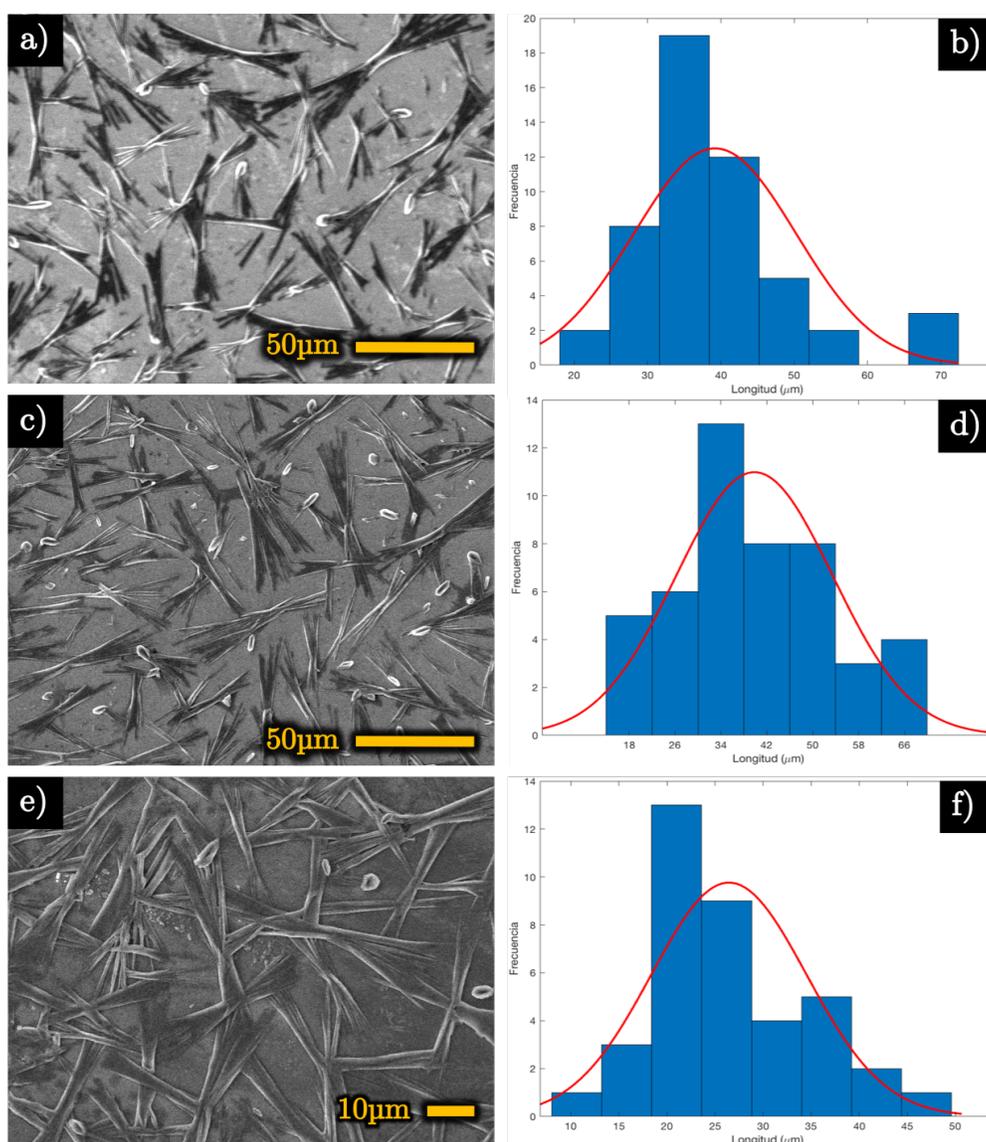


Figura 5.4: Micrografías de SEM de depósitos de una sola capa de MAPI al 30 % en DMF, elaboradas a 2000 rpm, con 20 μl, 20 s de giro y tratamiento térmico de 2 min a: a) 50°C, c) 100°C y e) 150°C; b), d) y f) son los histogramas correspondientes de las longitudes de los "moños".

En las tres muestras se observó un crecimiento en forma de "moño". Para la muestra de 50°C la longitud promedio fue de $39.19 \pm 11.07 \mu\text{m}$; y de $39.85 \pm 13.65 \mu\text{m}$ y $26.44 \pm 8.07 \mu\text{m}$ para 100°C y 150°C, respectivamente. Siendo las dos últimas las más pequeñas debido a que el secado fue más rápido y acortó el tiempo de crecimiento.

5.4. Combinación de solventes y empleo de antisolvente.

Utilizando la ingeniería de solventes se emplearon: la solución al 30 % en DMF, dimetilsulfóxido (DMSO) en una solución al 30 % y una combinación de ellos (50 % DMF:50 % DMSO) en una concentración de 75 % (m/V), aplicando un lavado con dos antisolventes: dietiléter y acetato de etilo durante el depósito por cetrifugado. Las pruebas con dietiléter no fueron satisfactorias debido que el antisolvente desplazó a la perovskita completamente del sustrato dejando el FTO expuesto. En el caso del acetato de etilo se observó la morfología mostrada en la figura 5.5. Con la combinación de solventes (5.5-a) se tiene un crecimiento de agujas encimadas que logran cubrir el sustrato completamente; mientras que para los dos solventes por separado (figuras 5.5 b y c) se observa una superficie granular uniforme a lo largo de todo el sustrato. La presencia de Pb y I proveniente de la perovskita se confirmó por EDS en las tres muestras, en la figura 5.5-d se encuentra el espectro de la muestra preparada con DMSO.

Todas las muestras presentan la fase perovskita, lo que se confirmó mediante difracción de rayos x.

