



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**PELÍCULAS DELGADAS DE  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ELABORADAS POR LA TÉCNICA DE  
CENTRIFUGADO: OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE DEPÓSITO Y  
ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**Q. JONATHAN Saviñón de los Santos**

**TUTOR**

**DRA. MA. DE LA PAZ CRUZ Jáuregui**  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA (CNyN), UNAM

**COMITÉ TUTORAL**

**DR. JESÚS MARÍA SIQUEIROS BELTRONES**  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA (CNyN), UNAM

**DR. VÍCTOR RUIZ CORTÉS**  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA (CICESE), CONACyT

**ENSENADA, BC**

**DICIEMBRE, 2019**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## **Jurado**

Presidente: Dr. Roberto Machorro Mejía, CNyN-UNAM.

Primer Vocal: Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui, CNyN-UNAM.

Segundo Vocal: Dr. Luis Javier Villegas Vicencio, UABC.

Tercer Vocal: Dr. Luis Antonio Ríos Osuna, CICESE.

Secretario: Dr. Duilio Valdespino Padilla, UABC.

Trabajo realizado en el Laboratorio de Síntesis, Depto. Materiales Avanzados, Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), UNAM; Ensenada, BC. Las medidas de difracción de rayos X se realizaron en el Centro de Investigación de Materiales Avanzados A. C., CONACyT (CIMAV); algunas micrografías fueron obtenidas en los equipos del Centro de Investigaciones Avanzadas del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV), sede Querétaro.

***“La ciencia no es perfecta, con frecuencia se utiliza mal, y no es más que una herramienta, pero es la mejor herramienta que tenemos, se corrige a sí misma, está siempre evolucionando y se puede aplicar a todo. Con esta herramienta, conquistamos lo imposible...”***

Carl Sagan (astrofísico, escritor y divulgador)

***“¿La ciencia ha prometido la felicidad? No lo creo. Ha prometido la verdad y la cuestión es saber si con la verdad se conseguirá algún día la felicidad.”***

Émile Zola (escritor)

***“Me lo contaron y lo olvidé, lo vi y lo entendí, lo hice y lo aprendí.”***

Confucio (filósofo)

***“Decir que algo es natural, significa que se puede aplicar a todas las cosas.”***

Sócrates (filósofo)

***“Necesitamos especialmente de la imaginación en las ciencias. No todo es matemáticas y no todo es simple lógica, también se trata de un poco de belleza y poesía.”***

María Montessori (pedagoga, médica y educadora)

## Dedicatorias

*A mis padres, Jaime Saviñon Lara y Patricia del Carmen de los Santos Hernández, por su gran e invaluable apoyo, por los sacrificios que tuvieron que hacer para que pudiera cumplir este sueño, por enseñarme la importancia del trabajo duro para alcanzar las metas en la vida, así como inculcarme todos los valores que hoy me hacen una persona de bien y me permiten estar escribiendo estas líneas.*

*A mi hermana Catherine, por mostrarme el valor de la inocencia, la bondad, y quién a pesar de la distancia, es capaz de transmitir tanto cariño y hermandad.*

*A todos los que conforman el Taller de Ciencias para Jóvenes (UNAM-UABC-CICESE) y Jóvenes a la Investigación de Ensenada, BC; luego de aquellas maravillosas estancias en 2010 y 2012 que me motivaron a elegir este camino, por fin he regresado para cumplir el sueño.*

***¡Va por y para ustedes!***

## Agradecimientos

En primer lugar, un agradecimiento especial a la Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui por su invaluable apoyo para la realización de este trabajo, por depositar su confianza en un joven novato para dicha empresa, conminarme a estudiar un área diferente a lo que había estado acostumbrado, y sobre todo, por su infinita paciencia.

A los miembros del comité tutorial: Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones y Dr. Víctor Ruiz Cortés, por las sugerencias, orientaciones y precisiones durante todo el desarrollo del trabajo de tesis.

Muchas gracias al Dr. Duilio Valdespino Padilla, por todo el apoyo incondicional, así fuera desde conseguir una herramienta o asesoría técnica hasta su sincera amistad en cualquier situación desde el 2010.

Al Dr. Gabriel Rojas George, por todos sus consejos para la preparación y desarrollo de este trabajo, las diversas medidas hechas en el CIMAV Chihuahua y por el aprendizaje.

A Mireny Ugalde y Mariela Villarreal, compañeras del laboratorio, por hacer más amenas las largas jornadas de trabajo con sus ocurrencias.

Al técnico Alejandro Tiznado y sus secuaces del Taller de Mecánica Fina del CNYN-UNAM, por todas las fabricaciones, reparaciones de equipos y herramientas imprescindibles para la realización del trabajo.

A la Dra. Susana Meraz Dávila, por la realización de diferentes medidas de caracterización: difracción de rayos X de polvos, perfilometría y microscopía electrónica de barrido en el CINVESTAV Querétaro.

A los técnicos académicos Ing. Israel Gradilla por las medidas de microscopía electrónica de barrido, M. en C. Eloísa Aparicio en medidas de difracción de rayos X y al M. en C. Pedro Casillas por su apoyo técnico en los laboratorios del departamento de Materiales Avanzados.

Al proyecto UNAM PAPIIT-IN109016, así como a los proyectos CONACyT 14758 y 280309, por el financiamiento otorgado.

Al CONACyT por la beca para la realización de los estudios de maestría, así como a todos los contribuyentes del país que lo mantienen y hacen funcionar.

A la apodada "*Robin Hood de la ciencia*", Alexandra Elbakyan, creadora del sitio *Sci-Hub*, mediante el cual estudiantes, académicos y ciudadanía en general pueden acceder libremente al conocimiento científico, sin barreras económicas que lo obstaculicen. Gracias por poner en evidencia y contribuir a romper el yugo mediante el cual los oligopolios editoriales mantienen secuestrado el conocimiento científico, a la vez que de manera vil, lucran con él, muy a pesar que la generación de ese conocimiento ha sido pagado por todos los contribuyentes. Ojalá un día se haga realidad ese sueño: conocimiento científico libre y accesible para quien lo desee.

## Contenido

<b>Jurado</b>	<b>i</b>
<b>Dedicatorias</b>	<b>iii</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>iv</b>
<b>Contenido</b>	<b>v</b>
<b>Índice de figuras y tablas</b>	<b>viii</b>
<b>Resumen</b>	<b>xi</b>
<b>Objetivo principal</b>	<b>xii</b>
<b>Objetivos particulares</b>	<b>xii</b>
<b>Hipótesis</b>	<b>xii</b>
<b>1 Introducción: Consumo energético y la necesidad de energía sustentable</b>	<b>1</b>
1.1 Humanidad, energía y termodinámica	2
1.1.1 Limitaciones termodinámicas	2
1.1.2 La necesidad de fuentes de energía más limpias	2
1.2 Demanda actual de consumo energético	4
1.3 La alternativa fotovoltaica	4
<b>2 Antecedentes: El estado del arte en energía fotovoltaica</b>	<b>7</b>
2.1 Reseña histórica del desarrollo de celdas fotovoltaicas	8
2.2 Celdas fotovoltaicas de unión <i>p-n</i>	9
2.2.1 Principio de funcionamiento	9
2.2.1.1 Generación de portadores de carga	9
2.2.1.2 Separación de portadores y recolección	10
2.3 El estado del arte actual de los dispositivos fotovoltaicos	10
2.4 Celdas de perovskita híbrida	12
2.4.1 Descripción general	12
2.4.2 Efecto fotovoltaico de built-in y funcionamiento	12
2.4.3 Modulación de la brecha prohibida y mejoras en la eficiencia	13
2.4.4 Ventajas y desafíos	14
2.5 Justificación del proyecto	14
<b>3 Marco teórico: Películas delgadas, perovskita híbrida</b>	<b>15</b>
3.1 Estructura tipo perovskita	16
3.1.1 Descripción de las perovskitas híbridas	17
3.1.2 Relaciones estructura-propiedades en perovskitas híbridas	18
3.2 El sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	20



3.2.1 Bandas de energía y movilidad de portadores	21
3.2.2 Reactividad química y degradación	22
<b>3.3 Depósito de capas delgadas por centrifugado</b>	<b>23</b>
3.3.1 Conceptos de termodinámica de interfaces aplicados al depósito por centrifugado	23
3.3.2 Movimiento circular y efecto centrífugo	25
3.3.3 Etapas del depósito por centrifugado	26
3.3.4 Variables de control durante el depósito	29
3.3.5 Depósitos en modo dinámico y estático	29
3.3.6 Efecto de la mezcla de solventes	30
3.3.7 Defectos en los depósitos producidos por centrifugado	31
3.3.8 Ventajas y desventajas de la técnica	31
<b>3.4 Difracción de rayos X (XRD)</b>	<b>32</b>
3.4.1 Fenomenología de la difracción	32
3.4.2 Difracción en capas delgadas: arreglo de haz rasante (GIXRD)	33
<b>3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)</b>	<b>35</b>
3.5.1 Generación de imágenes	35
3.5.2 Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)	35
<b>4 Desarrollo experimental: Depósito de películas, caracterización</b>	<b>37</b>
4.1 Depósito de películas delgadas de $\text{TiO}_2$	38
4.1.1 Preparación de la solución para los depósitos	38
4.1.2 Limpieza de sustratos	39
4.1.3 Depósito de la solución y tratamiento térmico	39
4.2 Síntesis del polvo de perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	40
4.3 Depósitos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	40
4.3.1 Preparación de soluciones a depositar	40
4.3.2 Depósito de las capas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	41
4.4 Técnicas de caracterización	42
4.4.1 Caracterización cristalográfica	42
4.4.2 Caracterización morfológica	42
<b>5 Análisis de resultados: Obtención de polvo, depósito de películas y caracterización</b>	<b>43</b>
5.1 Estudio de la capa de $\text{TiO}_2$	44
5.1.1 Caracterización cristalográfica	44
5.1.2 Caracterización microestructural	46
5.2 Estudio del polvo de perovskita híbrida de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	47
5.2.1 Caracterización cristalográfica	47
5.2.2 Caracterización morfológica	47
5.2.3 Solubilidad del polvo de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	48
5.3 Estudio de los depósitos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \text{TiO}_2 \text{FTO} \text{vidrio}$	48
5.3.1 Efecto del solvente en la degradación con soluciones al 75 %	48
5.3.2 Efecto del solvente en la morfología con soluciones al 75 %	50
5.3.3 Efecto de la velocidad de giro en la microestructura con soluciones al 75 %	51
5.3.4 Influencia de la concentración en la degradación en soluciones al 30 %	54
5.3.5 Efecto en la degradación del depósito estático con soluciones con DMF al 30 %	55



5.3.6 Efecto del depósito estático y el solvente en la microestructura con soluciones al 30 %	56
5.3.7 Efecto de la velocidad de giro en la microestructura con soluciones al 30 %	58
<b>6 Conclusiones</b>	<b>61</b>
6.1 Estudio de la capa de $\text{TiO}_2$	62
6.2 Estudio del polvo de perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	62
6.3 Estudio de las películas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \text{TiO}_2 \text{FTO} \text{vidrio}$	62
6.3.1 Depósitos con soluciones al 75 %	62
6.3.2 Depósito con soluciones al 30 %	62
6.4 Trabajo a futuro	63
<b>7 Anexos</b>	<b>64</b>
7.1 Anexo I: Carta cristalográfica de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fase tetragonal (SG: $I4cm$ )	65
7.2 Anexo II: Difractograma de película $\text{FTO} \text{vidrio}$	67
<b>Referencias</b>	<b>68</b>



## Índice de figuras y tablas

### Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Niveles de concentración de $\text{CO}_2$ atmosférico [ppmv] en los últimos 400 mil años. En el recuadro verde se resaltan los registros del último milenio. Adaptado de [1].	3
<b>Figura 1.2:</b> Consumo de fuentes de energía primarias a nivel mundial en el año 2015. Tomado de [3].	3
<b>Figura 1.3:</b> Fuentes de energía utilizadas para producir energía eléctrica. Adaptado de [1].	5
<b>Figura 1.4:</b> Espectro solar en el caso ideal de <i>cuerpo negro</i> , a AM0 y a AM1.5. Adaptado de [1].	5
<b>Figura 1.5:</b> Irradiancia promedio anual ponderada día-noche en todo el mundo. Los puntos en negro señalan regiones donde se estima que de instalarse sistemas de celdas con eficiencia del 8 %, se lograría satisfacer la demanda mundial de energía del año 2007[6].	5
<b>Figura 1.6:</b> Diferencias entre celda, panel, módulo y sistema fotovoltaico. Tomada de [7].	6
<b>Figura 1.7:</b> Tendencia de los precios de sistemas fotovoltaicos y sus componentes con respecto a la potencia instalada acumulada[1].	6
<b>Figura 1.8:</b> Potencia efectiva de producción eléctrica instalada en fuentes de energía renovable y su extrapolación al año 2020[1].	6
<b>Figura 2.1:</b> Línea de tiempo del desarrollo tecnológico de sistemas fotovoltaicos. Adaptada de [8]. [10].	8
<b>Figura 2.2:</b> Generación de portadores de carga en un semiconductor en iluminación. Caso 1: $E_{ph} = E_g$ . Caso 2: $E_{ph} > E_g$ . En ambos casos la energía del fotón es usada por el electrón para pasar de la BV a la BC, solo que en el segundo el exceso de energía se pierde en el proceso de termalización[1].	9
<b>Figura 2.3:</b> Funcionamiento esquemático de una celda fotovoltaica de unión <i>p-n</i> : (1) formación del par $e'/h^*$ , (2) recombinación del par $e'/h^*$ , (3) separación de portadores de carga, (4) flujo de electrones en el circuito externo, (5) recombinación del par $e'/h^*$ .	10
<b>Figura 2.4:</b> Gráfica de eficiencias máximas logradas en condiciones de laboratorio para distintas tecnologías de celdas solares.	11
<b>Figura 2.5:</b> Estructura del <i>spiro</i> -OMETAD.	12
<b>Figura 2.6:</b> (a) Esquema de la arquitectura de construcción por capas de las celdas de perovskita híbrida y, (b) bandas de energía asociadas[24].	13
<b>Figura 2.7:</b> Modulación de $E_g$ mediante la sustitución de iones en la estructura de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . MA: metilamonio, FA: formamidinio. Tomada de [25].	13
<b>Figura 2.8:</b> Niveles de bandas de diversos materiales en la capa conductora de huecos. Tomado de [26].	13
<b>Figura 2.9:</b> Variación de los parámetros fotovoltaicos en celdas de perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en función del tiempo y la humedad relativa del ambiente[27].	14
<b>Figura 3.1:</b> Relación de interdependencia en el desarrollo de materiales.	16
<b>Figura 3.2:</b> Estructura tipo perovskita: (a) celda unitaria, (b) representación en octaedros. Imágenes generadas con el programa VESTA 3.	16
<b>Figura 3.3:</b> Inclinación de los octaedros en la estructura tipo perovskita y desplazamiento del $\text{Ti}^{4+}$ en $\text{BaTiO}_3$ [12].	17
<b>Figura 3.4:</b> Tipos de perovskitas: (a) clásica de $\text{CaTiO}_3$ , (b) híbrida con catión molecular en sitio A de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , (c) híbrida con catión molecular en sitio A y anión molecular en sitio X de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ . Adaptada de [34].	17
<b>Figura 3.5:</b> Esquema de la <i>flexibilidad química</i> en perovskitas híbridas I-II-VI <sub>3</sub> . Adaptado de [39].	19
<b>Figura 3.6:</b> Estructura tetragonal $I4cm$ de la perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ : (a) vista general de celda unitaria, (b) vista desde el plano (001). Generadas con el programa VESTA 3.	21
<b>Figura 3.7:</b> Esquema de bandas para el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .	21
<b>Figura 3.8:</b> Ángulo de contacto ( $\theta$ ) para una gota de líquido sobre un sustrato sólido.	24
<b>Figura 3.9:</b> Efecto en el depósito de gotas de agua, (a) sobre arreglos rugosos depositados en obleas de Si, (b) sobre sustrato de Si. Tomado de [56].	24
<b>Figura 3.10:</b> Esquema general del MCU.	25
<b>Figura 3.11:</b> Movimiento de un objeto en MCU visto desde dos sistemas de referencia: (a) sistema de referencia inercial, (b) sistema de referencia no inercial que ocasiona la aparición de una fuerza ficticia llamada centrífuga.	25
<b>Figura 3.12:</b> Etapas del recubrimiento o depósito por centrifugado. Tomado de [59].	26
<b>Figura 3.13:</b> Esquema del modelo de disco: (a) vista en perspectiva, (b) vista transversal.	26
<b>Figura 3.14:</b> Flujo de subcapas de líquido.	26
<b>Figura 3.15:</b> Esquema de la tasa de evaporación.	28
<b>Figura 3.16:</b> (a) Representación de las partículas dispersas en una gota pequeña, (b) partículas más ordenadas de líquido extendido.	28
<b>Figura 3.17:</b> Modos en depósito por centrifugado: (a) dinámico, (b) estático.	29
<b>Figura 3.18:</b> Esquema general del proceso de reposo del líquido, adaptado de la técnica de recubrimiento por vaciado. Tomado de [63].	30
<b>Figura 3.19:</b> Efecto del solvente en el depósito con: (a) solvente A con alta $P_{vap}$ , (b) solvente B con baja $P_{vap}$ , (c) mezcla de los solventes A y B[63].	31
<b>Figura 3.20:</b> Algunos defectos en películas obtenidas por centrifugado y sus posibles causas. Adaptado de [64].	31
<b>Figura 3.21:</b> Difracción de dos rayos coherentes en un arreglo de planos atómicos.	32
<b>Figura 3.22:</b> Esquema de un difractor con geometría Bragg-Brentano.	33
<b>Figura 3.23:</b> Arreglos de difracción: (a) Bragg-Brentano, (b) Haz rasante. Adaptado de [69].	33
<b>Figura 3.24:</b> (a) Sección del haz rasante y fila de planos que difractan, y (b) movimiento del detector en $2\theta$ manteniendo $\omega$ fijo. Adaptada de [69].	33
<b>Figura 3.25:</b> Incidencia y atenuación del haz[69].	34
<b>Figura 3.26:</b> Modulación de la penetración del haz en función del ángulo $\omega$ en GIXRD. Adaptada de [70].	34
<b>Figura 3.27:</b> Esquema general de un microscopio electrónico de barrido (SEM).	35