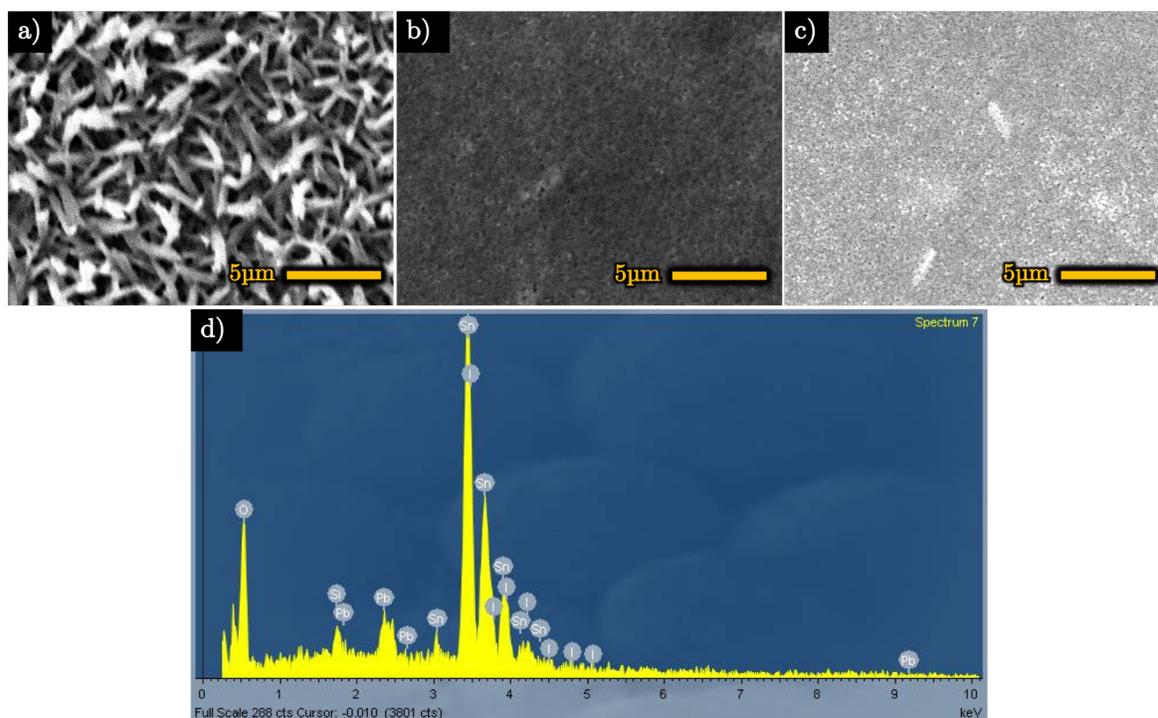


Figura 5.5: Micrografías de SEM de depósitos a 4000 rpm, con $50\mu\text{L}$ y 20 segundos de giro, aplicando un lavado con acetato de etilo a los $\sim 5\text{s}$ empleando la solución: a) DMF-DMSO 75 % (m/V), b) DMSO al 30 % y c) DMF al 30 %. En d) se muestra el espectro EDS de b).

5.5. Variación de velocidad de giro y tiempo del antisolvente (1 capa).

Como el lavado con antisolvente resultó efectivo para evitar la formación de agujas y obtener un depósito que cubriera totalmente el sustrato, se realizaron los estudios del efecto del antisolvente usando la solución inicial de DMF al 30 %, variando la velocidad de giro y en el tiempo al cual se colocaba el antisolvente. En la figura 5.6 se observan las micrografías de SEM de la serie depositada a 2000 rpm con tiempos de 5, 10 y 15 segundos, se incluye la muestra sin antisolvente.

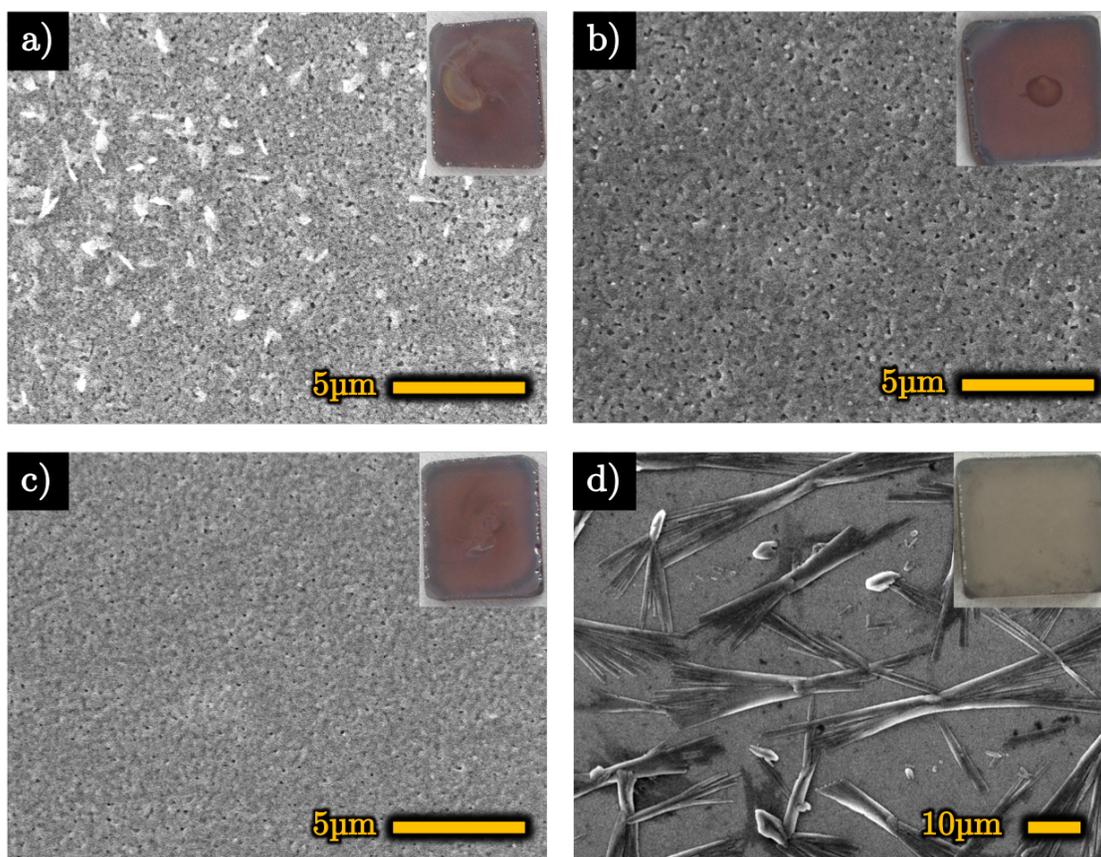


Figura 5.6: Micrografías de SEM y fotografías de los depósitos a 2000 rpm, variando el tiempo en el que se vierte el antisolvente (acetato de etilo): a) 5s, b) 10s, c) 15s y d) sin antisolvente.

Como se aprecia en la 5.6-d, sin antisolvente se tienen abanicos como los antes obtenidos (5.4). Con el lavado a los 5s (figura 5.6-a) se tienen zonas con dos crecimientos (pequeñas agujas y granos compactos), la imagen correspondiente muestra una zona donde coexisten ambas. Con el lavado a los 10s (figura 5.6-b) se formó una película uniforme de granos compactos con la presencia de poros. En la muestra a 15s (5.6-c) se obtuvo un resultado similar pero la presencia de poros se redujo notoriamente obteniendo un película que cubre mejor el sustrato; empero, el depósito resultó ser poco reproducible ya que en ocasiones se observó la formación de agujas como las obtenidas en las pruebas anteriores, lo que puede deberse a que el tiempo es ya tan largo antes de agregar el antisolvente, que dependiendo de las condiciones ambientales, éste no puede evitar la formación de agujas. Asimismo, la manera en que

se vierte el solvente afecta notoriamente las características de la película ya que en algunos sustratos se formó un remolino donde se vertió el antisolvente (ver fotografías de las figuras 5.6a y b).