<b>Figura 3.28:</b> Interacciones de los electrones con la materia.	35
<b>Figura 3.29:</b> Generación de rayos X característicos mediante la incidencia de un haz de electrones.	35
<b>Figura 4.1:</b> Preparación de solución de depósito $\text{TiO}_2$ : (a) preparación de vasos 1 y 2 por separado, (b) vertido de vaso 2 en vaso 1, (c) solución final.	38
<b>Figura 4.2:</b> Equipo de depósito por centrifugado Laurell WS-200.	39
<b>Figura 4.3:</b> Proceso de depósito película $\text{TiO}_2$ : (a) depósito dinámico, (b) secado.	39
<b>Figura 4.4:</b> Proceso de depósito de películas de $\text{TiO}_2$ .	39
<b>Figura 4.5:</b> Proceso de síntesis de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ : (a) precursores de partida, (b) polvo recién molido, y (c) polvo sonicado y seco.	40
<b>Figura 4.6:</b> Proceso de depósito de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ : (a) depósito estático y (b) secado.	41
<b>Figura 4.7:</b> Proceso del depósito de películas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .	42
<b>Figura 5.1:</b> XRD de películas $\text{TiO}_2$  vidrio.	44
<b>Figura 5.2:</b> XRD de $\text{TiO}_2$  FTO vidrio.	45
<b>Figura 5.3:</b> Micrografías de SEM (a) superficial y (b) transversal de la película $\text{TiO}_2$  FTO vidrio.	46
<b>Figura 5.4:</b> Histograma de distribución de tamaño de grano para la película $\text{TiO}_2$  FTO vidrio.	46
<b>Figura 5.5:</b> XRD del polvo de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ tomado 96 días posteriores a la síntesis.	47
<b>Figura 5.6:</b> SEM del polvo de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ tomado 90 días posteriores a la síntesis.	48
<b>Figura 5.7:</b> Histograma de la distribución de tamaño de grano en el polvo de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .	48
<b>Figura 5.8:</b> (a) XRD de depósitos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$   $\text{TiO}_2$  FTO vidrio elaboradas con una solución al 75 % en los solventes de DMF, DMSO y DMF + DMSO, en modo dinámico a 4000 rpm por 20 s, después de 60 h de ser almacenadas en vacío; y (b) ampliación de los picos (001) del $\text{PbI}_2$ y (110) del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .	49
<b>Figura 5.9:</b> (a) XRD de depósitos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$   $\text{TiO}_2$  FTO vidrio elaboradas con una solución al 75 % en los solventes de DMF, DMSO y DMF + DMSO, en modo dinámico a 4000 rpm por 20 s, después de 60 h de ser almacenadas en vacío + 24 h de exposición al ambiente; y (b) ampliación de los picos (001) del $\text{PbI}_2$ y (110) del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .	49
<b>Figura 5.10:</b> Micrografías de SEM de los depósitos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$   $\text{TiO}_2$  FTO vidrio para las soluciones al 75% a 4000 rpm: (a) con solvente DMF, (b) con mezcla de solventes DMF y DMSO, y (c) con solvente DMSO.	50
<b>Figura 5.11:</b> Micrografías de SEM de los depósitos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$   $\text{TiO}_2$  FTO vidrio para las soluciones al 75% a 2000 rpm y depósito dinámico (a) con solvente DMF, (b) mezcla de solventes DMF y DMSO, y (c) con solvente DMSO.	51
<b>Figura 5.12:</b> Vista de una mayor área de la Figura 5.11c.	51
<b>Figura 5.13:</b> Histogramas de ancho y longitud de las fibras obtenidas con soluciones al 75 % utilizando DMF (a) a 4000 rpm y (b) a 2000 rpm; con DMF + DMSO (c) a 4000 rpm y (d) a 2000 rpm; y con DMSO (e) a 4000 rpm y (f) a 2000 rpm. [Continúa en página siguiente]	52
<b>Figura 5.14:</b> Mapeo EDS de la muestra S2 (DMF+DMSO) 75 %, para las señales de los elementos Pb, I, Ti, O, Sn.	53
<b>Figura 5.15:</b> Mapeo EDS de la película S3 (DMSO) 75 %, para las señales de los elementos Pb, I, Ti, O, Sn.	54
<b>Figura 5.16:</b> (a) XRD de depósitos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$   $\text{TiO}_2$  FTO vidrio elaboradas con una solución al 30 % en los solventes de DMF, DMSO y DMF + DMSO, en modo dinámico a 4000 rpm por 20 s, después de 60 h de ser almacenadas en vacío; y (b) ampliación de los picos (001) del $\text{PbI}_2$ y (110) del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .	55
<b>Figura 5.17:</b> XRD del depósito (a) dinámico y (b) estático con líquido reposado previamente por 10 min, usando solución al 30 % con DMF y 4000 rpm, tomados a 60 h de haber sido empacados al vacío (abajo en rojo) mas 24 h expuestos a condiciones ambientales (arriba en azul).	55
<b>Figura 5.18:</b> Micrografías de SEM de los depósitos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$   $\text{TiO}_2$  FTO vidrio para las soluciones al 30%, 4000 rpm, en modo estático, con reposo previo del líquido durante 10 min, con solventes de (a) DMF, (b) DMF + DMSO, y (c) DMSO.	56
<b>Figura 5.19:</b> Histogramas de ancho y longitud de las fibras obtenidas con soluciones al 30 %, a 4000 rpm, en modo estático con 10 min de reposo, utilizando (a) DMF, (b) DMF + DMSO y (c) DMSO.	57
<b>Figura 5.20:</b> Micrografías SEM de depósitos $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$   $\text{TiO}_2$  FTO vidrio, con solución S1 al 30 %, usando (a) 2000 rpm, (b) 3000 rpm y (c) 4000 rpm.	58
<b>Figura 5.21:</b> Mayor resolución de los depósitos S1 30 % de la Figura 5.20, comparativa de la velocidad de giro, (a) 2000 rpm, (b) 3000 rpm, (c) 4000 rpm.	58
<b>Figura 5.22:</b> Histogramas de distribución de tamaños de partícula, para ancho y longitud de fibras con soluciones al 30 % con DMF, variando la velocidad de giro (a) 2000 rpm, (b) 3000 rpm, (c) 4000 rpm.	59
<b>Figura 7.1:</b> XRD de película FTO vidrio.	67



**Tablas**

<b>Tabla 1.1:</b> Consumo de energía eléctrica per cápita anual [kWh/hab] en países seleccionados. Datos del año 2014 <sup>[4]</sup> .	4
<b>Tabla 2.1:</b> Ventajas y desventajas de la tecnología de celdas de perovskita híbrida <sup>[19]-[23]</sup> .	14
<b>Tabla 3.1:</b> Factor de tolerancia de Goldschmidt y sistemas cristalinos que puede adquirir la estructura tipo perovskita. Adaptado de <sup>[30]</sup> .	17
<b>Tabla 3.2:</b> Transiciones de fase en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ <sup>[47]</sup> .	20
<b>Tabla 3.3:</b> Parámetros de red de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ tetragonal a 20 °C <sup>[48]</sup> .	21
<b>Tabla 3.4:</b> Comparación entre depósito dinámico y estático <sup>[63]</sup> .	29
<b>Tabla 3.5:</b> Ventajas y desventajas del depósito por centrifugado <sup>[63]</sup> .	32
<b>Tabla 4.1:</b> Volúmenes utilizados para la solución de depósito capara $\text{TiO}_2$ .	38
<b>Tabla 4.2:</b> Nomenclatura de soluciones utilizadas, estudio del efecto del solvente.	41
<b>Tabla 5.1:</b> Cálculo del tamaño de grano mediante la ecuación de Scherrer para las películas $\text{TiO}_2$  vidrio.	44
<b>Tabla 5.2:</b> Condiciones de preparación de películas de $\text{TiO}_2$ por centrifugado.	45
<b>Tabla 5.3:</b> Tamaño de grano, espesor y rugosidad de los depósitos de $\text{TiO}_2$  FTO vidrio.	46
<b>Tabla 5.4:</b> Solubilidad de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en los solventes estudiados.	48
<b>Tabla 5.5:</b> Relación de intensidades de los picos (001) de $\text{PbI}_2$ y (110) de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) en películas depositadas con soluciones al 75% de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /solvente a 4000 rpm en modo dinámico.	50
<b>Tabla 5.6:</b> Tamaño (ancho y longitud) de las fibras obtenidas con las soluciones al 75% de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /solvente a 4000 rpm y 2000 rpm en modo dinámico.	53
<b>Tabla 5.7:</b> Relación de intensidades de los picos (001) de $\text{PbI}_2$ y (110) de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) en depósitos con soluciones de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /solvente al 30 % y 75 %, a 4000 rpm en modo dinámico.	54
<b>Tabla 5.8:</b> Tasa de degradación en depósitos con soluciones de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /DMF al 30 %, a 4000 rpm en modo dinámico o estático.	55
<b>Tabla 5.9:</b> Tamaños de fibra y tasa de degradación de depósitos elaborados con soluciones $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /solvente al 30 % en modo estático y 75 % en modo dinámico.	56
<b>Tabla 5.10:</b> Tamaño de fibra (ancho y longitud) de los depósitos con soluciones al 30 % de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /DMF a diferentes velocidades de giro.	60
<b>Tabla 7.1:</b> Coordenadas atómicas de la fase tetragonal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , SG: $I4cm$ a 20 °C <sup>[48]</sup> .	65
<b>Tabla 7.2:</b> Posiciones ( $hkl$ ), $d_{(hkl)}$ , $2\theta$ e $I/I_0$ para la fase tetragonal de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con SG $I4cm$ <sup>[48]</sup> .	65

## Resumen

Se estudió la influencia de las condiciones de depósito para la perovskita híbrida de yoduro de metilamonio y plomo ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), en sustratos de vidrio con electrodo transparente de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) y capa conductora de electrones constituida de  $\text{TiO}_2$ . Ésta última se preparó con la técnica de depósito por centrifugado a 5000 rpm por 20 s, utilizando una solución precursora basada en el método sol-gel. Para el depósito de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  primero se sintetizó el polvo de dicho compuesto mediante la molienda de sus precursores de yoduro de plomo (II) ( $\text{PbI}_2$ ) y yoduro de metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ); con un posterior baño ultrasónico en diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) por 4 h, que le permitió al polvo preservarse por 96 días. Con este polvo se prepararon las soluciones en las que se varió la concentración de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (30 % *m/V* y 75 % *m/V*), y el solvente [dimetil formamida (DMF) y dimetil sulfóxido (DMSO)]. Una vez preparadas las soluciones, se llevaron a cabo depósitos en modos dinámico o estático, y se analizó la influencia de estos parámetros en la microestructura y tasa de degradación. La microestructura de los depósitos de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  consistió en agujas y fibras, las cuales disminuyeron de tamaño cuando se incrementó la velocidad de giro durante el depósito. A su vez, se observó que aquellos depósitos con tamaño de fibra menor son las que presentaron mayor tasa de degradación de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  a  $\text{PbI}_2$  en presencia de aire. Se estableció la tasa de degradación como la relación de intensidades de picos característicos de difracción entre las fases  $\text{PbI}_2$  y  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $I_{\text{PbI}_2}/I_{\text{MAPbI}_3}$ ). Los depósitos realizados con soluciones en DMF como solvente son los que mostraron el mayor valor de tasa de degradación, seguidos por los que tienen DMSO y finalmente, la mezcla de ambos solventes en proporción 1:1 en volumen fue la que mostró un menor valor de  $I_{\text{PbI}_2}/I_{\text{MAPbI}_3}$ . La forma de la fibra dependió principalmente del solvente: con DMF son agujas delgadas de no más de 7  $\mu\text{m}$  de ancho, con DMSO se obtuvieron fibras principales aplanadas y acanaladas de al menos 10  $\mu\text{m}$  de ancho, alternadas con fibras pequeñas, mientras que en la mezcla de solventes se observó una microestructura muy similar a la obtenida con DMSO. En soluciones al 30 % *m/V*, las de solvente DMSO y la mezcla de DMF + DMSO tuvieron baja efectividad de recubrimiento del sustrato. La concentración de la solución tuvo también influencia sobre los valores de la tasa de degradación, ya que estos aumentaron en diferente proporción de acuerdo al solvente (el de mayor aumento fue en la mezcla de solventes, donde la  $I_{\text{PbI}_2}/I_{\text{MAPbI}_3}$  aumentó un 300 % al diluir la solución del 75 % *m/V* a 30 % *m/V*), no obstante, la tendencia de degradación por solventes era la misma: la mayor tasa de degradación se presentó en depósitos con DMF, seguidos por DMSO y al último la mezcla de solventes. Finalmente, se encontró que para el caso con DMF en solución al 30 % *m/V* en depósito estático tiene tasa de degradación semejante a la de este mismo solvente en solución concentrada al 75 % *m/V* hecha por depósito dinámico.



## Objetivo principal

- Optimizar las condiciones de preparación de películas de la perovskita híbrida de yoduro de metilamonio y plomo ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), elaboradas por la técnica de depósito por centrifugado.

## Objetivos particulares

- Optimizar las condiciones de preparación de la solución precursora de perovskita híbrida  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .
- Preparar depósitos de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  y  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio con electrodo transparente conductor de FTO.
- Analizar la influencia de la capa conductora de electrones de  $\text{TiO}_2$ , en las características morfológicas de las películas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .
- Determinar la influencia de los parámetros de depósito en la degradación de las películas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

## Hipótesis

El tipo de solvente (DMF o DMSO) y concentración de la solución precursora, así como el modo de depósito (estático o dinámico), afectan las características microestructurales y la tasa de degradación de los depósitos de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  preparados por centrifugado.



# Introducción

Consumo energético y necesidad de energía sustentable

*“Sólo cuando el último árbol sea talado, el último río sea envenenado, y el último pez sea capturado, sólo entonces, el hombre descubrirá que no puede comerse el dinero.”*

Proverbio Cree

En el mundo moderno, la humanidad requiere una gran cantidad de energía para el acelerado ritmo de vida actual. Lamentablemente, la mayoría de las fuentes de energía resultan dañinas para el ambiente, lo que lleva a la búsqueda de fuentes de energía más limpias y eficientes.

En este primer capítulo se expone a detalle la necesidad de dichas nuevas fuentes, las limitaciones y los avances que se han logrado.



## 1.1 HUMANIDAD, ENERGÍA Y TERMODINÁMICA

Desde los albores de la civilización, el ser humano ha utilizado los recursos que se hallan a su alcance para su supervivencia, comodidad y calidad de vida. El cubrir necesidades tan básicas como la alimentación, resguardo de climas extremos y cuidados de salud o facilitar tareas extenuantes, y hasta algunas más frívolas como el entretenimiento implican siempre un consumo de energía. Antiguamente, a la humanidad le bastaba el aprovechar algunos combustibles para la cocción de alimentos, resguardo del frío o activación de máquinas térmicas que facilitarían ciertas tareas como levantar, mover y trasladarse. En la era moderna, existe gran incremento en la demanda de energéticos para seguir realizando dichas actividades. Más aún, se requiere no sólo energía para actividades de “fuerza bruta”, sino que con el descubrimiento de la electricidad y desarrollo de la electrónica, se han podido ahora realizar actividades que requieren de mucho control y precisión. La increíble demanda de energía eléctrica en el mundo moderno *hiperconectado* hace inconcebible la actual vida cotidiana sin esta fuente de energía<sup>[1]</sup> (incluida la realización de este trabajo, por supuesto).

### 1.1.1 Limitaciones termodinámicas

En el entendimiento de que “consumo de energía” involucra más exactamente la transformación de una forma de energía en otra, se debe tener siempre en mente que esta transformación está regida por las leyes de la termodinámica. Esto implica la imposibilidad de convertir la totalidad de una forma de energía en otra sin sufrir pérdidas de energía aprovechable para la realización de trabajo<sup>[2]</sup>. Al considerar una fuente de energía como una máquina térmica simple, se busca que la energía obtenida en la forma deseada ( $w_{\text{obt}}$ ) sea lo más cercana a la energía suministrada de partida ( $w_{\text{sum}}$ ). La relación entre éstas, se define como la **eficiencia** de conversión ( $\eta$ )<sup>[2]</sup>:

$$\eta = \frac{w_{\text{obt}}}{w_{\text{sum}}}; \quad 0 \leq \eta < 1 \quad [\text{Ec.: 1.1}]$$

Por la segunda ley de la termodinámica,  $\eta$  nunca puede ser exactamente igual a 1<sup>[2]</sup>, pero se busca que sea la más alta posible.

### 1.1.2 La necesidad de fuentes de energía más limpias

Entre las distintas formas en la que se manifiesta la energía se encuentran: cinética, gravitatoria, radiante, calorífica, nuclear, eléctrica, magnética. Para el consumo energético en actividades humanas, las fuentes de energía utilizan una o varias de las formas antes mencionadas. Las fuentes energéticas pueden clasificarse como renovables y no renovables. Las primeras se renuevan a un ritmo mayor o comparable al del consumo humano, las segundas no lo hacen<sup>[1]</sup>. Las fuentes de energía para la producción de electricidad principales se encuentran descritas a continuación<sup>[1]</sup>.

- **Combustión de carbón y otros combustibles fósiles:** no renovable, pero al ser la primera en establecerse a gran escala por su bajo costo, sigue siendo ampliamente utilizada.
- **Geotérmica:** considerada renovable por siempre estar presente debido a la actividad tectónica de la tierra, no obstante, la capacidad instalada es aún insuficiente para satisfacer la demanda.
- **Nucleoeléctrica:** no renovable, debido a la cantidad limitada de uranio en la corteza terrestre. Si bien las centrales nucleoelectricas producen electricidad con una alta eficiencia, son objetivo de polémica debido al alto impacto que han tenido algunos accidentes en dichas centrales, así como los daños biológicos y ambientales cuando ocurren estos siniestros. Además, el manejo de los residuos radiactivos es aún complicado, peligroso y costoso.
- **Hidroeléctrica:** renovable y ampliamente disponible en muchas partes del mundo. No obstante, son objeto de polémica debido al gran impacto ambiental causado por la modificación de las cuencas hídricas.