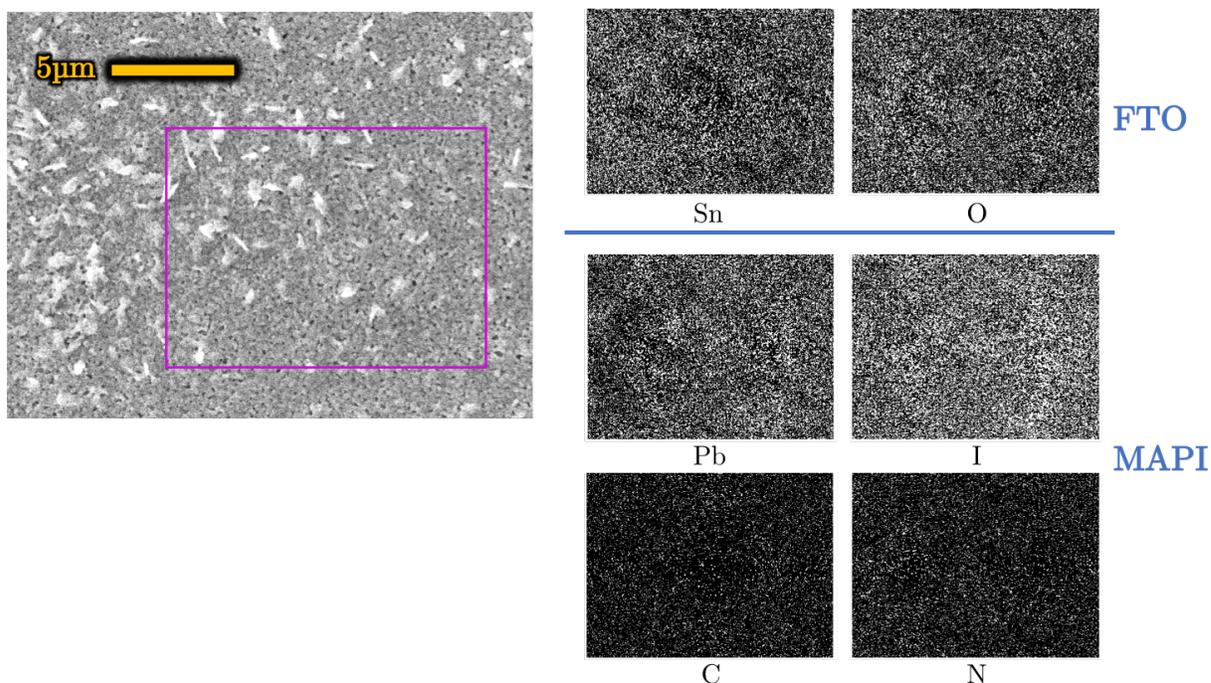


Figura 5.7: Mapeo de EDS para la muestra elaborada a 2000 rpm con antisolvente incorporado después de 5s.

Se realizó un mapeo de EDS, presentado en la figura 5.7, de la muestra a elaborada a 2000 rpm vertiendo el antisolvente después de 5s. Se observaron agujas y granos compactos, la perovskita cubre completamente el sustrato y no se concentra sólo en las agujas.

También se realizó un mapeo de EDS en la muestra elaborada a 15s. Se observó la presencia de Sn en todo el sustrato homogéneamente distribuido e incluso se obtuvo señal del Si proveniente del vidrio del sustrato. Sólo que en ésta, se realizó un mapeo a una región más pequeña justo en un hueco. En la figura 5.8 lse aprecia que los huecos son regiones donde hay menos material ya que la señal predominante es de Sn, el I también tiene una contribución fuerte pero el Pb muestra poca señal justo en él, lo que indica presencia de perovskita en esas regiones, aunque en menos abundancia.

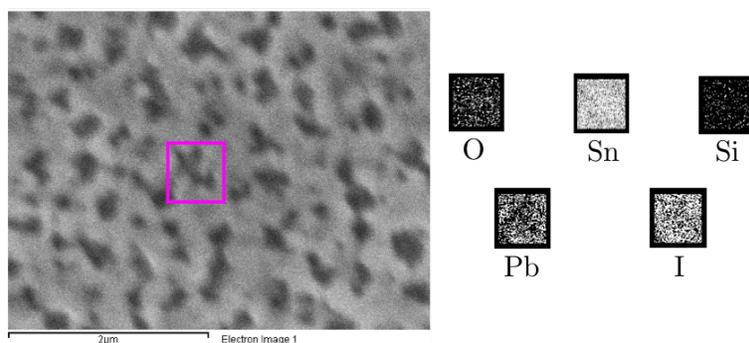


Figura 5.8: Mapeo de EDS para la muestra elaborada a 2000 rpm con antisolvente incorporado después de 15s.

Los difractogramas de los depósitos con el lavado a 10 y 15 segundos se muestran en la figura 5.9. Se tuvo la posibilidad de analizar la muestra a 15s inmediatamente después de ser depositada en un equipo con configuración Bragg-Brentano y como puede observarse, se tiene la estructura cristalina de la perovskita sin la presencia de la fase degradada de PbI_2 . En la película con lavado a los 10s la fase de degradación sí se aprecia por pasar 120hrs en vacío antes de la caracterización.

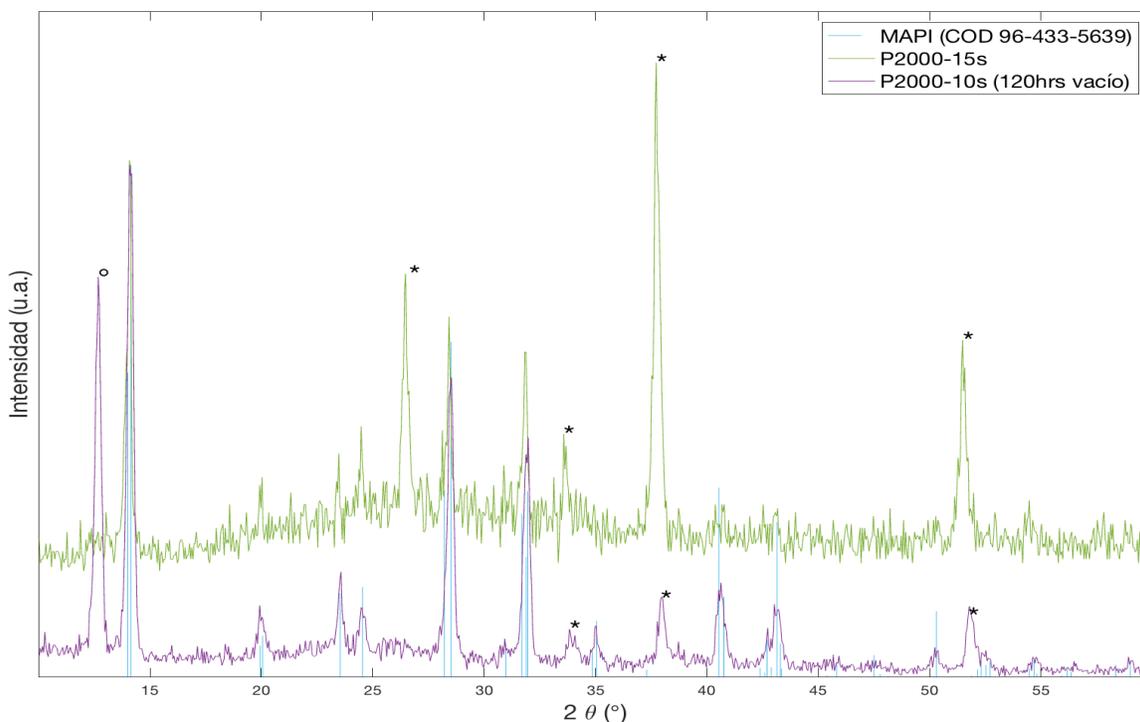


Figura 5.9: Difractograma de los depósitos a 2000 rpm con lavado de antisolvente a los 10s (línea morada) y 15s (línea verde). Los picos marcados con un (o) corresponden a PbI_2 y los (*) al SnO_2 del sustrato.

Para determinar el espesor de las películas de perovskita se obtuvieron micrografías de SEM en sección transversal y se realizó un estudio de EDS para determinar la división entre la película de perovskita y la de FTO. Una vez confirmado el punto de separación se hicieron varias mediciones a lo largo del sustrato para tener una mejor estimación. En el caso de la muestra a los 10s (figura 5.10) se observa una distribución homogénea dando un espesor de 201.7 ± 21.33 nm; mientras que en el depósito a 15s (figura 5.11) es más irregular, de 407.2 ± 38.08 nm.

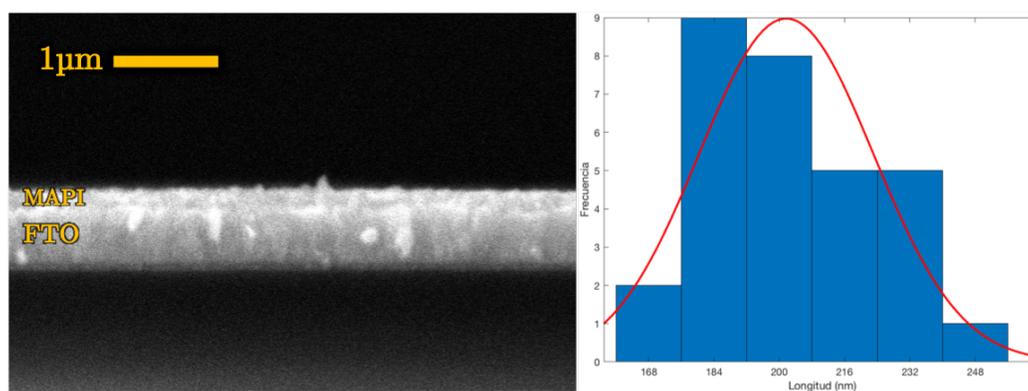


Figura 5.10: SEM Sección transversal de la película depositada a 2000 rpm y lavado con acetato de etilo a los 10s.

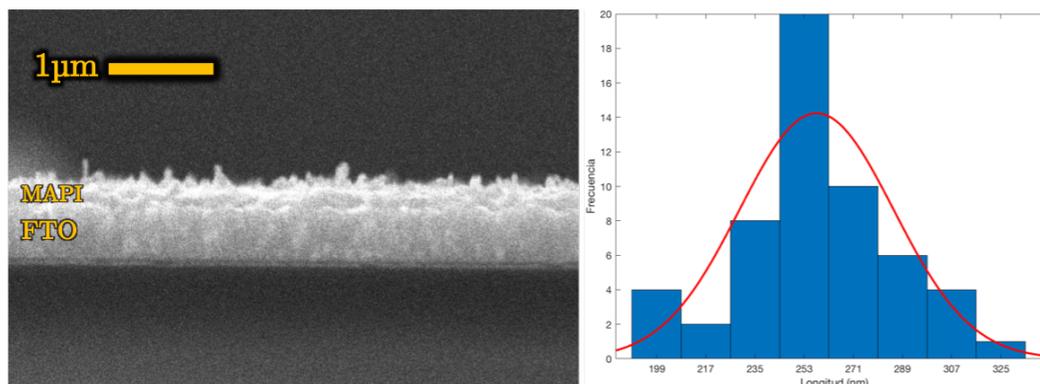


Figura 5.11: SEM Sección transversal de la película depositada a 2000 rpm y lavado con acetato de etilo a los 15s.

Incrementando la velocidad de giro a 3000 rpm, se realizó una nueva serie donde también se varió el tiempo en el que se vertió el antisolvente a 5, 10 y 15s. Con el lavado a los 5s (figura 5.12-a) se obtuvo una película homogénea similar a la observada en la muestra empleando 2000 rpm y lavado a los 10s (ver figura 5.6-b). En el depósito

con lavado a los 10s (figura 5.12-b) igualmente se formó una película con granos ligeramente más definidos; sin embargo, en el sustrato se formó de un remolino asociado a un error en el dispensado del antisolvente. Finalmente, cuando el antisolvente se puso a los 15s (5.12-c) se formaron agujas con un tamaño promedio de $27.14 \pm 9.45 \mu\text{m}$, ya que el solvente se secó antes de que el antisolvente promoviera la formación de granos compactos.