- **Eólica:** renovable y no requiere operación posterior. Sin embargo, la instalación de “granjas eólicas” es factible en pocas partes del mundo, y son punto de discusión debido al impacto ambiental que causan a las aves y otras especies.
- **Celdas de combustible:** renovables, funcionan principalmente a base de oxidación controlada de hidrógeno. Como desventaja, las celdas aún son costosas y poco eficientes debido a las altas pérdidas térmicas. Asimismo, el manejo logístico de almacenamiento y distribución de hidrógeno es complicado y riesgoso.
- **Fotovoltaica:** renovable y disponible en prácticamente cualquier parte del mundo. Es una de las mayores promesas para que cada persona pueda tener acceso a un dispositivo que satisfaga su demanda de electricidad. No obstante, el principal obstáculo es que los dispositivos fotovoltaicos (que convierten la energía solar en eléctrica) son aún costosos y de eficiencia baja.

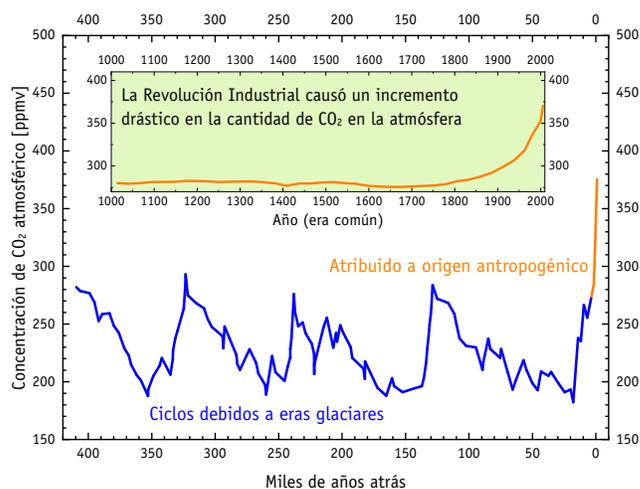
Como se observa, todas las fuentes tienen sus ventajas y desventajas; algunas poseen únicamente conveniencia económica o práctica, mientras que otras son una alternativa hacia una producción de electricidad más sustentable.

La utilización de combustibles fósiles ha conducido a un drástico aumento en la concentración de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en la atmósfera, que se expresa en partes por millón en volumen (ppmv). Desde hace 400 mil años, se ha podido rastrear la concentración de  $\text{CO}_2$ , observándose una tendencia en ciclos de un marcado aumento y luego un gradual decremento asociado al transcurso de las eras glaciares. No obstante, en nuestra era, la actividad humana ha contribuido a acelerar el ritmo de aumento de  $\text{CO}_2$  a niveles jamás vistos, por encima de las 300 ppmv. Más aún, en tan solo dos siglos se ha incrementado hasta los casi 400 ppmv, ¡casi una tercera parte más del nivel original! (**Figura 1.1**). Este aumento antropogénico se agravó con el inicio de la Revolución Industrial<sup>[1]</sup>.

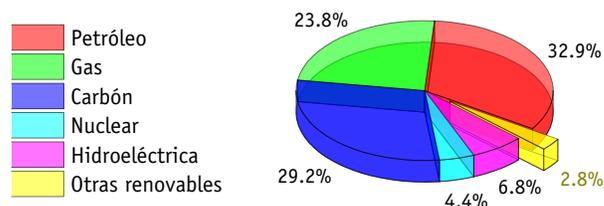
Si bien aún existe preponderancia de las fuentes relacionadas con combustibles fósiles, ya se han logrado avances en la instalación y producción de energía basada en fuentes más sustentables. En la **Figura 1.2** se resume el porcentaje a nivel global de producción de distintas fuentes de energía<sup>[3]</sup>. Las tres principales (petróleo, gas y carbón) representan un 85.9 % de la producción; las otras renovables, donde se incluye la fotovoltaica, apenas abarcan un 2.8 % de la producción.

La comunidad científica ha estimado cambios drásticos en el clima debido a estas cantidades de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera. A partir de ello, se ha urgido a la comunidad internacional a hacer un esfuerzo por bajar o mantener dichos niveles. Gran parte de esos esfuerzos, además de políticas y tratados sobre emisiones, incluyen la búsqueda de nuevas fuentes de energía renovable. La meta: reemplazar de forma rentable a los combustibles fósiles, minimizando en lo posible las emisiones de gases contaminantes.

Alcanzar la meta anterior no es tarea fácil, y las alternativas que han surgido, si bien han logrado grandes avances en la disminución de emisiones, aún son incosteables en muchos casos.



**Figura 1.1:** Niveles de concentración de  $\text{CO}_2$  atmosférico [ppmv] en los últimos 400 mil años. En el recuadro verde se resaltan los registros del último milenio. Adaptado de <sup>[1]</sup>.



**Figura 1.2:** Consumo de fuentes de energía primarias a nivel mundial en el año 2015. Tomado de <sup>[3]</sup>.



## 1.2 DEMANDA ACTUAL DE CONSUMO ENERGÉTICO

A medida que la población humana va creciendo, lo hace también la demanda de consumo energético. En la **Tabla 1.1**<sup>[4]</sup> se resumen los valores de consumo de energía eléctrica anual *per cápita* (por habitante) en el año 2014 para los países seleccionados.

**Tabla 1.1:** Consumo de energía eléctrica per cápita anual [kWh/hab] en países seleccionados. Datos del año 2014<sup>[4]</sup>.

País	Consumo energético [kWh/hab]
Islandia	53 832
Canadá	15 588
Estados Unidos de América	12 994
República de Corea (Corea del Sur)	10 497
Alemania	7 035
Hong Kong*	6 803
Rusia	6 603
China	3 927
<b>Promedio mundial</b>	<b>3 132</b>
Brasil	2 620
México	2 157
India	805
República Popular Democrática de Corea (Corea del Norte)	602
Haití	39

\* Región especial administrativa de China

Como puede observarse, existen países donde el consumo excede por mucho al promedio mundial (3132 kWh/hab), mientras que otros se encuentran por debajo de ese valor. Las razones pueden ser variadas, desde densidad poblacional y clima, hasta otros factores culturales, económicos y geopolíticos<sup>[4]</sup>. Lo que es un hecho, es que en países desarrollados la demanda es mayor que en países en vías de desarrollo.

## 1.3 LA ALTERNATIVA FOTOVOLTAICA

La gran mayoría de fuentes de energía eléctrica, derivan de la activación de un generador mecánico, que convierte la energía mecánica a eléctrica. La forma en la que se activa el generador mecánico es usualmente la combustión (de un combustible fósil como derivados del petróleo) para aprovechar la transformación de la energía química contenida en el combustible en energía térmica desprendida y de ahí generar trabajo mecánico por la expansión de un gas o concentración de un vapor. Estas fuentes de energía que se valen de una máquina térmica para generar electricidad, tienen eficiencias que no logran superar el 45 %, y además generan emisiones de gases contaminantes, sin dejar de lado que el combustible fósil no es renovable.

La fuente de energía fotovoltaica es una alternativa de energía renovable que aprovecha un recurso energético que llega a casi todas partes: el Sol. Aquí, la energía radiativa del Sol hace que directamente se generen los portadores de carga que son los responsables del trabajo eléctrico. Este proceso de transformación de la energía radiativa a eléctrica es más directo que el de energía química a energía eléctrica por medio de combustibles fósiles, y evita la emisión de gases de invernadero. En la **Figura 1.3** se ilustran los diferentes procesos de conversión a energía eléctrica.



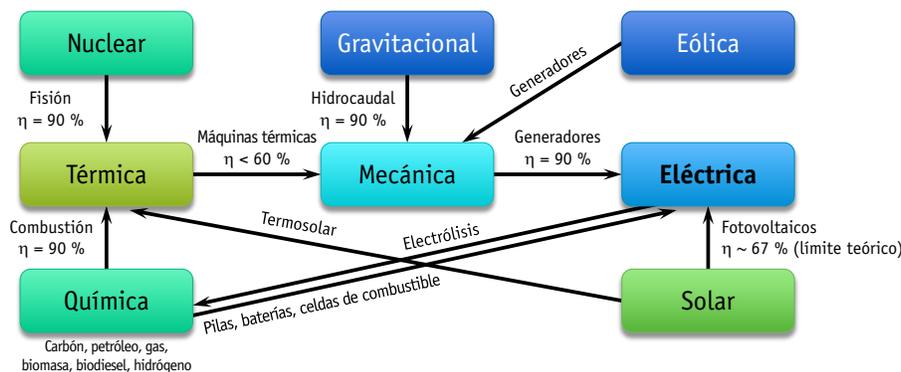


Figura 1.3: Fuentes de energía utilizadas para producir energía eléctrica. Adaptado de [1].

La eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos también tiene un límite. Éste se ha calculado en un valor cercano al 67%<sup>[1], [5]</sup>. La eficiencia real del dispositivo fotovoltaico depende de muchos factores, tales como el tipo de celda, la resistencia interna, el aprovechamiento del espectro solar, etcétera.

El Sol funciona como fuente de radiación electromagnética debido a que las reacciones termonucleares ocurridas en su interior elevan la temperatura a aproximadamente 6000 K en su superficie, idealmente se comporta como un *cuerpo negro*<sup>[1], [5]</sup>. Esta emisión se da en un espectro característico de longitudes de onda, llamado espectro solar, mostrado en la Figura 1.4. Al llegar a la Tierra, justo fuera de la atmósfera, la radiación incidente se le conoce como espectro de “atmósfera cero” o de “masa de aire cero”, abreviado como AM0. La potencia promedio por unidad de área (llamada irradiancia) de la radiación solar, a AM0, es de  $1361 \text{ W/m}^2$ <sup>[1], [5]</sup>.

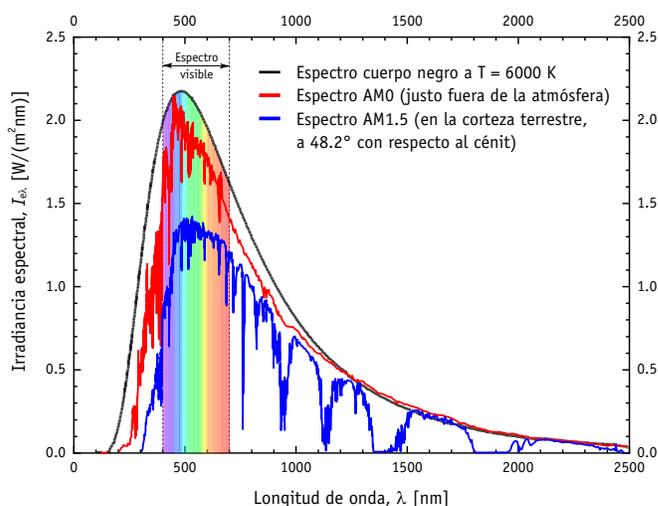


Figura 1.4: Espectro solar en el caso ideal de *cuerpo negro*, a AM0 y a AM1.5. Adaptado de [1].

Cuando la radiación atraviesa la atmósfera hasta llegar a la corteza terrestre, ocurren diversos fenómenos de interacción radiación-materia que ocasionan que el espectro solar AM0 se atenúe, debido principalmente a la absorción de energía por parte de las moléculas de los gases que componen la atmósfera terrestre. Esta absorción de energía es selectiva en diversos intervalos de longitudes de onda, la cual depende de la naturaleza de los diversos gases presentes en la atmósfera, así como del ángulo en el que incide con respecto a la superficie<sup>[1]</sup>. En la industria, se utiliza como estándar de medición el espectro de “masa de aire 1.5” (AM1.5, Figura 1.4), obtenido cuando se recibe la radiación solar en la superficie de la corteza terrestre a nivel del mar y en un ángulo de  $48.2^\circ$  con respecto al cénit<sup>1</sup>. La irradiancia convenida, para fines prácticos, del espectro AM1.5 es de  $1000 \text{ W/m}^2$  (su valor real es de  $827 \text{ W/m}^2$ )<sup>[1], [5]</sup>. Debe mencionarse que no se recibe la misma cantidad de energía en toda la superficie terrestre, debido al ángulo de inclinación del eje de rotación ( $\sim 23.26^\circ$ ),

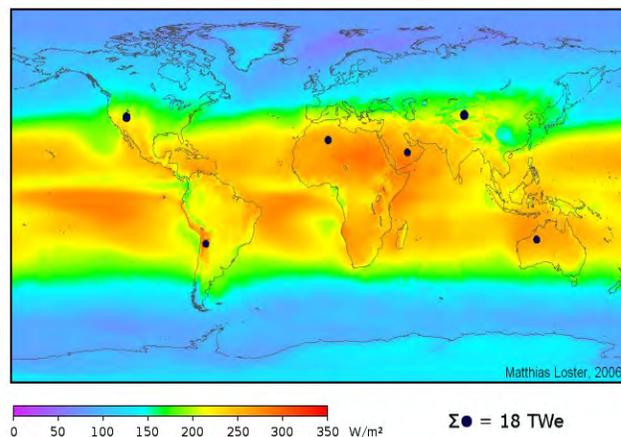


Figura 1.5: Irradiancia promedio anual ponderada día-noche en todo el mundo. Los puntos en negro señalan regiones donde se estima que de instalarse sistemas de celdas con eficiencia del 8%, se lograría satisfacer la demanda mundial de energía del año 2007<sup>[6]</sup>.

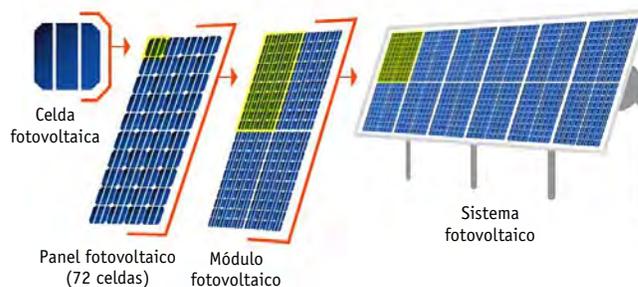
<sup>1</sup> Punto del hemisferio celeste situado sobre la vertical del observador.

lo que da lugar a regiones donde se concentra más la radiación solar, especialmente entre los trópicos, como se ilustra en el mapa de la **Figura 1.5**<sup>[6]</sup>.

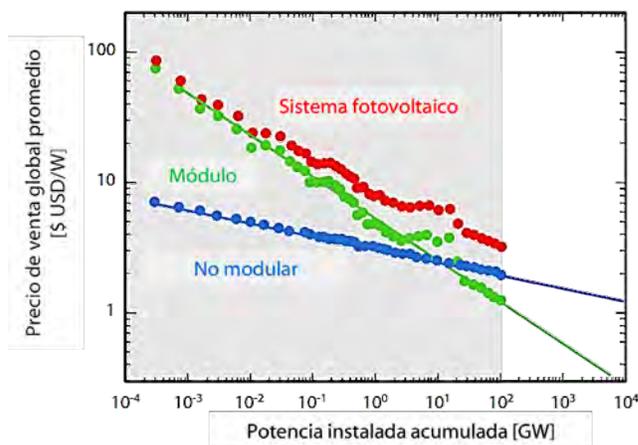
Los dispositivos que se encargan de aprovechar la radiación solar para generar electricidad constan de diferentes arreglos en serie-paralelo de celdas fotovoltaicas<sup>[7]</sup>. A nivel doméstico, se comercializan paneles que constan de un arreglo de 72 celdas, mientras que a nivel comercial se utilizan módulos fotovoltaicos. En gran escala, en diversas partes del mundo se han instalado sistemas fotovoltaicos donde se orientan de manera que se pueda recibir de forma concentrada y por mayor tiempo la luz solar (**Figura 1.6**<sup>[7]</sup>).

En todos los dispositivos fotovoltaicos existen componentes llamados modulares, que son los materiales activos que generan el efecto fotovoltaico, mientras que los no modulares son aquellos como el cableado, soportes, protecciones que le dan forma y permiten manipular el aparato, así como baterías de reserva y sistemas electrónicos de interconexión al suministro eléctrico local<sup>[1]</sup>. A medida que se investigan y desarrollan nuevos materiales, se *aprende* a hacer dispositivos menos costosos y más eficientes, lo que da como resultado la disminución del costo de producción de electricidad y por ende, el precio al consumidor final<sup>[1]</sup>. La tendencia de disminución de precio de producción se muestra en la **Figura 1.7**.

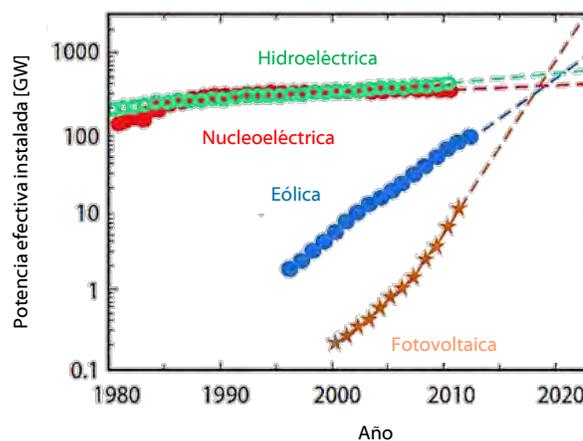
Comparada con otras fuentes de energía renovables, la fotovoltaica es la que más rápido ha aumentado su capacidad de producción en los últimos años. Se ha extrapolado que para el año 2020, la energía solar superará en producción efectiva a otras como la nucleoelectrica o hidroeléctrica (**Figura 1.8**). Los factores que han favorecido este crecimiento de producción de energía con sistemas fotovoltaicos son: (i) la facilidad y disponibilidad de luz solar en casi todo el mundo, (ii) no se precisa de instalaciones centralizadas (como nucleoelectricas o presas hidroeléctricas) ya que los fotovoltaicos se pueden instalar y alimentar de forma independiente en cada techo, (iii) el abaratamiento de los costos de producción de los dispositivos fotovoltaicos<sup>[1]</sup>.



**Figura 1.6:** Diferencias entre celda, panel, módulo y sistema fotovoltaico. Tomada de <sup>[7]</sup>.



**Figura 1.7:** Tendencia de los precios de sistemas fotovoltaicos y sus componentes con respecto a la potencia instalada acumulada<sup>[1]</sup>.



**Figura 1.8:** Potencia efectiva de producción eléctrica instalada en fuentes de energía renovable y su extrapolación al año 2020<sup>[1]</sup>.