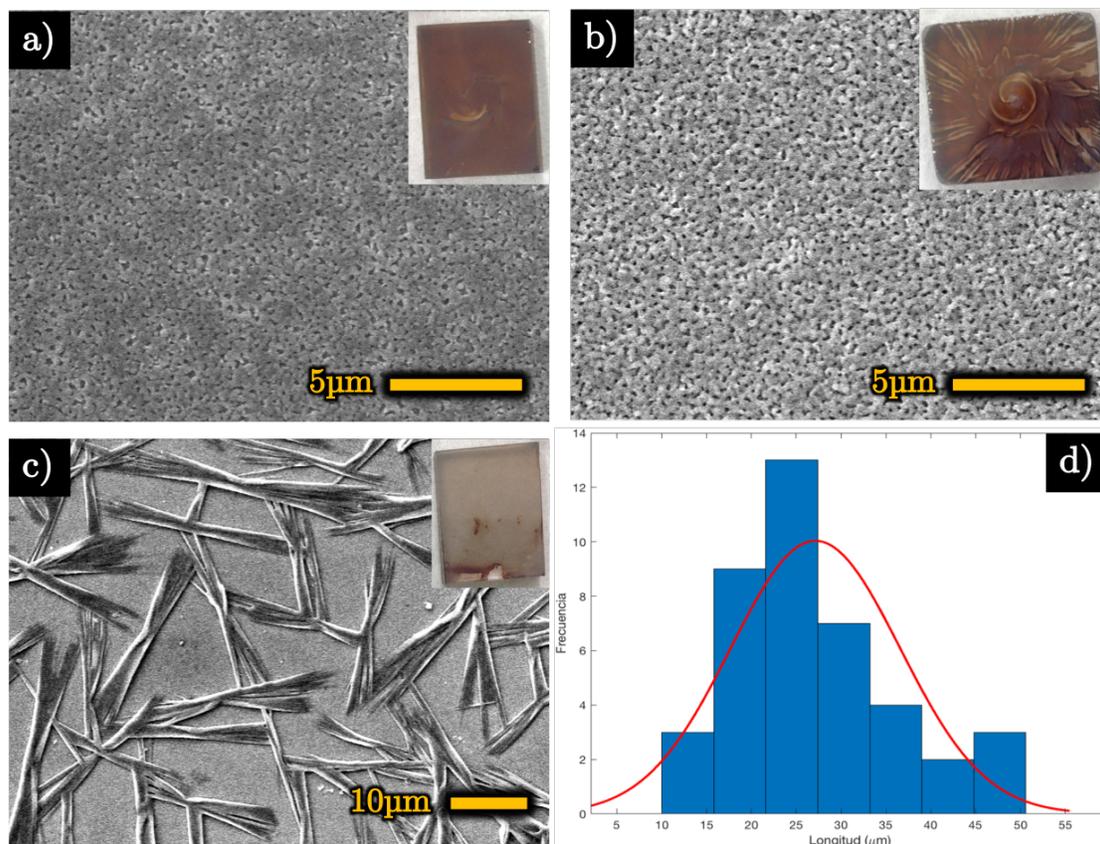


Figura 5.12: Micrografías de SEM de los depósitos a 3000 rpm variando el tiempo de dispensado del antisolvente (acetato de etilo): a) 5s, b) 10s y c) 15s. En d) se presenta el histograma de la distribución de las agujas en c).

En la figura 5.13 se presentan las micrografías de SEM de los depósitos a 4000 rpm. Con 5s se tiene un crecimiento de agujas pequeñas. En el depósito a 10s el sustrato (recuadro dentro de la figura 5.13-b) se observa descubierto por una mala distribución de la solución de perovskita antes del giro, sin embargo en la zona donde sí hay película se aprecia la formación de granos compactos y poros (ver figura 5.13-b).

Finalmente, en la muestra correspondiente a 15s se ven abanicos similares a los que se obtuvieron con anterioridad, con una longitud promedio de $15.12 \pm 5.94 \mu\text{m}$.

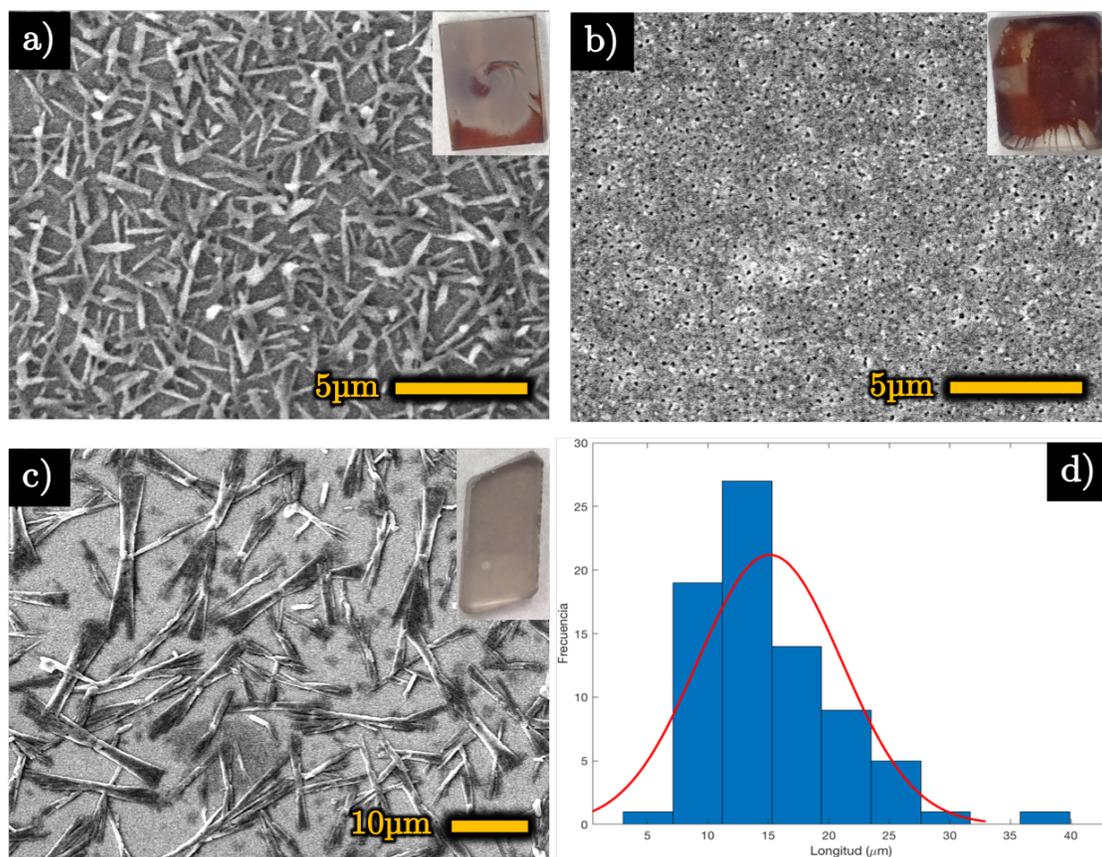


Figura 5.13: Micrografías de SEM de los depósitos a 4000 rpm variando el tiempo de dispensado del antisolvente (acetato de etilo): a) 5s, b) 10s y c) 15s. En d) se presenta el histograma de la distribución de las agujas en c).

Puesto que las muestras que presentaron la fase cristalina de la perovskita, con morfología de granos compactos y mayor reproducibilidad, fueron las del lavado a los 10 segundos. Se realizaron depósitos con este tiempo variando la velocidad de giro a 1000, 5000 y 6000 rpm. En la figura 5.14 se presentan las imágenes de SEM (las de 2000, 3000 y 4000 rpm se muestran en las figuras 5.6-b, 5.12-b y 5.13-b, respectivamente). A 1000 rpm (figura 5.14-a) el crecimiento es granular con poros notoriamente más grandes en comparación con los ya obtenidos, posiblemente porque la solución tarda más en llegar a la sobresaturación y solo se da la nucleación en algunos pocos sitios, alrededor de los cuales hay depósito. La película preparada a

5000 rpm se compone de granos compactos y poros (similares a los presentados a 3000 y 4000 rpm). Finalmente, con 6000 rpm se tienen fibras de perovskita que no cubren completamente el sustrato debido posiblemente, a que la velocidad de giro es lo suficientemente alta para llevar la solución a saturación antes de que el antisolvente pueda evitar la formación de agujas.

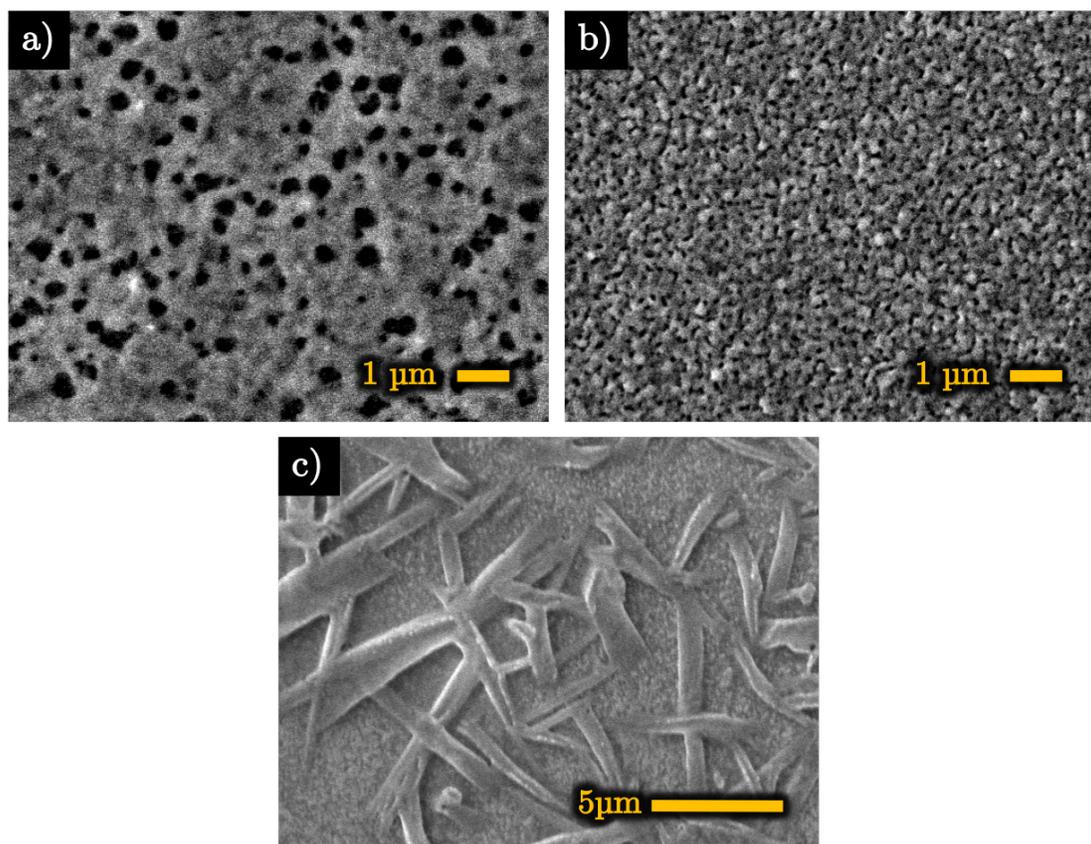


Figura 5.14: Micrografías de SEM de los depósitos a a)1000, b) 5000 y c) 6000 rpm con lavado de acetato de etilo a los 10s.

Los resultados con el empleo del antisolvente se resumen en la tabla 5.1 donde las ✓ indican la formación de una película con una morfología homogénea de granos y poros, los ✗ indican otro tipo de crecimiento (agujas, agujas con granos o granos con poros demasiado grandes) y las celdas vacías son depósitos que no se realizaron. Todos depósitos presentaron la estructura cristalina del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Para asegurar un mejor recubrimiento del sustrato es necesario usar el modo está-

Tabla 5.1: Depósitos con morfología de granos compactos y poros que recubren completamente el sustrato (✓) en función de las velocidades de giro y tiempo en el que se coloca el antisolvente acetato de etilo.

rpm	tiempo (s)		
	5	10	15
1000		✗	
2000	✗	✓	✗
3000	✓	✓	✗
4000	✗	✓	✗
5000		✓	
6000		✗	

tico, con 20s de giro y velocidades de 3000 a 5000 rpm, con lavado usando antisolvente de acetato de etilo vertido 10 segundos después de iniciado el depósito.

5.6. Análisis de PFM

Aunque algunos trabajos han reportado que la perovskita de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ tiene comportamiento ferroeléctrico [13] la aparición de esta propiedad ha sido difícil de confirmar. Por ello se empleó la microscopía de piezo-fuerza para determinar la existencia de dicha propiedad en los depósitos elaborados. Se obtuvieron imágenes de amplitud y fase tanto en agujas como en las películas. Se observaron en ciertas regiones contrastes con cambios de fase ($<150^\circ$); sin embargo, no pudieron polarizarse aplicando voltajes de ± 4 , ± 6 y $\pm 8\text{V}$.

También, se generaron lazos de histéresis ferroeléctricos y de mariposa (piezoeléctricos) mediante la técnica SSPFM en las regiones claras y oscuras, tanto con la señal en ON como en OFF. En la figura 5.15 se muestran las curvas de la señal OFF, representativas de todas las obtenidas. En todas las curvas de histéresis se observa una pendiente negativa en los extremos del voltaje aplicado tanto positivo como negativo, lo que de acuerdo a la literatura puede deberse a la contribución de una combinación entre polarización espontánea, momento dipolar inducido y deformación iónica de Vergard (relacionada con los parámetros de red de la solución sólida). Sin embargo,

las señales de amplitud de PFM, al aplicar a la punta un voltaje de AC con frecuencia del primer y del segundo armónico, son de magnitud parecida, como se observa en la figura 5.16 (donde se recorrió el segundo armónico en frecuencia para presentarla en la misma gráfica). Por lo que no es posible determinar si la respuesta es debida a la propiedad de ferroelectricidad o a una contribución electrostrictiva [6].

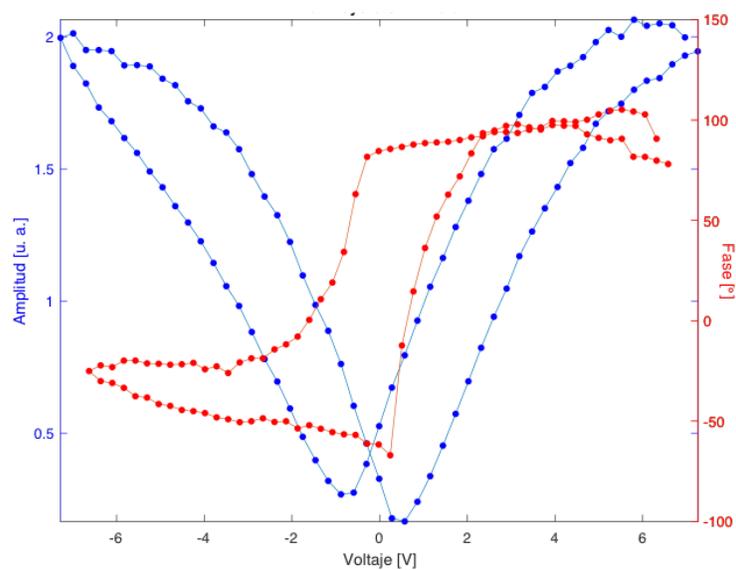


Figura 5.15: Curva de amplitud y fase PFM de la muestra elaborada a 2000 rpm sin antisolvente.