# Antecedentes

El estado del arte en energía fotovoltaica

*“La curiosidad y el afán de resolver dilemas constituyen el sello distintivo de nuestra especie.”*

Carl Sagan (astrónomo, divulgador y escritor)

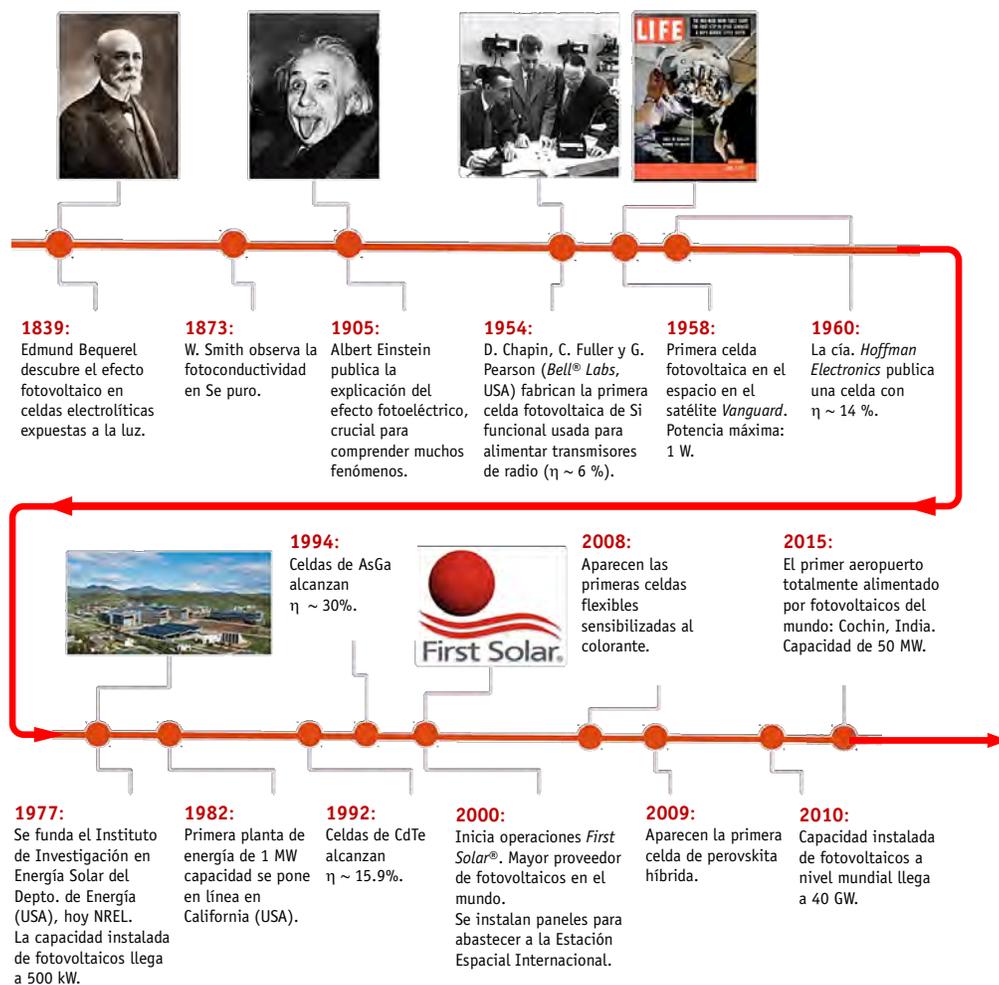
La fuente de energía fotovoltaica se perfila como una de las favoritas para ofrecer un desarrollo sustentable. En los últimos años se han logrado grandes avances en estos dispositivos, que permiten estar más cerca de la anhelada *independencia energética*.

En este capítulo se hace una revisión del *estado del arte* de los dispositivos fotovoltaicos, desde el descubrimiento del efecto fotovoltaico, a las celdas llamadas de tercera generación. También se expone el principio básico de funcionamiento de las celdas solares.



## 2.1 RESEÑA HISTÓRICA DEL DESARROLLO DE CELDAS FOTOVOLTAICAS

El **efecto fotovoltaico** consiste en generar una diferencia de potencial eléctrico y una corriente por medio de absorción de radiación electromagnética<sup>[1]</sup>. Dicho efecto es conocido desde hace casi dos siglos. El físico francés Edmund Becquerel a sus diecinueve años, en 1839, descubrió que al exponer a la luz una unión de dos metales distintos en una celda electrolítica se generaba una pequeña corriente eléctrica<sup>[8]</sup>. Desde ese momento, bautizó al efecto con el nombre que hasta la fecha conserva, compuesto del griego “*phos*” (luz) y de “*voltaico*”, en alusión al apellido del físico Alessandro Volta, descubridor de la diferencia de potencial eléctrico. En 1873, el ingeniero eléctrico Willoughby Smith encontró casi por accidente que semiconductores de alta resistencia óhmica (como el selenio) aumentaban su conductividad si se les exponía a luz solar intensa<sup>[8]</sup>. Lo que en su momento se consideró un obstáculo para la prueba de cables de telégrafo, sentó la base para la elección de materiales para dispositivos fotovoltaicos. Una década después del descubrimiento de Smith, se anunció la primera celda fotovoltaica, hecha por el inventor Charles Fritts<sup>[9]</sup>. Posteriormente, sucedió toda una serie de avances tecnológicos a un ritmo acelerado. Esto se resume en la **Figura 2.1**<sup>[8], [10]</sup>.



**Figura 2.1:** Línea de tiempo del desarrollo tecnológico de sistemas fotovoltaicos. Adaptada de <sup>[8], [10]</sup>.

La necesidad de encontrar materiales que permitan construir celdas de mayor eficiencia y disminuir el precio de las mismas, es en lo que ahora se mantienen enfocadas las investigaciones en energía fotovoltaica. Se han dividido las tecnologías de celdas fotovoltaicas en tres generaciones: (i) la primera de celdas *clásicas* a base de silicio, (ii) la segunda en celdas de películas delgadas de semiconductores inorgánicos y (iii) la tercera cuyas celdas utilizan nuevos materiales tanto orgánicos, inorgánicos e híbridos (orgánicos-inorgánicos) de alta eficiencia<sup>[11]</sup>.



## 2.2 CELDAS FOTOVOLTAICAS DE UNIÓN $p$ - $n$

Cuando un semiconductor tipo  $p$  (el que fue dopado con elementos de valencia menor) se encuentra en contacto con un semiconductor tipo  $n$  (dopado con elementos de valencia mayor), se dice que se tiene una unión  $p$ - $n$ . Justo en la unión de ésta, los portadores mayoritarios de ambos semiconductores se recombinan, dejando iones negativos en el semiconductor tipo- $p$  y positivos en el tipo- $n$ . En la región donde pasa esto se crea una diferencia de potencial, y con ello un campo eléctrico. Cuando se ilumina dicha unión, se genera el efecto fotovoltaico de unión  $p$ - $n$ <sup>[12], [13]</sup>.

### 2.2.1 Principio de funcionamiento

El funcionamiento de las celdas fotovoltaicas de unión  $p$ - $n$  consta de tres pasos esenciales<sup>[1]</sup>: (i) la generación de portadores de carga a partir de radiación electromagnética, (ii) la separación de los portadores de carga a través de la unión, y (iii) recolección los portadores de carga.

#### 2.2.1.1 Generación de portadores de carga

En un modelo simplificado de bandas para un semiconductor se tiene la **banda de valencia** (BV), con energía tope  $E_V$ , y la **banda de conducción** (BC), con energía mínima  $E_C$ . Estas bandas se encuentran separadas por una **banda prohibida**, donde no pueden estar los electrones, también llamada brecha prohibida, denotada por  $E_g$  (del inglés *energy gap*). La banda prohibida está dada entonces por:

$$E_g = E_C - E_V \quad [\text{Ec.: 2.1}]$$

La energía de la radiación electromagnética incidente es:

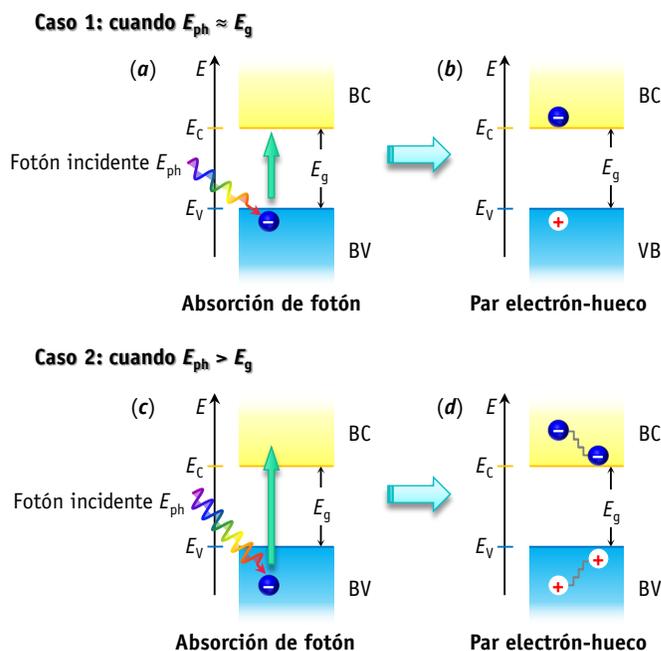
$$E_{\text{ph}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad [\text{Ec.: 2.2}]$$

Donde:

$E_{\text{ph}}$ , es la energía del fotón;  $c$ , velocidad de la luz en el vacío ( $2.99792458 \times 10^8$  m/s);  $h$ , constante de Planck ( $6.626070150 \times 10^{-34}$  J·s);  $\nu$ , frecuencia;  $\lambda$ , longitud de onda.

Si la energía de la radiación incidente es menor que aquella de la banda prohibida, es decir,  $E_{\text{ph}} < E_g$ , el electrón no absorbe energía. Cuando tales energías son iguales, un electrón ( $e^-$ ) en el borde de la BV se promueve a la BC, dejando así un **hueco** ( $h^+$ ) en la BV y un electrón ( $e^-$ ) en la BC, a esto se le denomina generación de **par electrón-hueco**<sup>[1], [13]</sup>, que se ilustra en **Figura 2.2a,b**.

En el caso donde la radiación incidente es de mayor energía ( $E_{\text{ph}} > E_g$ ), un electrón más interno de la BV es promovido a una región superior de la BC (**Figura 2.2c**) dejando el hueco en la BV, el exceso de energía de ambos portadores se disipará en forma de calor, este proceso se llama de **termalización**, y ocasiona que el electrón se acerque al borde de la BC y el hueco al borde de la BV<sup>[1], [13]</sup> (ver **Figura 2.2d**).

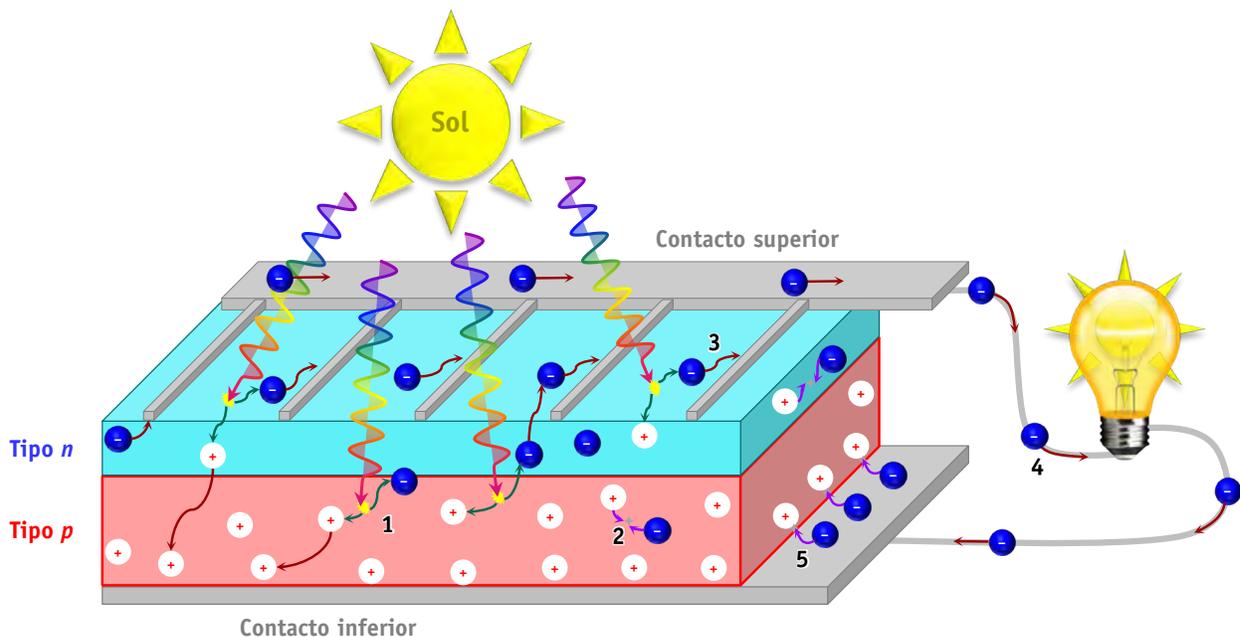


**Figura 2.2:** Generación de portadores de carga en un semiconductor en iluminación. Caso 1:  $E_{\text{ph}} = E_g$ . Caso 2:  $E_{\text{ph}} > E_g$ . En ambos casos la energía del fotón es usada por el electrón para pasar de la BV a la BC, solo que en el segundo el exceso de energía se pierde en el proceso de termalización<sup>[1]</sup>.



### 2.2.1.2 Separación de portadores y recolección

Una vez creado el par electrón-hueco (en notación de Kröger-Vink,  $e'/h^*$ ), también llamado **excitón**, es necesario mantenerlo separado para evitar su **recombinación**, lo que es posible gracias a la diferencia de potencial en la unión  $p$ - $n$ . Si en los extremos de dicha unión se colocan electrodos, los electrones separados se dirigirán al electrodo en el extremo del semiconductor tipo- $n$ . Después, pueden ser conducidos para alimentar un circuito eléctrico externo, y regresarán al electrodo en el otro extremo del semiconductor tipo- $p$ , donde se recombinarán con los huecos, transformando la energía eléctrica en química<sup>[1], [5], [13]</sup>. El proceso descrito se ilustra en la **Figura 2.3**.



**Figura 2.3:** Funcionamiento esquemático de una celda fotovoltaica de unión  $p$ - $n$ : (1) formación del par  $e'/h^*$ , (2) recombinación del par  $e'/h^*$ , (3) separación de portadores de carga, (4) flujo de electrones en el circuito externo, (5) recombinación del par  $e'/h^*$ .

El proceso convierte energía luminosa en energía química (debido a la formación del par  $e'/h^*$  y el trabajo asociado a su redistribución), y a su vez, en energía eléctrica<sup>[1]</sup>. La eficiencia de la conversión de energía luminosa a química tiene un límite termodinámico del 67 % para luz solar no concentrada y 86 % para luz solar totalmente concentrada<sup>[1]</sup>. La eficiencia depende principalmente de la cantidad de pares  $e'/h^*$  formados, recombinados y separados, así como las pérdidas debidas a la termalización cuando  $E_{ph} > E_g$ . Estos fenómenos en conjunto, hacen que la eficiencia real de una celda fotovoltaica sea menor que la predicha por el límite termodinámico<sup>[1], [5], [13]</sup>.

## 2.3 EL ESTADO DEL ARTE ACTUAL DE LOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Existen actualmente muchos tipos de celdas fotovoltaicas, la mayoría de ellas, basadas en semiconductores de silicio. Son las más utilizadas a nivel comercial, no obstante, su costo inicial aún resulta elevado y no son las de mayor eficiencia, lo que implica una mayor área de panel a medida que se demanda más potencia. A partir de la segunda generación de celdas fotovoltaicas, se ha visto un marcado aumento en las eficiencias, logrando así igualar e incluso superar a algunas de la primera generación. El inconveniente con algunas de estas celdas es la utilización de materiales escasos en la corteza terrestre, esto causa que el precio se incremente, llegando a ser también más costosas que las celdas de primera generación.

Con la llegada de la tercera generación de celdas fotovoltaicas, se dio inicio a la utilización de materiales orgánicos e híbridos (inorgánicos-orgánicos), lo que trajo consigo celdas con diseños y funcionamientos distintos a los ya conocidos,

mayores eficiencias y capacidad de mayor producción por unidad de área, así como una notable reducción de costos al prescindir de obleas de silicio grado electrónico e instalaciones de cuarto limpio para su fabricación. A estas celdas también se les llama de tecnología emergente, al ser de descubrimiento reciente posterior al año 2000 (a excepción de las celdas sensibilizadas al colorante, descubiertas en 1991<sup>[14]</sup>).

La **Figura 2.4**<sup>[15]</sup>, muestra el crecimiento de la eficiencia de las principales tecnologías fotovoltaicas. Cabe destacar, que si bien ya se ha llegado a valores equivalentes o superiores a la eficiencia de fuentes de combustibles fósiles, muchas de estas tecnologías aún no son escalables a nivel comercial, debido principalmente a su alto costo de fabricación, utilización de materiales escasos en la corteza terrestre o a que su eficiencia decae rápidamente debido a diversos factores.