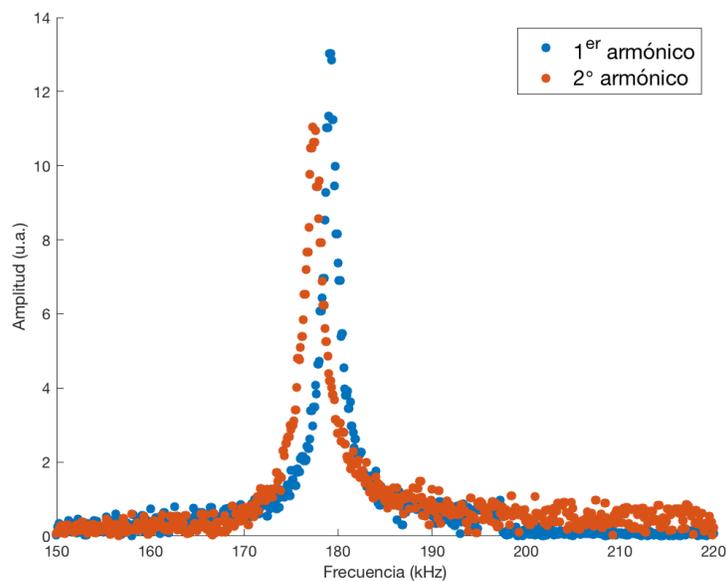


Figura 5.16: Respuestas del primer y segundo armónicos de la frecuencia de oscilación de la película elaborada a 2000 rpm y con antisolvente incorporado después de 10s.

Capítulo 6

Conclusiones

En depósitos de 5 capas con la solución al 30 % en DMF, se observó una morfología de agujas con una longitud de $\sim 32\mu\text{m}$ si se elaboran a 2000 y 3000 rpm; el tamaño se reduce considerablemente a $\sim 10\mu\text{m}$ si se incrementa la velocidad a 4000 rpm. Por otro lado, a mayor tiempo de secado (> 5 min) y menor temperatura ($< 50^\circ\text{C}$) las agujas se ramifican.

En depósitos de 1 capa, preparados con la solución al 30 % en DMF, a 2000 rpm, la morfología obtenida fue de abanicos cuya longitud ($\sim 39\mu\text{m}$) es invariante con el tratamiento térmico a 50°C y 100°C ; pero se reduce a $\sim 26\mu\text{m}$ con 150°C .

Mientras que el lavado con dietiléter retira todo el depósito, el acetato de etilo promueve la formación de películas uniformes de granos compactos empleando soluciones al 30 % en DMF y DMSO por separado; con la combinación de solventes se observaron agujas encimadas que cubren todo el sustrato.

Con la solución al 30 % en DMF, empleando acetato de etilo como antisolvente, variaciones en la velocidad de giro (1000 a 6000 rpm) y el tiempo en colocar el anti-solvente (5, 10 y 15 s) se encontró que con velocidades entre 2000 y 5000 rpm y un tiempo de 10 segundos se obtiene una morfología de granos compactos con presencia de poros y la perovskita cubre todo el sustrato; fuera de estos parámetros se obtienen

agujas o una combinación de granos y agujas.

Todos los depósitos realizados mostraron la fase tetragonal de la perovskita híbrida de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Las mejores condiciones de preparación, que producen depósitos con una morfología de granos que cubren todo el sustrato son a 5000 rpm, con empleo de acetato de etilo como antisolvente agregado a los 10 s, con 20s de giro total y un tratamiento térmico de 3 min a 100°C .

La propiedad ferroeléctrica de la perovskita de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ no pudo ser confirmada por microscopía piezorespuesta (PFM), debido a que existen otras contribuciones (*e.g.* electrostáticas o dipolar eléctricas) que pueden mostrar un comportamiento similar.

6.1. Trabajo futuro

- Evaluar la degradación de la perovskita depositada en las condiciones optimizadas.
- Depositar la capa conductora de electrones (TiO_2), la capa conductora de huecos (Spiro-OMETAD) y el contraelectrodo para medir propiedades fotovoltaicas.

Bibliografía

- [1] ALEXE, M., AND GRUVERMAN, A. *Nanoscale Characterisation of Ferroelectric Materials. Scanning Probe Microscopy Approach.*, 1 ed. Springer, Germany, 2004.
- [2] ASCHROFT, N. W., AND MERMIN, N. D. *Solid State Physics*, 1 ed. Harcourt College Publishers, 1976.
- [3] BARRY, C. C., AND GRANT, N. M. *Ceramic Materials/Science and Engineering*, 1 ed. Springer, 2007.
- [4] BOIX, P. P., NONOMURA¹, K., MATHEWS, N., AND MHAISALKAR, S. G. Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells. *Materials Today* 17, 1 (Enero/Febrero 2014), 16–23.
- [5] C., A. Bell labs demonstrates the first practical silicon solar cell., Abril 25, 1954. Retrieved March 11, 2019.
- [6] CHEN, Q. N., OU, Y., MA, F., AND LI, J. Mechanisms of electromechanical coupling in strain based scanning probe microscopy. *Applied Physics Letters* 104, 24 (2014), 242907.
- [7] CHOPRA, K. L. *Thin Film Phenomena*. Robert E. Krieger Publishing Company, 1969.
- [8] CHOPRA, K. L., AND DAS, S. R. *Thin Films Solar Cells*, 1 ed. Plenum Press, 1933.

- [9] CONTRERAS-BERNAL, L., ARANDA, C., VALLES-PELARDA, M., NGO, T. T., RAMOS-TERRÓN, S., GALLARDO, J. J., NAVAS, J., GUERRERO, A., MORASERÓ, I., IDÍGORAS, J., AND ANTA, J. A. Homeopathic perovskite solar cells: Effect of humidity during fabrication on the performance and stability of the device. *The Journal of Physical Chemistry* 122, 10 (2018), 5341–5348.
- [10] DAMJANOVIC, D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Reports on Progress in Physics* 61, 9 (1998), 1267—1324.
- [11] DOWNS, R. T., AND HALL-WALLACE, M. The american mineralogist crystal structure database. *American Mineralogist* 88 (2003), 247–250.
- [12] ELUMALAI, N. K., AND UDDIN, A. Hysteresis in organic-inorganic hybrid perovskite solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 157 (2016), 476–509.
- [13] FAN, Z., XIAO, J., SUN, K., CHEN, L., HU, Y., OUYANG, J., ONG, K. P., ZENG, K., AND WANG, J. Ferroelectricity of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6, 7 (2015), 1155–1161.
- [14] FROST, J. M., BUTLER, K. T., BRIVIO, F., HENDON, C. H., VAN SCHILF-GAARDE, M., AND WALSH, A. Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells. *Nano Letters* 14, 5 (2014), 2584–2590.
- [15] GRANCINI, G., ROLDÁN-CARMONA, C., ZIMMERMANN, I., MOSCONI, E., LEE, X., MARTINEAU, D., NARBÉY, S., OSWALD, F., DE ANGELIS, F., GRAETZEL, M., AND NAZEERUDDIN, M. K. One-year stable perovskite solar cells by 2d/3d interface engineering. *Nature Communications* 8 (2017), 15684.
- [16] GRAŽULIS, S., CHATEIGNER, D., DOWNS, R. T., YOKOCHI, A. F. T., QUIRÓS, M., LUTTEROTTI, L., MANAKOVA, E., BUTKUS, J., MOECK, P., AND LE BAIL, A. Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography* 42, 4 (Aug 2009), 726–729.

- [17] GRAÅULIS, S., DAÅKEVIÄ, A., MERKYS, A., CHATEIGNER, D., LUTTEROTTI, L., QUIRÃS, M., SEREBRYANAYA, N. R., MOECK, P., DOWNS, R. T., AND LE BAIL, A. Crystallography open database (cod): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Research* 40, D1 (2012), D420–D427.
- [18] GRAÅULIS, S., MERKYS, A., VAITKUS, A., AND OKULIÄ-KAZARINAS, M. Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures. *Journal of Applied Crystallography* 48, 1 (Feb 2015), 85–91.
- [19] GREEN, M. A., AND BEIN, T. Perovskite cells charge forward. *Nature Materials* 14, 6 (2015), 559–561.
- [20] GUJARATHI, Y. D., AND HARAM, S. K. Near room temperature approaches for the preparation of air-stable and crystalline $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Materials Chemistry and Physics* 173 (2016), 491–497.
- [21] GUREVICH, Y., AND MELÉNDEZ, M. *Fenómenos de contacto y sus aplicaciones en celdas solares*, 1 ed. Fondo de cultura Económica, 2010.
- [22] IBACH, H., AND LÜTH, H. *Solid-State Physics. An Introduction to Principles of Materials Science*, 4 ed. Springer, 2009.
- [23] INKSON, B. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (2016), 17–43.
- [24] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Key world energy statistics., 2018.
- [25] JÄGER, K., ISABELLA, O., SMETS, A. H., SWAAIJ, R. A., AND ZEMAN, M. *Solar energy: Fundamentals, technology and systems*. Cambridge: UIT Cambridge, 2006.
- [26] JUNG, M., JI, S.-G., KIM, G., AND SEOK, S. I. Perovskite precursor solution chemistry: from fundamentals to photovoltaic applications. *Chemical Society Reviews* 48, 7 (2019), 2011–2038.

- [27] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*, 8 ed. John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [28] KOJIMA, A., TESHIMA, K., SHIRAI, Y., AND MIYASAKA, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society* *131*, 17 (2009), 6050–6051.
- [29] LEGUY, A. M. A., FROST, J. M., MCMAHON, A. P., SAKAI, V. G., KOCKELMANN, W., LAW, C., LI, X., FOGLIA, F., WALSH, A., O'REGAN, B. C., NELSON, J., O T. CABRAL, J., AND BARNES, P. R. F. The dynamics of methylammonium ions in hybrid organic–inorganic perovskite solar cells. *Nature Communications* *7124*, 6 (2015).
- [30] LIN, Q., ARMIN, A., BURN, P. L., AND MEREDITH, P. Organohalide perovskites for solar energy conversion. *Accounts of Chemical Research* *49*, 3 (2016), 545–553.
- [31] MENG1, L., YOU, J., AND YANG, Y. Addressing the stability issue of perovskite solar cells for commercial applications. *Nature Communications* *9*, 1 (2018).
- [32] MERKYS, A., VAITKUS, A., BUTKUS, J., OKULIÄ-KAZARINAS, M., KAIRYS, V., AND GRAÅULIS, S. *COD::CIF::Parser*: an error-correcting CIF parser for the Perl language. *Journal of Applied Crystallography* *49*, 1 (Feb 2016).
- [33] MORITA, S., MEYER, E., AND WIESENDANGER, R. *Noncontact Atomic Force Microscopy*, 1 ed. Springer, Germany, 2002.
- [34] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Best research-cell efficiency chart, 2018.
- [35] PARK, N.-G. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today* *18*, 2 (2015), 65–72.
- [36] RAMALINGAM, K., AND INDULKAR, C. *Solar Energy and Photovoltaic Technology*. Distributed Generation Systems, Delhi, India, 2017.

- [37] REIFENBERGER, R. *FUNDAMENTALS OF ATOMIC FORCE MICROSCOPY Part I: Foundations*, 1 ed. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2016.
- [38] RÖHM, H., LEONHARD, T., HOFFMANN, M. J., AND COLSMANN, A. Ferroelectric domains in methylammonium lead iodide perovskite thin-films. *Energy & Environmental Science* 10 (2017), 950.
- [39] SAHU, N., PARIJA, B., AND PANIGRAHI, S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review. *Indian Journal of Physics* 83, 4 (2009), 493–502.
- [40] SALAMEH, Z. *Renewable Energy System Design.*, 1 ed. Elsevier, 2014.
- [41] TIEP, N. H., KU, Z., AND FANR, H. J. Recent advances in improving the stability of perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials* 6, 3 (2015).
- [42] TYONA, M. A theoretical study on spin coating technique. *Advances in Materials Research* 2, 4 (2013), 195–208.
- [43] VORPAHL, S. M., GIRIDHARAGOPAL, R., EPERON, G. E., HERMES, I. M., WEBER, S. A. L., AND GINGER, D. S. Orientation of ferroelectric domains and disappearance upon heating methylammonium lead triiodide perovskite from tetragonal to cubic phase. *ACS Applied Energy Materials* 1 (2018), 1534–1539.
- [44] WAKAMIYA, A., ENDO, M., SASAMORI, T., TOKITOH, N., OGOMI, Y., HAYASE, S., AND MURATA, Y. Reproducible fabrication of efficient perovskite-based solar cells: X-ray crystallographic studies on the formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ layers. *Chemistry Letters* 43, 5 (2014), 711–713.
- [45] WASEDA, Y., MATSUBARA, E., AND SHINODA, K. *X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems*, 1 ed. Springer, 2011.
- [46] WILLIAM D. CALLISTER, J., AND RETHWISCH, D. G. *Material Science and Engineering: An Introduction*. Wiley, 2009.

- [47] ZHONG, Y., MUNIR, R., LI, J., TANG, M.-C., NIAZI, M. R., SMILGIES, D.-M., ZHAO, K., AND AMASSIAN, A. Blade-coated hybrid perovskite solar cells with efficiency $>17\%$: An in situ investigation. *ACS Energy Letters* 3, 5 (2018), 1078–1085.