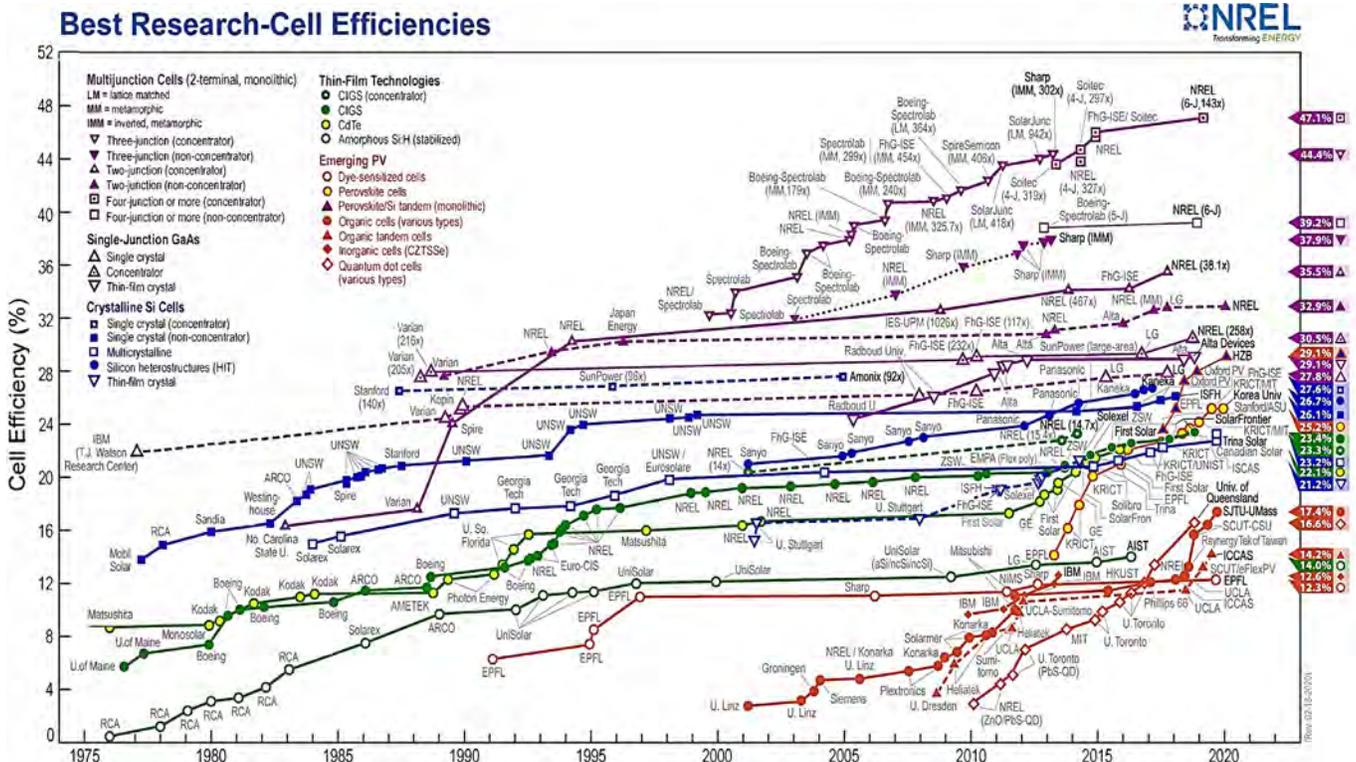


Figura 2.4: Gráfica de eficiencias máximas logradas en condiciones de laboratorio para distintas tecnologías de celdas solares<sup>[15]</sup>.

En las celdas fotovoltaicas orgánicas y de materiales híbridos no existe una unión  $p-n$ , en su lugar, se construyen mediante una arquitectura de múltiples capas diseñadas para atraer y conducir a los portadores de carga, los cuales se generan en una capa de material llamado *absorbedor* o material *activo*. A diferencia de las celdas de unión  $p-n$ , en las celdas de materiales orgánicos el efecto fotovoltaico ocurre debido a la excitación de los estados electrónicos moleculares, los cuales se confinan en espacios del orden de la vecindad de unas cuantas moléculas, es decir, el excitón no es un par  $e^-/h^+$ , donde los portadores se mueven libremente, sino un estado molecular excitado confinado el cual debe cruzar una barrera de donador-aceptor orgánicos<sup>[16]</sup>.

Las celdas **sensibilizadas al colorante** (DSC, del inglés *dye-sensitized cells*) son un caso especial de celdas orgánicas, donde la excitación en el absorbedor (usualmente un colorante o pigmento) crea un catión molecular, el cual sufre una reacción de oxidación-reducción con un electrolito en el cual se encuentra embebido dicho colorante. Es decir, se comportan más como una "pila" activada lumínicamente<sup>[14]</sup>, <sup>[16]</sup>. En esta tecnología se han logrado obtener celdas traslúcidas e incluso algunas fabricadas en sustratos flexibles, que han permitido el diseño de *ropa fotovoltaica*<sup>[17]</sup>, <sup>[18]</sup>. Sin embargo, las eficiencias de este tipo de celdas no rebasan el 14 % a nivel laboratorio (8 % a nivel comercial), además de que requieren procesos de encapsulación para evitar la degradación del agregado colorante-electrolito.



## 2.4 CELDAS DE PEROVSKITA HÍBRIDA

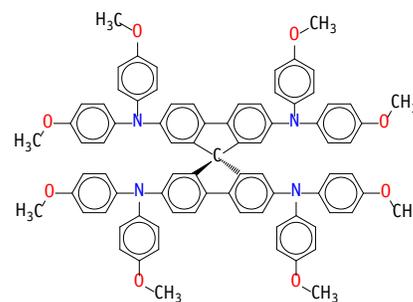
Las celdas de **perovskita híbrida** han logrado en el transcurso de pocos años posicionarse como un candidato fuerte para suplir a las celdas actuales de silicio, que son las que dominan el mercado a gran escala. La primera de estas celdas fue reportada por A. Kojima y colaboradores en el año 2009, en ese entonces el prototipo tenía una eficiencia del 3.81 %<sup>[19]</sup>. En el transcurso de una década, estas celdas han logrado incrementar su eficiencia por encima del 22 %<sup>[20]–[24]</sup>. Reciben el nombre de perovskita híbrida ya que se utilizan materiales con estructura cristalina tipo perovskita, donde un sitio en dicha estructura está ocupado por un catión molecular orgánico y el resto de los sitios los ocupan iones inorgánicos.

### 2.4.1 Descripción general

Si bien en su arquitectura y fabricación está basada en las celdas sensibilizadas al colorante, estas celdas de perovskita híbrida han mostrado parámetros más parecidos a los observados en celdas de silicio o unión *p-n* inorgánicas, tales como los valores de eficiencia ( $\eta$ ), densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), factor de llenado ( $FF$ ), energía de unión del excitón (asociada a la formación del par  $e'/h^*$ ,  $E_b$ )<sup>[25]</sup>.

La construcción de estas celdas consta del siguiente arreglo de capas, ilustradas en **Figura 2.6a**<sup>[25]</sup>:

- **Vidrio:** sustrato que permite a la luz solar llegar al material activo.
- **Conductor transparente:** funciona como electrodo y al mismo tiempo deja pasar la luz. Generalmente es de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO), aunque se usa también  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO).
- **Capa conductora de electrones** (ETL, por las siglas en inglés de *Electron Transmission Layer*): tiene el potencial adecuado para facilitar la conducción de los electrones en la banda de conducción. Usualmente se constituye de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- **Perovskita:** es el material donde la radiación incide y forma los pares  $e'/h^*$ , es decir, es el material activo o absorbedor responsable de la generación del efecto fotovoltaico. Usualmente es de yoduro de metilamonio y plomo (II), cuya fórmula es  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .
- **Capa conductora de huecos** (HTL, del inglés *Hole Transmission Layer*), es la responsable de facilitar la conducción de los huecos en la banda de valencia. El material más exitoso hasta hora para este fin, es el compuesto 2,2',7,7'-tetrakis[*N,N*-di(4-metoxifenil)amino]-9,9'-spirobifluoreno, de fórmula molecular  $\text{C}_{81}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_8$ , abreviado como *spiro-OMeTAD*, su estructura se ilustra en la **Figura 2.5**.
- **Contraelectrodo:** usualmente hecho de oro, aunque puede utilizarse cualquier otro conductor.



**Figura 2.5:** Estructura del *spiro-OMeTAD*.

### 2.4.2 Efecto fotovoltaico de bulto y funcionamiento

Aún no se llega a un consenso sobre la explicación del funcionamiento de estas celdas, la teoría más aceptada es aquella que lo describe de forma análoga la formación de pares  $e'/h^*$  en celdas de semiconductores inorgánicos, a pesar de no contar con una unión *p-n* como tal<sup>[25], [26]</sup>. El comportamiento fotovoltaico en la ausencia de una unión *p-n* en algunos materiales se le conoce como **efecto fotovoltaico de bulto** (BPVE, del inglés *Bulk Photovoltaic Effect*). Dicho efecto ocurre cuando incide iluminación uniforme en materiales cristalinos no centrosimétricos, tales como los ferroeléctricos, es decir, aquellos donde se presenta una polarización espontánea conmutable mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. La no centrosimetría del arreglo cristalino ocasiona que la suma de las fuerzas de atracción entre cargas sea distinta de cero, esto genera un dipolo permanente en la estructura, la que a su vez, en forma colectiva con los dipolos del material, genera



un campo eléctrico interno. En el espacio donde se distribuye un material ferroeléctrico, existen diferentes regiones donde los dipolos se alinean en una dirección específica, llamados dominios, y los límites entre éstos, donde no hay un dipolo neto se les llama fronteras o paredes de dominio. Así, de esta manera, la polarización espontánea genera un campo eléctrico (equivalente al potencial de unión  $p-n$ ) que es el que permite la separación de los excitones generados por la iluminación, y facilitando su movilidad a través del material activo.

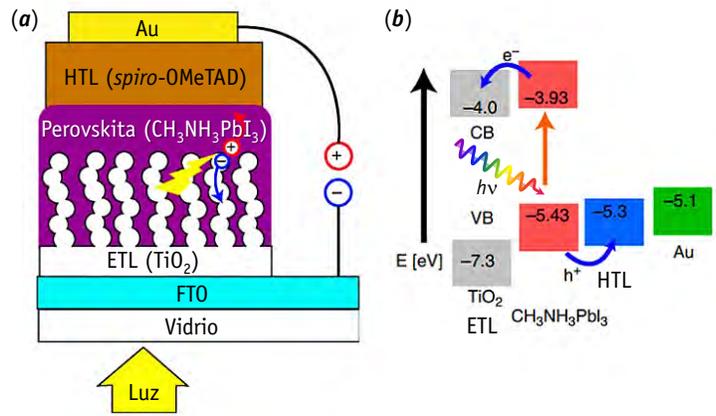
El  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  tiene una estructura perovskita no centrosimétrica a temperatura ambiente, con carácter ferroeléctrico y presenta efecto fotovoltaico de bulto. A diferencia de la mayoría de ferroeléctricos inorgánicos, el  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  y otras perovskitas híbridas similares tienen valores de brecha prohibida ( $E_g$ ) semejantes a los de la energía promedio del espectro solar, por lo que son aptas para aplicaciones en celdas solares.

El funcionamiento, ilustrado en la **Figura 2.6b**<sup>[25]</sup>, es como sigue: la energía del fotón incidente sobre la perovskita híbrida es usada por un electrón de la banda de valencia para pasar a la de conducción, dejando a su vez un hueco en la banda de valencia. El electrón en la banda de conducción de la perovskita pasa a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  (ya que ésta última se encuentra ligeramente por debajo en energía), y de ahí nuevamente pasa a la banda de conducción del FTO, y de ahí es conducido al circuito externo. De manera similar, los huecos pasan de la banda de valencia de la perovskita, a la banda de valencia de la capa conductora de huecos.

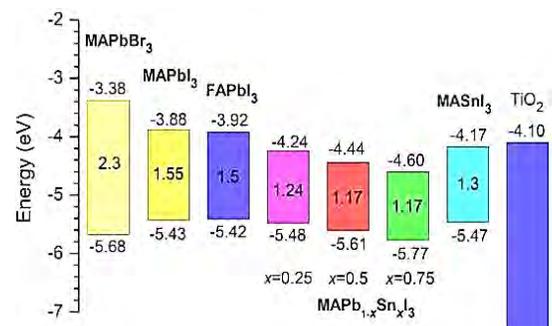
### 2.4.3 Modulación de la brecha prohibida y mejoras en la eficiencia

Una característica muy conveniente encontrada en estas celdas, es la facilidad de modulación de la brecha prohibida ( $E_g$ ) mediante el dopaje en solución sólida sustitucional en los sitios de la perovskita (**Figura 2.7**<sup>[26]</sup>). Esto permite mejorar el aprovechamiento del espectro solar.

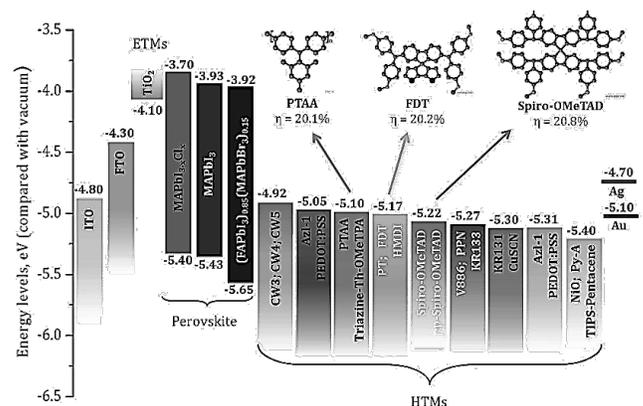
Otras mejoras en la eficiencia de estas celdas se han logrado al cambiar la capa conductora de huecos, que en las primeras celdas solían ser sales inorgánicas simples, como  $\text{CuSCN}$ , por polímeros y moléculas orgánicas con anillos aromáticos e inclusive nanotubos de carbono<sup>[27]</sup>. Se ha encontrado además que el papel de la HTL es el aprovechamiento de los tiempos de colección de huecos que minimizan las pérdidas por efectos de termalización al formar  $h^\bullet$  de niveles más bajos, para darles tiempo suficiente de ser atraídos a la HTL<sup>[27]</sup>. Los niveles de bandas de diversos materiales utilizados en la HTL se muestran en la **Figura 2.8**<sup>[27]</sup>.



**Figura 2.6:** (a) Esquema de la arquitectura de construcción por capas de las celdas de perovskita híbrida y, (b) bandas de energía asociadas<sup>[25]</sup>.



**Figura 2.7:** Modulación de  $E_g$  mediante la sustitución de iones en la estructura de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . MA: metilamonio, FA: formamidinio. Tomada de <sup>[26]</sup>.



**Figura 2.8:** Niveles de bandas de diversos materiales en la capa conductora de huecos. Tomado de <sup>[27]</sup>.



### 2.4.4 Ventajas y desafíos

Estas celdas llevan consigo otras promesas, además de mayor eficiencia ( $\eta \sim 20\%$ ) y menor costo; aunque también tienen desafíos aún no resueltos, los cuales se detallan en la **Tabla 2.1**.

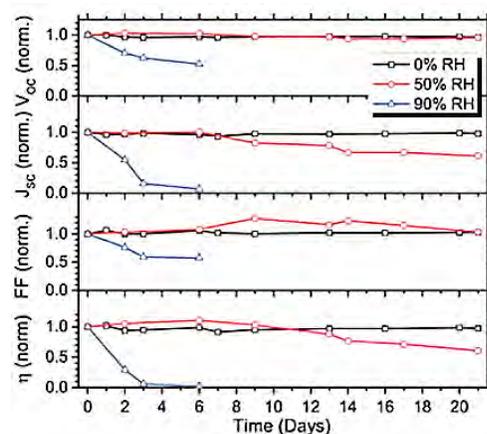
**Tabla 2.1:** Ventajas y desventajas de la tecnología de celdas de perovskita híbrida<sup>[20]-[24]</sup>.

Ventajas y promesas	Desventajas y desafíos
<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Fabricación de capas sencilla.</li> <li>❖ Estéticamente amigables.</li> <li>❖ No requiere alto vacío (depende de los componentes en específico).</li> <li>❖ Permite obtener celdas traslúcidas.</li> <li>❖ Permite obtener celdas flexibles.</li> <li>❖ Alta disponibilidad de componentes.</li> <li>❖ Más baratas que las celdas de silicio.</li> <li>❖ Para la mayoría de materiales utilizados, la disponibilidad de elementos precursores es casi ilimitada: C, H, O, N, S.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Dificultad para sintetizar en grandes cantidades los absorbedores o sus precursores.</li> <li>❖ Rápida degradación de la perovskita híbrida.</li> <li>❖ Algunos materiales y solventes pueden resultar muy tóxicos (o su síntesis implica la obtención de residuos tóxicos).</li> <li>❖ La encapsulación (para evitar la degradación) es aún costosa.</li> <li>❖ Intervalo de temperatura de funcionamiento reducido.</li> </ul>

El problema más serio es el de la durabilidad, ya que la perovskita se degrada rápidamente en condiciones normales de operación puesto que la humedad y el aire descomponen al  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  en  $\text{PbI}_2$ . A medida que la fase  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  desaparece, la eficiencia baja. Este proceso ocurre en el transcurso de algunos días luego de preparar la capa de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , y se acelera conforme se incrementa la humedad relativa del ambiente (ver **Figura 2.9**<sup>[28]</sup>), lo que ha imposibilitado hasta ahora la fabricación de estas celdas a nivel comercial<sup>[20]-[24]</sup>.

### 2.5 JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO

En el mundo actual es necesario contar con celdas fotovoltaicas que satisfagan la creciente demanda de consumo de energía eléctrica de forma renovable, accesible y económica. Una de las tecnologías más prometedora para tal fin, es la de celdas fotovoltaicas de perovskita híbrida. Estos sistemas ya han alcanzado y sobrepasado la eficiencia de las celdas de mayor uso en la actualidad; empero, se degradan con facilidad al exponerlas al aire y la humedad. Sin embargo, la influencia de las variables de depósito en la degradación de la perovskita aún no está bien comprendida, por lo que surge la necesidad de realizar mayores estudios, en particular de las condiciones de depósito, que permitan disminuir la degradación de ellas, objetivo principal de este trabajo.



**Figura 2.9:** Variación de los parámetros fotovoltaicos en celdas de perovskita híbrida  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  en función del tiempo y la humedad relativa del ambiente<sup>[28]</sup>.



## Marco teórico

Perovskita híbrida, depósito por centrifugado

*“El milagro de la adecuación del lenguaje de las matemáticas para la formulación de las leyes de la física es un regalo maravilloso que no entendemos, ni merecemos.”*

Eugene P. Wigner (Físico, Premio Nobel de Física 1963)

En este capítulo se resumen los conceptos básicos sobre la estructura cristalina y descripción de las perovskitas híbridas, los aspectos teóricos de la técnica de preparación de películas delgadas mediante el depósito por centrifugado, y el principio de funcionamiento de las técnicas de caracterización usadas.



### 3.1 ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA

Un **material cristalino** se caracteriza por tener un arreglo periódico<sup>[12], [29]</sup>. En ellos se puede definir una unidad mínima de repetición, llamada **celda unitaria**, que trasladada en el espacio genera todo el cristal. Para su descripción se define la estructura cristalina, conformada por dos elementos: una *red* infinita de puntos en el espacio con ambientes idénticos; y un *motivo*, el que consiste en un grupo de átomos que se repiten en cada punto de la red. En función de los valores de los parámetros de red (las dimensiones del paralelepípedo que delimita la celda unitaria) se tienen siete **sistemas cristalinos**. Dicha descripción deriva en la construcción de 230 **grupos espaciales**, donde quedan contenidas todas las operaciones de simetría espacial que puede tener un cristal<sup>[12]</sup>.

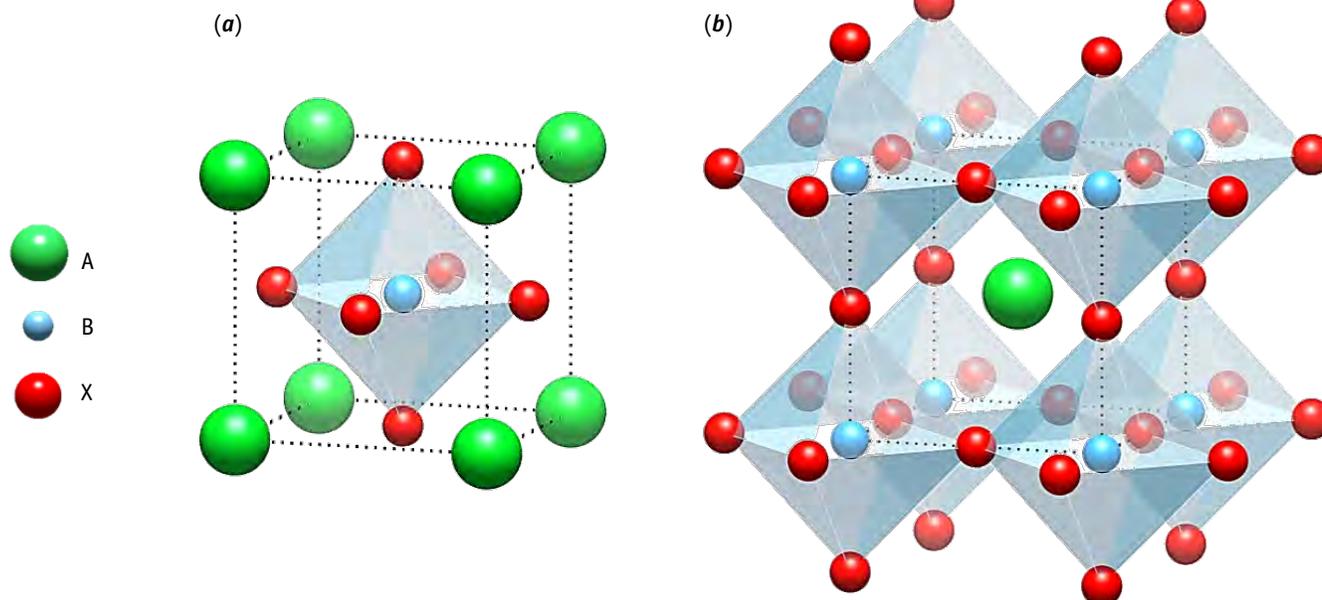
Las propiedades de los cristales están directamente relacionadas con su estructura cristalina<sup>[30]</sup>. De estas propiedades dependen las aplicaciones, así que las aplicaciones, las propiedades y la estructura cristalina están relacionadas como lo ilustra la **Figura 3.1**.



**Figura 3.1:** Relación de interdependencia en el desarrollo de materiales.

Una estructura de particular interés es la de **perovskita**. Fue descubierta por el geólogo alemán Gustav Rose en 1839, nombrada así en honor del mineralogista ruso Lev Aleksevich von Perovski<sup>[12]</sup>. La celda unitaria es cúbica primitiva (con puntos de red únicamente en los vértices del cubo) de cationes A en las esquinas del cubo, en el centro del mismo está un catión B, el cual se encuentra rodeado de seis átomos de X que se sitúan en las caras del cubo, formando el octaedro  $\text{BX}_6$  (**Figura 3.2a**). Otra forma de describir la perovskita, es como un arreglo de octaedros de  $\text{BX}_6$  rodeando al catión A de la forma  $\text{AX}_{12}$ , la red primitiva la forman aquí los cationes B (**Figura 3.2b**). Ambas descripciones de la celda unitaria son equivalentes<sup>[12]</sup>.

La estequiometría característica de esta estructura es  $\text{ABX}_3$ , donde A y B son cationes usualmente metálicos (también A puede ser un catión molecular), X es un anión no metálico (generalmente un calcogenuro o un haluro). El catión A suele ser uno de tamaño relativamente grande y poco cargado, debido a su tamaño, ocupa un sitio dodecaédrico de la forma  $\text{AX}_{12}$ . El catión B es un catión más cargado y de menor tamaño.



**Figura 3.2:** Estructura tipo perovskita: (a) celda unitaria, (b) representación en octaedros. Imágenes generadas con el programa VESTA 3.



La perovskita es cúbica; no obstante, si la estructura cambia debido a distorsiones pequeñas, se dice que se tiene una estructura *tipo perovskita*. Tales distorsiones pueden ser por ejemplo, rotaciones de los octaedros o desplazamiento del catión B del centro del cubo, ello debido a efectos de covalencia, electrostáticos o vibracionales, lo que se esquematiza en la **Figura 3.3**. Como resultado, la estructura disminuye su simetría y el sistema cristalino puede cambiar. Tomando en cuenta solo el radio de los iones involucrados, se puede determinar el sistema cristalino que se formará, usando el **factor de tolerancia de Goldschmidt,  $t$**  [12], [31]:

$$t = \frac{\sqrt{2}}{2} \left( \frac{r_A + r_X}{r_B + r_X} \right) \quad [\text{Ec.: 3.1}]$$

Donde:

$r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_X$ : radios iónicos efectivos de A, B y X, respectivamente.

La **Tabla 3.1** muestra los sistemas cristalinos formados dependiendo del valor de  $t$ .

**Tabla 3.1:** Factor de tolerancia de Goldschmidt y sistemas cristalinos que puede adquirir la estructura tipo perovskita. Adaptado de [31].

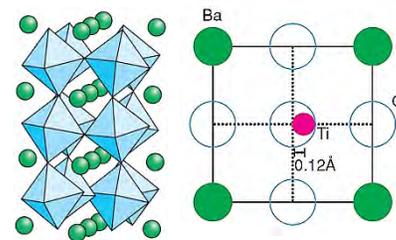
Factor de tolerancia, $t$	Efecto	Estructura
$> 1.0$	Catión A muy grande para el sitio dodecaédrico	Hexagonal o Tetragonal
$0.9 \sim 1.0$	Relación cercana a la ideal	Cúbica o Tetragonal
$0.7 \sim 0.9$	Catión A pequeño para el sitio dodecaédrico	Ortorrónica o Romboédrica
$< 0.7$	Cationes A y B son de radios semejantes	Estructura compacta o tipo Ilmenita

Conforme la temperatura aumenta, lo hace también la entropía del cristal, por lo que aumentan las vibraciones de los átomos y el espacio que éstos ocupan en el material, fuera de sus posiciones de equilibrio, es decir, cambia el radio iónico efectivo. La clasificación de la **Tabla 3.1** cambia entonces dependiendo de la temperatura, con lo que se puede favorecer la formación de una estructura en particular y se dice entonces que la temperatura induce una transición de fase. Por lo regular, conforme aumenta la temperatura, la estructura se hace más simétrica, debido al aumento del radio iónico (asociado a un aumento en el movimiento vibracional) [12], [29], [32], [33].

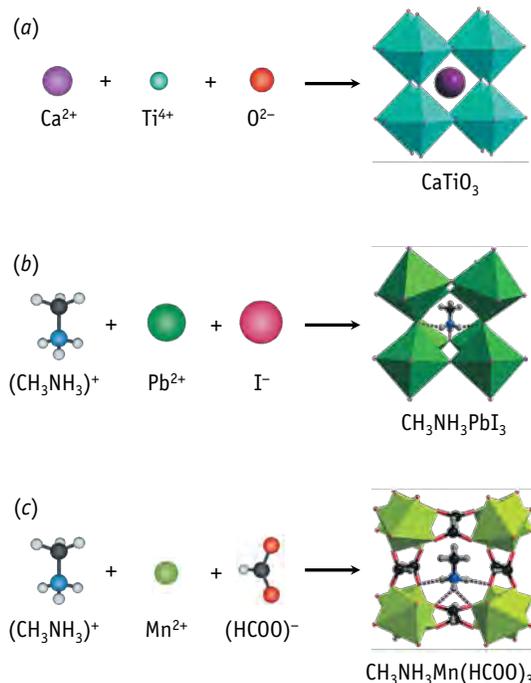
### 3.1.1 Descripción de las perovskitas híbridas

El término de perovskitas se ha generalizado para incluir a las ya descritas, designadas ahora como *clásicas*, y aquellas con la misma estructura cristalina pero con iones moleculares, llamadas **perovskitas híbridas** ya que tienen iones tanto orgánicos como inorgánicos en los sitios A y/o X [34], [35], casos que se ilustran en la **Figura 3.4**. La aparición de iones moleculares en el sitio B es infrecuente, ya que es el que forma los octaedros en torno suyo por medio de una interacción fuerte que involucra una interacción predominantemente electrostática (llamada de Madelung), la cual no suele darse de forma efectiva si se coloca un ión molecular [34]. En el caso de las perovskitas híbridas de haluros, el gran tamaño de algunos de estos aniones permite un grado de distorsión o rotación mayor que en perovskitas clásicas de óxidos [35].

En perovskitas de haluros que pueden tener una simetría *pseudocúbica* (tetragonal u ortorrónica), se ha encontrado que el factor de Goldschmidt está comprendido entre  $0.8 \leq t \leq 1.0$ , por lo que



**Figura 3.3:** Inclinación de los octaedros en la estructura tipo perovskita y desplazamiento del Ti<sup>4+</sup> en BaTiO<sub>3</sub> [12].



**Figura 3.4:** Tipos de perovskitas: (a) clásica de CaTiO<sub>3</sub>, (b) híbrida con catión molecular en sitio A de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, (c) híbrida con catión molecular en sitio A y anión molecular en sitio X de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Mn(HCOO)<sub>3</sub>. Adaptada de [35].



el intervalo de radios del catión en el sitio A está entre 1.60 Å y 2.50 Å<sup>[36]</sup>. Para el catión metilamonio,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  se ha estimado un radio de 1.80 Å<sup>[37]</sup>, lo cual lo hace un buen candidato para el sitio A en perovskitas híbridas de yoduros. Debido a que tanto en el sitio A como el X se puede dar una interacción de covalencia (como lo indican las líneas punteadas en la **Figura 3.4b,c**), el factor de tolerancia de Goldschmidt que normalmente se utiliza en perovskitas clásicas puede adaptarse a los parámetros determinables en perovskitas híbridas de la siguiente manera<sup>[38]</sup>:

$$t = \frac{\sqrt{2}}{2} \left( \frac{r_A + r_X}{r_B + \frac{1}{2}h_X} \right) \quad [\text{Ec.: 3.2}]$$

Donde:

$h_X$ : longitud de interacción efectiva del sitio X (distancia en la parte más ancha del catión).

Cabe recalcar que el factor de tolerancia por sí mismo no es capaz de predecir la formación de la estructura de perovskita, para ello se ha definido otro factor, que relaciona los radios de los átomos B y X, involucrados directamente en la geometría de los octaedros. Éste se le conoce como **factor octaédrico**,  $\mu$ :

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad [\text{Ec.: 3.3}]$$

En perovskitas clásicas, el analizar de forma conjunta  $t$  y  $\mu$  da como resultado diagramas donde es posible predecir con gran precisión la formación de dichas estructuras, así como sus simetrías y hasta parámetros de red<sup>[39]</sup>. En las perovskitas híbridas donde el sitio X está formado por un anión monoatómico, las inclinaciones octaédricas predichas son muy similares a las observadas en sus equivalentes de perovskita clásica; evidentemente la predicción se complica al poner en el sitio X un anión molecular<sup>[35]</sup>. Como en perovskitas híbridas los aniones de sitio X suelen ser mucho más grandes que en perovskitas clásicas de óxidos, da como resultado más espacio adicional para que el octaedro se distorsione, inclusive puede ocurrir que octaedros adyacentes se distorsionen en una misma dirección, lo que permite nuevas posibilidades de inclinación que no son observadas en perovskitas clásicas<sup>[35]</sup>.

Por otra parte, el tener un catión molecular en el sitio A añade dinámicas de rotación, vibración y desplazamiento que deben tenerse en cuenta para describir las perovskitas híbridas. En principio, los desplazamientos son del mismo tipo a los que se observan en perovskitas clásicas (suponiendo que el catión molecular es un solo cuerpo esférico). La dinámica del movimiento del sitio A molecular (que también ocurre ocasionalmente en el sitio X) se define como *desorden*, y el cambio de un estado desordenado a un estado ordenado puede inducir cambios de simetría. El desorden del sitio A cambia de forma dinámica, con ello las fuerzas de enlace y dispersión de hidrógeno, que a su vez pueden influir en las variaciones de simetría a observar<sup>[35]</sup>.

Todos estos fenómenos (distorsión octaédrica, desplazamientos y desorden molecular) actuando de forma sinérgica dan como resultado transiciones de fase cuyas descripciones son más complicadas en perovskitas híbridas que en sus contrapartes clásicas. Como fenómeno adicional, la existencia de una polarización localizada en la parte molecular del sitio A puede inducir la formación de interacciones dirigidas, como puentes de hidrógeno, que pueden dar comportamientos eléctricos ordenados a largo alcance en una dirección o en bulto (en todo el espacio del cristal)<sup>[35]</sup>.

### 3.1.2 Relaciones estructura-propiedades en perovskitas híbridas

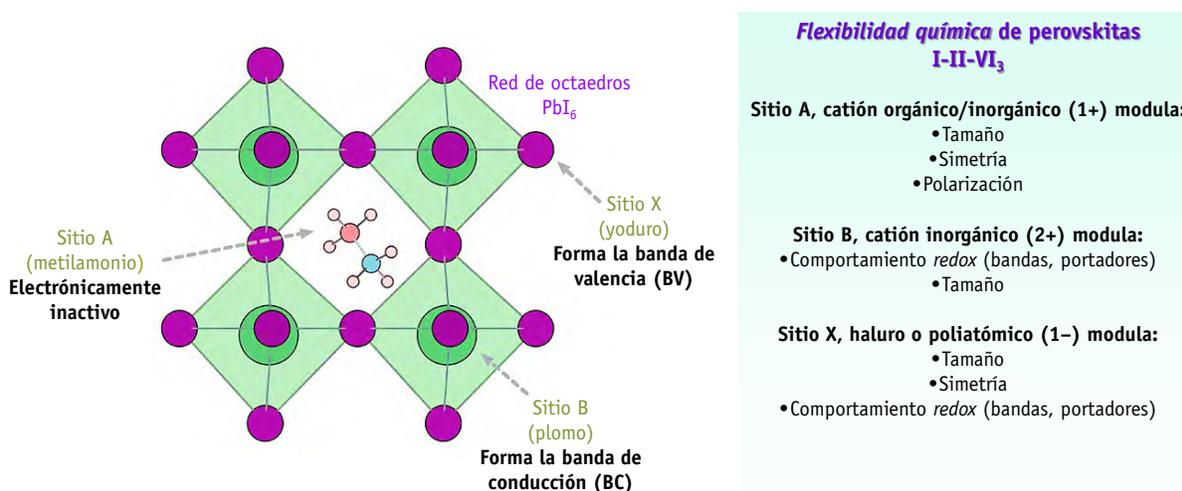
La distribución de los iones es de la forma I-II-VII<sub>3</sub>, donde respectivamente se señalan las valencias de los sitios A, B, X, y la suma de sus cargas iónicas formales ( $q$ ) está dada por  $q_A + q_B + 3q_X = 0$ , donde la suma de las cargas de los cationes debe ser  $q_A + q_B = 3$ , ya que  $q_X = -1$  (por ser un haluro). Con este arreglo de cargas, se tiene un bajo potencial electrostático de Madelung<sup>[40]</sup>, lo que indica una baja estabilidad de la estructura en perovskitas híbridas<sup>[34]</sup>. Tal potencial es además una



medida indirecta de la energía de ionización en estado sólido, ya que está relacionado con la facilidad con la que se puede remover un electrón de la estructura<sup>[34]</sup>, por lo que se espera que las energías de ionización en perovskitas híbridas sean menores que en perovskitas clásicas<sup>[40]</sup>.

La configuración electrónica de los iones B y X se relaciona de forma directa con las propiedades electrónicas de las perovskitas. Se tiene una subestructura de octaedros metal-haluro,  $[\text{BX}_6]$  que se están en torno al sitio A (el cual se ha considerado como *electrónicamente inactivo* en estos compuestos<sup>[40]</sup>). En el caso de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , la relación entre el Pb y I es primordialmente heteropolar, con un alto grado de ionicidad, esto quiere decir que al describir la interacción electrostática, ambos sitios se comportan de manera muy semejante a dos cargas iónicas formales de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{I}^-$ <sup>[40]</sup>. En ese estado iónico el plomo tiene una configuración electrónica formal  $\text{Pb}^{2+} = [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^0$ , mientras que el yoduro  $\text{I}^- = [\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6$ . Al constituir la perovskita, los orbitales Pb  $6p$  vacíos sirven para crear la banda de conducción (BC), y los orbitales I  $5p$  llenos forman la banda de valencia (BV)<sup>[41], [42]</sup>. Se ha encontrado que el par inerte Pb  $6s$  es estéricamente inactivo, sin embargo, se encuentra hibridado en la banda de valencia con los orbitales I  $5p$ , lo cual resulta en estados de antienlace en el borde superior de la banda de valencia<sup>[42]</sup>. La fuerte hibridación (como superposición orbital) existente a lo largo del entorno octaédrico da como resultado masas efectivas *livianas* tanto para electrones ( $\sim 0.15m_e$ ) como para huecos ( $\sim 0.12m_e$ )<sup>[40]</sup>. Estas masas pequeñas de portadores favorecen el transporte de los mismos dando lugar a una alta movilidad en las bandas, crucial en materiales para aplicaciones fotovoltaicas<sup>[1], [40], [43]</sup>. Los altos números atómicos del Pb y I sugieren que los efectos relativistas son importantes para una determinación precisa de la estructura electrónica<sup>[42]</sup>. Por tanto, se dice que la naturaleza del catión en el sitio B incide en la actividad electrónica de la BC y la hibridación que permite una alta movilidad de los portadores, mientras que el anión en el sitio X influye en la BV, así como en la simetría de la celda. Lo anterior permite entonces modular las características electrónicas de la perovskita, mediante la sustitución de iones en los sitios A, B y X, según se requiera, a esta capacidad de modulación de propiedades se le llama *flexibilidad química*: si se desea modificar alguna característica en la perovskita, bastará con dopar el sitio adecuado. Esta flexibilidad química se resume en la **Figura 3.5**.

Por su parte, el catión metilamonio  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  posee una estructura electrónica de capa cerrada de 18 electrones, por lo que no representa influencia real en las estructuras de bandas energéticas en el material<sup>[40], [42]</sup>. Tiene un momento dipolar eléctrico de 2.29 D<sup>[40]</sup>, el cual es mayor comparado con el agua (de 1.85 D<sup>[44]</sup>), típica molécula polar. Cuando se encuentra en la perovskita híbrida, el catión queda encerrado en el sitio A, estando apartados entre ellos cada 6 Å aproximadamente. Esto hace que la energía interacción intermolecular dipolo-dipolo sea de 0.025 eV, la cual es muy semejante con la energía térmica a temperatura ambiente ( $k_B T = 0.026$  eV cuando  $T = 298$  K,  $k_B$  es la constante de Boltzmann), y se ha calculado que



**Figura 3.5:** Esquema de la *flexibilidad química* en perovskitas híbridas I-II-VI<sub>3</sub>. Adaptado de <sup>[40]</sup>.



pueda exhibir un comportamiento ferroeléctrico complejo, debido a las múltiples orientaciones de dipolos moleculares entre estos cationes<sup>[40]</sup>. Por ejemplo, se ha encontrado que pueden existir regiones con alto y bajo potencial electrostático, que en una película monocristalina asemejarían a un potencial de heterounión en bulto en fotovoltaicos puramente orgánicos<sup>[40]</sup>. Si bien el sitio A no contribuye directamente a la estructura electrónica de bandas, tiene influencia indirecta sobre la simetría del cristal mediante efecto estérico (**Figura 3.5**), por tanto, también puede ser un modulador de la brecha de energía de la siguiente forma<sup>[40]</sup>:

$$\alpha_v = \left( \frac{\partial E_g}{\partial \ln V_{\text{celda}}} \right) \quad [\text{Ec.: 3.4}]$$

Donde:

$\alpha_v$ , es el potencial de deformación de brecha energética;

$V_{\text{celda}}$ , el volumen de la celda unitaria.

Además, existe la interacción entre el catión molecular y la red inorgánica de octaedros PbI<sub>6</sub>. Esta depende principalmente de la orientación del dipolo molecular de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> que, dada la alta polarizabilidad del I<sup>-</sup>, induce la formación de una interacción dipolo-dipolo adicional, llamada *dipolar-red* o fuerza de Debye<sup>[45]</sup>. Esta interacción también puede inducir una distorsión en los octaedros, relacionada a la orientación de los dipolos moleculares<sup>[46]</sup>. En conjunto, las masas livianas de portadores y el fuerte apantallamiento dieléctrico debido la vibración en el sitio A (así como a las interacciones intermoleculares en estos sitios), favorecen la generación y movilidad de excitones cuando el material se expone a la iluminación<sup>[45]</sup>.

### 3.2 EL SISTEMA CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>

El yoduro de metilamonio y plomo (II), CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, es un sistema que comenzó a estudiarse por sus propiedades fotovoltaicas, el primer artículo publicado de una celda solar con este material data del año 2009<sup>[47]</sup>. No obstante, los primeros estudios sobre la existencia de este compuesto datan desde el año 1987, cuando se analizó el efecto de la inclusión de un catión molecular en la modificación de propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas.

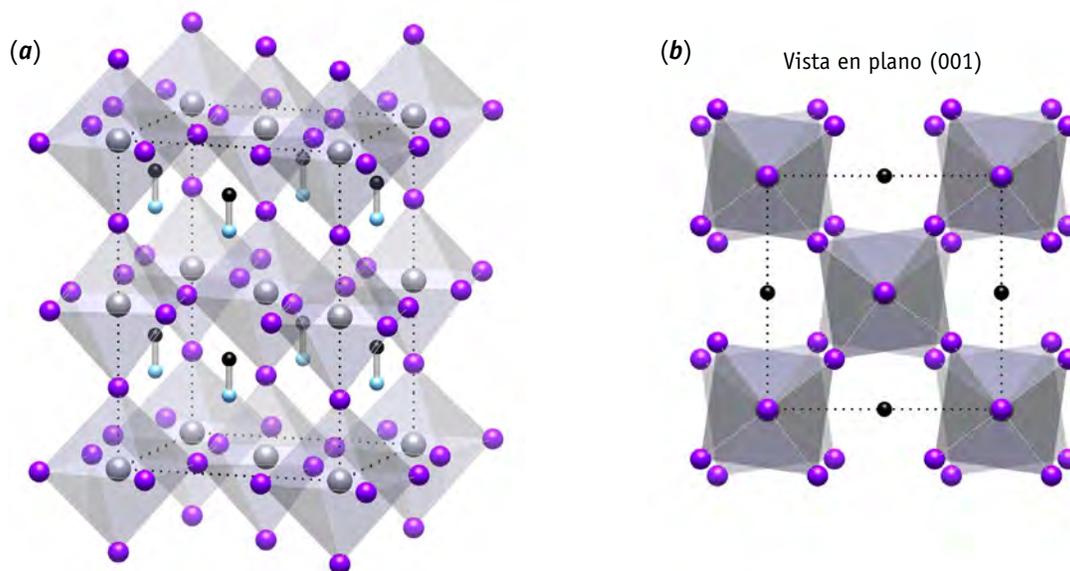
En el CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> se han identificado tres simetrías pseudocúbicas de la perovskita híbrida dependiendo de la temperatura:  $\gamma$ -ortorrómbica,  $\beta$ -tetragonal y  $\alpha$ -cúbica, descritas en la **Tabla 3.2**<sup>[48]</sup>.

**Tabla 3.2:** Transiciones de fase en CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub><sup>[48]</sup>.

Fase	Temperaturas
$\gamma$ -Ortorrómbico	$T < -113 \text{ } ^\circ\text{C}$
$\beta$ -Tetragonal	$-112 \text{ } ^\circ\text{C} < T < 53 \text{ } ^\circ\text{C}$
$\alpha$ -Cúbico	$T > 53 \text{ } ^\circ\text{C}$

La fase de interés es la de simetría tetragonal, ya que es la existente a temperatura ambiente. De acuerdo con la *Crystallographic Open Database* (COD) entrada 96-433-5639, CIF no. 4335638<sup>[49]</sup>, el CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> tiene un grupo espacial (SG) *I4cm* (número 108). Los datos cristalográficos se resumen la **Tabla 3.3**. La celda tetragonal mostrada en la **Figura 3.6a** está conformada por 4 unidades fórmula ( $z = 4$ ). Resalta que en la estructura, la distorsión se da por el giro relativo de 16.4° de los octaedros PbI<sub>6</sub> de los vértices con respecto a la capa intermedia; lo que se aprecia mejor en la vista en plano (001) de la **Figura 3.6b**. Los cationes de metilamonio, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, se encuentran en el punto medio de los octaedros, recayendo sobre las caras A y B de la celda tetragonal. Por simplicidad se representan a los cationes CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> sin sus respectivos hidrógenos y en su posición de equilibrio; sin embargo, estos se encuentran en constante movimiento vibracional con relativa libertad, describiendo patrones usualmente elípticos o circulares en torno al centro de masa del catión.





**Figura 3.6:** Estructura tetragonal  $I4cm$  de la perovskita híbrida  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ : (a) vista general de celda unitaria, (b) vista desde el plano (001). Generadas con el programa VESTA 3.

Si bien se han calculado teóricamente otras estructuras tetragonales similares, la de grupo espacial  $I4cm$  es la que se ha observado de forma experimental tanto en polvo como monocristal y película delgada en condiciones normales de temperatura y presión<sup>[49]</sup>.

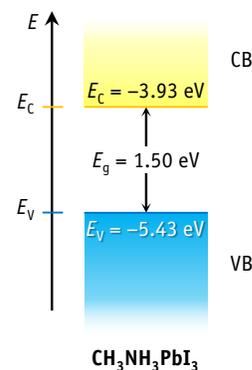
**Tabla 3.3:** Parámetros de red de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  tetragonal a 20 °C<sup>[49]</sup>.

Parámetro	Valor
Red de Bravais	tI
Grupo espacial (SG)	$I4cm$ , no. 108
Unidades fórmula en la celda unitaria (z)	4
$M$ [g/mol]	619.97867
$a$ [Å]	8.849(2)
$b$ [Å]	8.849(2)
$c$ [Å]	12.642(2)
$\alpha$ [°]	90.00
$\beta$ [°]	90.00
$\gamma$ [°]	90.00
$V_{\text{celda}}$ [Å <sup>3</sup> ]	990.0(4)
$\rho_{\text{teo}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	4.12

Las coordenadas atómicas en equilibrio se detallan en la **Tabla 7.1** del **Anexo 7.1**, p. 65. El listado de picos ( $hkl$ ) con sus distancias interplanares  $d_{(hkl)}$  y sus respectivos ángulos  $2\theta_{(hkl)}$  a radiación  $K\alpha_1$  de Cu, se muestra en la **Tabla 7.2** del **Anexo 7.1**, p. 65.

### 3.2.1 Bandas de energía y movilidad de portadores

Como ya se mencionó en la **Sección 3.1.2**, los sitios B y X son los que juegan un papel preponderante en la estructura electrónica de la celda. Se ha encontrado en diversos trabajos que el borde de la banda de valencia,  $E_V$ , es de  $-5.43$  eV<sup>[37], [50]</sup>; el ancho de banda prohibida,  $E_g$ , es de  $1.50$  eV<sup>[37], [50]</sup>; por lo que el borde de la banda de conducción,  $E_C$ , es de  $-3.93$  eV<sup>[37], [50]</sup>; lo que se ilustra en la **Figura 3.7**. El valor estimado del potencial de deformación de brecha prohibida es  $\alpha_V = (\partial E_g / \partial \ln V_{\text{celda}}) \approx 2.45$  eV<sup>[45]</sup>.



**Figura 3.7:** Esquema de bandas para el  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .



Las medidas muestran que el transporte de electrones y huecos se da de forma *balanceada*, es decir, ambos portadores tienen movilidad similar (a esto también se le llama comportamiento *ambipolar*)<sup>[51]</sup>. Las longitudes de difusión,  $L_D$ , de electrones y huecos son de 129 nm ± 41 nm y 105 nm ± 32 nm, respectivamente<sup>[51]</sup>. Se ha estimado que la energía de unión de excitón,  $E_b$ , es ~ 0.002 eV, la cual es muy baja, por lo que el sistema es predominantemente *no excitónico*; en contraste con la mayoría de semiconductores orgánicos usados en las celdas sensibilizadas al colorante, donde se ha observado que la  $E_b$  está entre 0.2 eV y 1.0 eV<sup>[52]</sup>. Así entonces, en el CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> los portadores se encuentran prácticamente libres y la ionización es casi completa en condiciones normales de operación<sup>[52]</sup>, semejante a lo observado en celdas fotovoltaicas de silicio y en general de unión *p-n*<sup>[37], [52]</sup>, características que hacen a la perovskita híbrida una opción deseable para su utilización en fotovoltaicos.

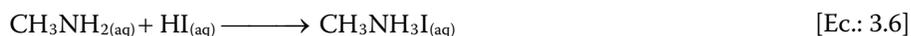
### 3.2.2 Reactividad química y degradación

La perovskita híbrida de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> posee una reactividad química elevada a los elementos meteorológicos en los que normalmente se encuentra expuesta una celda fotovoltaica durante su funcionamiento. Lo anterior ocasiona que el CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> se descomponga, es decir, que ocurra la **degradación** de la perovskita.

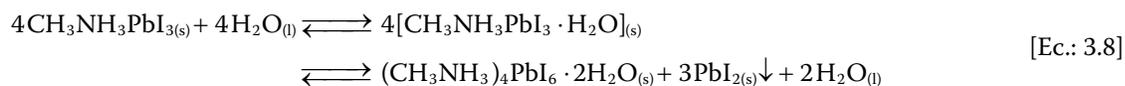
Para preparar la fase de perovskita híbrida se lleva a cabo la siguiente reacción:



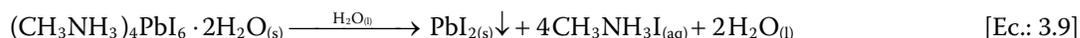
Donde el yoduro de metilamonio se puede preparar a partir de metilamina y ácido yodhídrico en reflujo:



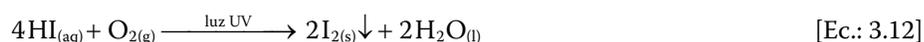
El principal agente degradante de las perovskitas híbridas es el agua, ya que al ser una molécula polar y de alta disponibilidad en forma de vapor en la atmósfera y de menor tamaño a la del catión CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, puede inducir una reorganización dentro de la estructura, lo que ocasiona que el CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> se descomponga en sus precursores originales de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I y PbI<sub>2</sub> [Ec.: 3.7]; además, induce la aparición de otros compuestos con fases dobles hidratadas del CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, como por ejemplo (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O, los cuales se descomponen a su vez en otros yoduros [Ec.: 3.8]<sup>[53], [54]</sup>. A continuación, se ilustran ambas reacciones ocurridas debido a la presencia de humedad<sup>[53], [54]</sup>.



A su vez, la fase (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O se descompone en yoduro de metilamonio y yoduro de plomo<sup>[53]</sup>:



También los constituyentes de la parte orgánica son fotolábiles, es decir, que se descomponen por acción de radiación electromagnética. Usualmente esta descomposición es acelerada en presencia de oxígeno o calor (los cuales siempre están presentes en el ambiente en el que opera una celda). A continuación se resumen estas reacciones<sup>[53], [54]</sup>:



### 3.3 DEPÓSITO DE CAPAS DELGADAS POR CENTRIFUGADO

Una **película delgada**, también llamada **capa delgada**, se define como aquél material cuyo espesor ( $\tau$ ) es despreciable con respecto al área ( $A$ ) que cubre. En general, se considera delgada a la película cuando  $\tau \leq 10 \mu\text{m}$ . Éstas pueden estar soportadas en **sustratos** que les confieren rigidez mecánica e incluso pueden modificar sus propiedades. El material a depositar recibe el nombre de **adsorbato**. Las características deseables en general en una película delgada son: uniformidad, reproducibilidad, buena adherencia al sustrato, estabilidad térmica y mecánica, alta tasa de depósito, y la posibilidad de depositar el material en diferentes sustratos. El proceso por el cual se distribuye el adsorbato sobre el sustrato se le llama **depósito**. Una de las técnicas para realizar este depósito es la de centrifugado, en la cual un líquido que contiene disuelto al adsorbato se reparte sobre el sustrato por la acción del giro de éste último. Para una mejor comprensión del fenómeno de depósito de capas delgadas mediante centrifugado, se abordan a continuación algunos conceptos de termodinámica de interfaces sólido-líquido.

#### 3.3.1 Conceptos de termodinámica de interfaces aplicados al depósito por centrifugado

Entre el sustrato y la película hay una energía asociada a dicha unión, que es la **tensión interfacial**,  $\gamma$  (también llamada **tensión superficial** cuando se trata de una interfase entre un gas y una fase condensada). A condiciones de temperatura, presión y composición constantes se expresa como el cambio de la energía libre de Gibbs con respecto al área:

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T,n} \quad [\text{Ec.: 3.13}]$$

Donde:

$G$ : energía libre de Gibbs

$A$ : área de la interfase

$\gamma$ : tensión interfacial o superficial

Cuando un líquido está en contacto con el sustrato, en esta interfase se establece una tensión superficial. A partir de la definición termodinámica de  $\gamma$ , se deduce que la disminución del área interfacial ( $\partial A$ ) del líquido sobre el sustrato siempre es espontánea ( $\partial G < 0$ ) [Ec.: 3.13]; por tanto, para favorecer el aumento del área de la interfase, se debe añadir energía al sistema<sup>[2], [55], [56]</sup>. A nivel microscópico, la medida de  $\gamma$  está relacionada con las fuerzas que mantienen cohesionado al líquido consigo mismo y con respecto a las otras fases del sistema.

Al formar gotas de cualquier líquido en un gas existe un equilibrio de presiones: aquella interna proveniente del seno del líquido que empuja para que el mismo se extienda, y la externa proveniente del gas. La diferencia de éstas está directamente relacionada con la tensión superficial y el tamaño de dicha gota, esto se describe mediante la ecuación de Young-Laplace<sup>[2], [55], [56]</sup>:

$$\Delta P = P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{caso particular de gotas esféricas}) \quad [\text{Ec.: 3.14}]$$

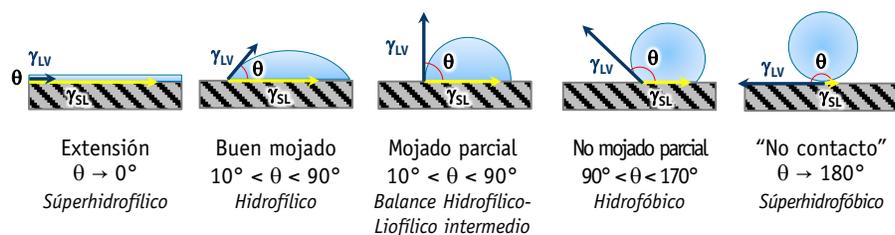
Donde:

$\Delta P$ : diferencia de presiones interna ( $P_{\text{int}}$ ) y externa ( $P_{\text{ext}}$ )

$r$ : radio de curvatura de la gota

De la ecuación de Young-Laplace, se deduce que si un líquido tiene una tensión superficial alta, tenderá a formar gotas más grandes. Del mismo modo, las gotas con radio más grande serán más estables o favorecidas que aquellas con radio menor, ya que al disminuir el radio, la presión interna aumenta, lo cual trae consigo un aumento de energía. La ley de Laplace predice que al poner en contacto dos gotas de diferente radio, la más pequeña termina por coalescer dentro de la más grande<sup>[55], [56]</sup>.





**Figura 3.8:** Ángulo de contacto ( $\theta$ ) para una gota de líquido sobre un sustrato sólido.

Al extender un líquido en un sólido en una atmósfera de gas, acción conocida como **mojado**, están en contacto tres interfaces y sus respectivas energías superficiales: sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ), líquido-vapor ( $\gamma_{LV}$ ) y sólido-vapor ( $\gamma_{SV}$ ). En términos prácticos, la  $\gamma_{LV}$  es la relación de fuerzas que mantienen cohesionado al líquido con respecto a las que lo hacen evaporarse en el gas circundante, la  $\gamma_{SL}$  es la relación de fuerzas que mantendrán adherido el líquido al sólido, y la  $\gamma_{SV}$  es la propia entre las partículas del sólido que permite que el vapor permee en él. Existe un balance llamado hidrofílico-liofílico (HLB), que es la relación en constitución y estructura de las fuerzas que hacen que el líquido sea atractivo o repulsivo a una superficie que es afín al agua; a medida que el HLB cambia, también lo hace la relación entre  $\gamma_{SL}$  y  $\gamma_{LV}$ . En el mojado, se genera un **ángulo de contacto**,  $\theta$ , medido en la curva interna de la gota que se reposa sobre el sólido; en dependencia de la relación entre  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LV}$  y  $\gamma_{SV}$ , el ángulo  $\theta$  cambia, lo que genera distintos casos de mojado, los que se ilustran en la **Figura 3.8**. La relación entre el ángulo de mojado y las tensiones superficiales la establece la ecuación de Young<sup>[55], [56]</sup>:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad [\text{Ec.: 3.15}]$$

Donde:

$\theta$ : ángulo de contacto [ $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ ].

A partir de la anterior, se define el trabajo o energía libre de adhesión del líquido con el sólido. Para una película delgada, se busca mencionado trabajo de adhesión sea un mínimo, ya que así se favorece la cohesión del líquido al sólido. Esto lo establece la ecuación de Young-Doupré<sup>[55], [56]</sup>:

$$-\Delta G_{\text{adh,SL}}^* = (1 + \cos \theta) \gamma_{LV} = \gamma_{LV} - \gamma_{SL} + \gamma_{SV} \quad [\text{Ec.: 3.16}]$$

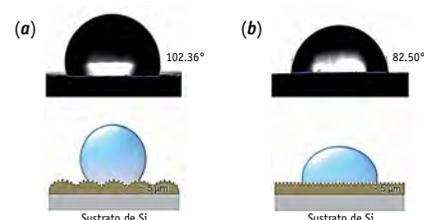
Donde:

$\Delta G_{\text{adh,SL}}^*$ : energía libre de Gibbs de adhesión del líquido al sólido por unidad de área.

Cuando  $\theta$  tiende a (indicado por  $\rightarrow$ )  $0^\circ$ , y  $r \rightarrow \infty$ , en la condición llamada de **extensión o mojado total**, se favorece que el líquido permanezca adherido al sustrato y el trabajo para mantenerlos cohesionados es  $\Delta G_{\text{adh,SL}}^* \rightarrow -2\gamma_{LV}$ . Para el depósito de películas delgadas, es lo deseable, ya que el líquido moja completamente el sustrato, como se ve en la **Figura 3.8**, en el caso de extensión. En el caso que  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ , el sistema buscará que la superficie mojada sea la mayor posible y el líquido se esparcirá. Lo que implica que las energías superficiales entre el líquido y el sólido ( $\gamma_{LV}$  y  $\gamma_{SL}$ ) deben ser comparables, es decir, tener una diferencia mínima entre ellas, ya que si se busca que  $\theta \rightarrow 0^\circ$ , se requiere que  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} \gg \gamma_{LV}$ , y esta desigualdad se incrementa cuando  $\gamma_{SV} > (|\gamma_{LV} - \gamma_{SL}| \rightarrow 0)$ .

Adicionalmente, el ángulo de contacto puede verse alterado por la microestructura del sustrato, si es muy rugoso, esto puede impedir que el líquido penetre, lo que se traduce en un menor mojado (**Figura 3.9**<sup>[57]</sup>).

Es muy difícil llegar a  $\theta \rightarrow 0^\circ$ , por lo que para repartir el líquido y maximizar el mojado, se necesita suministrar energía, esto se hace mediante el centrifugado.



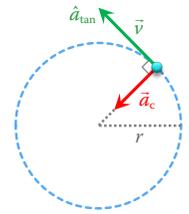
**Figura 3.9:** Efecto en el depósito de gotas de agua, (a) sobre arreglos rugosos depositados en obleas de Si, (b) sobre sustrato de Si. Tomado de <sup>[57]</sup>.



### 3.3.2 Movimiento circular y efecto centrífugo

En la técnica de centrifugado se aprovecha la inercia del líquido al movimiento, que en combinación con el trabajo de adhesión del líquido con el sustrato que se encuentra en movimiento circular uniforme (MCU, véase **Figura 3.10**), lo que da como resultado una redistribución del líquido sobre el sustrato, idealmente uniforme. Se define la velocidad angular o de giro,  $\omega$ , como la cantidad de vueltas (revoluciones) que da el sustrato en una unidad de tiempo llamada periodo,  $T$ :

$$\omega = 2\pi/T \quad [\text{Ec.: 3.17}]$$



**Figura 3.10:**  
Esquema general del MCU.

Al someter un objeto de masa  $m$  a un MCU, dicho objeto tiene un vector de velocidad instantánea,  $\vec{v}$ , el cambio temporal en la dirección de  $\vec{v}$  genera una aceleración tangencial a su trayectoria ( $\hat{a}_{\text{tan}}$ ) y otra llamada centrípeta ( $\hat{a}_c$ ) que apunta hacia el centro, cuyos vectores se señalan en la **Figura 3.10**. Ambas dadas por<sup>[58]</sup>:

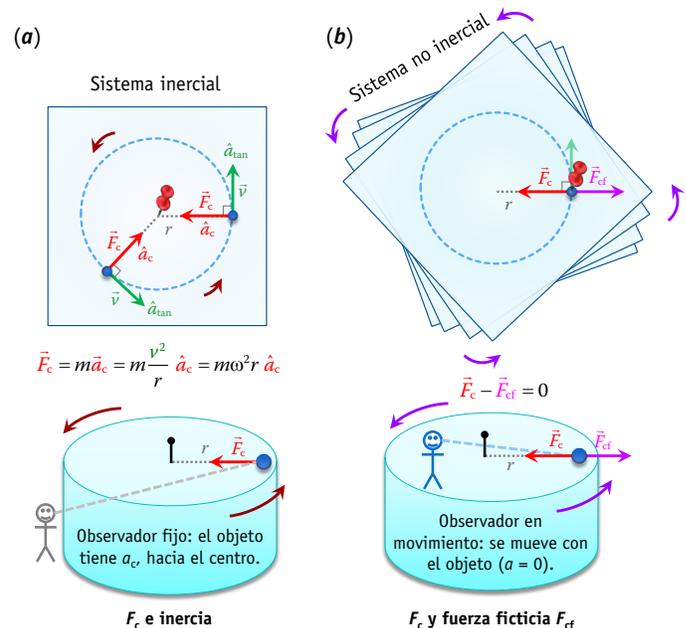
$$\vec{a}_c = \frac{v^2}{r} \hat{a}_c = \omega^2 r \hat{a}_c \quad \vec{a}_{\text{tan}} = r \frac{d\omega}{dt} \hat{a}_{\text{tan}} \quad [\text{Ec.: 3.18}]$$

Además,  $\vec{v}$  es una manifestación del **momento de inercia**, es decir, la tendencia a que el objeto mantenga una trayectoria rectilínea dado por el momento lineal,  $\vec{p} = m\vec{v}$ . Un **sistema de referencia inercial** es aquél donde el observador ve que un cuerpo sobre el que no actúa ninguna fuerza neta se mueve con  $\vec{v}$  constante. En el MCU, desde este punto de vista y en una plataforma circular, un objeto amarrado con una cuerda hacia el centro se mueve con una  $\vec{v}$  y está acelerado hacia el centro conforme  $a_c = v^2/r$  (**Figura 3.11a**). Esta aceleración es consecuencia de la fuerza no equilibrada ejercida por la tensión de la cuerda<sup>[59]</sup> (o aquella que mantenga al objeto en la trayectoria circular), esta es la fuerza centrípeta,  $\vec{F}_c$ <sup>[58]</sup>,<sup>[59]</sup>:

$$\vec{F}_c = m\vec{a}_c = m \frac{v^2}{r} \hat{a}_c = m\omega^2 r \hat{a}_c \quad [\text{Ec.: 3.19}]$$

Por otra parte, para el observador que gira con la plataforma, es decir, en un **sistema de referencia no inercial**, el objeto se mueve al mismo tiempo que el observador, por lo que para éste, el objeto está en reposo,  $a = 0$ . Es decir, se observa una *fuerza ficticia* que contrarresta la tensión para que *no haya* aceleración centrípeta<sup>[59]</sup>. Esa fuerza debe ser del mismo valor que  $F_c$  de la ecuación 3.19, pero actuando en dirección opuesta. Tal observador *siente* la fuerza como si fuera *real*, aunque solo sea la consecuencia de la aceleración del sistema de referencia en que se encuentra<sup>[59]</sup>. Dicha fuerza ficticia, es llamada **centrífuga**,  $\vec{F}_{\text{cf}}$ , ya que para el observador no inercial, hace que el objeto *escape* de su trayectoria circular (**Figura 3.11b**).

Si se hace girar al objeto demasiado rápido, se puede superar la fuerza centrípeta que lo mantendría en esta trayectoria, haciendo que el objeto se desvíe, a lo que se le llama **efecto centrífugo**. Siendo el principio de funcionamiento del **depósito por centrifugado** (*spin-coating*), donde se aprovecha un giro lo suficientemente rápido para superar de forma controlada las fuerzas inerciales que mantienen la forma del líquido vertido sobre el sustrato.



**Figura 3.11:** Movimiento de un objeto en MCU visto desde dos sistemas de referencia: (a) sistema de referencia inercial, (b) sistema de referencia no inercial que ocasiona la aparición de una fuerza ficticia llamada centrífuga.



### 3.3.3 Etapas del depósito por centrifugado

El líquido girando sobre el sustrato se desvía y redistribuye sobre el sustrato. Lo que se busca idealmente es la extensión del líquido hasta un mojado total y uniforme. Proceso que es llevado a cabo en cuatro etapas (**Figura 3.12**<sup>[60]</sup>):

1: Dispensación del líquido.

2: Aceleración del reposo, donde comienza la redistribución del líquido.

3: Etapa de *flujo dominado*, cuando el sustrato gira a  $\omega$  constante, el líquido se distribuye en un *disco* de altura idealmente uniforme, y se desaloja en un flujo laminar. El desalojo del líquido causa un adelgazamiento del *disco* de líquido<sup>[60]</sup>.

4: El adelgazamiento del líquido hace que comience a evaporarse, debido a que disminuye la cantidad de líquido de tal forma que la  $P_{\text{vap}}$  aumenta significativamente, llamado régimen de dominio de evaporación<sup>[60]</sup>. El proceso de evaporación se acelera debido al flujo de aire que también es desplazado por la acción del giro del sustrato.

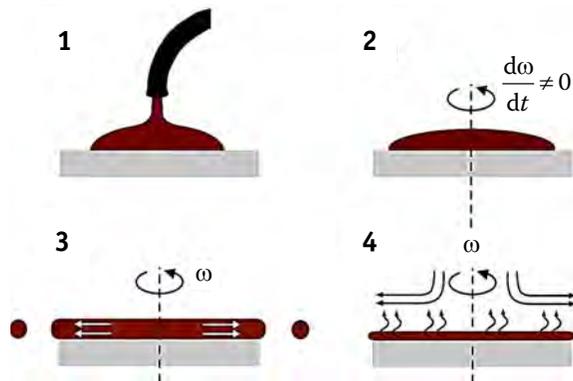
Las etapas más críticas del depósito son la de flujo dominado y evaporación. Para describir el flujo dominado, el modelo de *disco* es el más general, en él se consideran las siguientes aproximaciones<sup>[61]</sup>: (i) sustrato plano y de tamaño infinito, (ii) el plano es perfectamente horizontal para eliminar la componente radial gravitacional, (iii) el líquido es radialmente simétrico y muy delgado, (iv) el líquido es newtoniano (es decir, la viscosidad  $\eta$  es siempre constante e isotrópica), (v) la capa de líquido se encuentra distribuida de tal forma que sólo es apreciable la resistencia cortante en planos horizontales, esto es en un *disco* donde sólo hay fricción en sus caras, y (vi) se desprecian las fuerzas de Coriolis. El esquema del modelo del disco se presenta en la **Figura 3.13**, donde la altura del disco está en el eje  $z$  y su radio en la dirección  $r$ .

Cuando el líquido fluye y se adelgaza en una capa, existen tensiones de corte (llamadas viscosas) que surgen del cizallamiento de múltiples subcapas de líquido que se desplazan unas sobre otras, las cuales dependen de la rapidez del cizallamiento ( $v$ ). La viscosidad está relacionada con la fuerza de fricción ( $F_{kf}$ ) con la cual ocurre el cizallamiento cuando éste fluye, ilustrado en la **Figura 3.14**. Además, cuando se expulsa el líquido y la gota se estira longitudinalmente para formar la capa, la  $\gamma_{SL}$  actúa en contra del cambio de forma de la gota<sup>[56]</sup>. En forma general, la fuerza de fricción asociada al movimiento viscoso es:

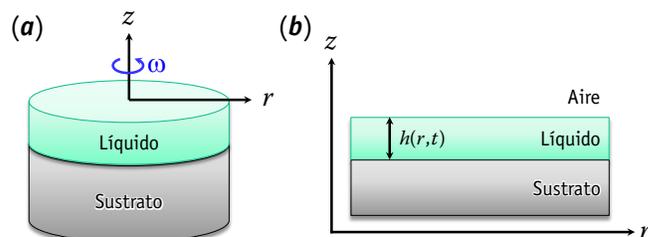
$$F_{kf} = -\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \quad [\text{Ec.: 3.20}]$$

La fuerza  $F_{kf}$  actúa de la misma manera que la fuerza centrípeta, el signo negativo indica que actúa en sentido opuesto a  $v$ , en el sistema de referencia dado. La *fuerza* centrífuga,  $F_{cf}$ , está dada por el producto de la densidad, ( $\rho$ ) y la aceleración del líquido en dirección opuesta a la centrípeta:

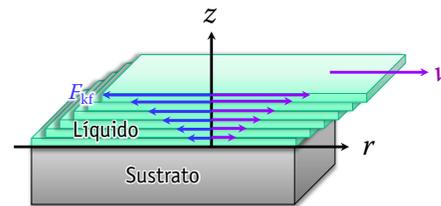
$$F_{cf} = \frac{m}{V} a = \rho \frac{v^2}{r} = \rho \omega^2 r \quad [\text{Ec.: 3.21}]$$



**Figura 3.12:** Etapas del recubrimiento o depósito por centrifugado. Tomado de <sup>[60]</sup>.



**Figura 3.13:** Esquema del modelo de disco: (a) vista en perspectiva, (b) vista transversal.



**Figura 3.14:** Flujo de subcapas de líquido.



En el régimen de flujo dominado, se considera entonces que existe una condición de continuidad, es decir, el flujo es constante y ambas fuerzas están equilibradas, lo que implica que<sup>[61]</sup>:

$$-\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = \rho \omega^2 r \quad [\text{Ec.: 3.22}]$$

Cuando se resuelve la ecuación 3.22 aplicando condiciones de frontera donde  $v = 0$  justo en la superficie del sustrato a una altura  $z = 0$  y la derivada  $\partial v / \partial z = 0$  que garantiza que la velocidad no dependa de la posición, siendo  $z = h$  la altura de la capa de líquido en giro en un momento y posición determinados, se llega a<sup>[61]</sup>:

$$v = \frac{\rho \omega^2 r}{\eta} \left( hz - \frac{1}{2} z^2 \right) \quad [\text{Ec.: 3.23}]$$

Por otro lado, el flujo o caudal radial de líquido por unidad de circunferencia,  $q$ , se define así<sup>[61]</sup>:

$$q = \int_0^h v \, dz = \frac{\rho \omega^2 r h^3}{3\eta} \quad [\text{Ec.: 3.24}]$$

Debido al efecto del giro, la altura de la capa de líquido disminuye con el tiempo ( $t$ ), por lo que la condición de continuidad se expresa como<sup>[61]</sup>:

$$\left( \frac{\partial h(r,t)}{\partial t} \right)_r = -\frac{1}{r} \left( \frac{\partial(qr)}{\partial r} \right)_t = -\frac{\rho \omega^2 h^2}{\eta} \left( \frac{2}{3} h - r \frac{\partial h}{\partial r} \right) \quad [\text{Ec.: 3.25}]$$

La primera igualdad en la ecuación 3.25 indica que la  $h$  disminuye con la forma en la que  $q$  cambia a medida que el líquido recorre  $r$  en el disco; la segunda representa la separación de la derivada del flujo y el cambio de  $h$  con respecto a  $r$  independiente del tiempo. La solución analítica más simple<sup>[62]</sup> de la ecuación 3.25 es aquella que considera una distribución uniforme que comienza con una capa de líquido de altura inicial  $h_0$ <sup>[61]</sup>:

$$h(t) = h_0 \left( \frac{4\rho \omega^2 h_0^2}{3\eta} t + 1 \right)^{-1/2} \quad [\text{Ec.: 3.26}]$$

Por lo que la altura de la capa de líquido disminuye con el tiempo y la velocidad angular.

Si se considera que el líquido se evapora a medida que es centrifugado, se puede hacer más complejo el modelo. El líquido debe contener algún componente disuelto (el soluto) que eventualmente solidifica para formar la película final. La concentración de este componente,  $c(t)$ , irá aumentando a medida que el solvente se evapora, por lo que  $dc(t)/dt > 0$ . Suponiendo que dicha concentración es independiente de  $z$  y que los volúmenes del solvente y soluto son aditivos, se define además que el volumen referido por unidad de área para el líquido y el sólido es entonces el total de la altura de la capa de líquido<sup>[63]</sup>:

$$h(t) = V_S^* + V_L^* \quad [\text{Ec.: 3.27}]$$

Donde:

$V_S^*$ ,  $V_L^*$ , son los volúmenes por unidad de área ( $V/A$ ) de sustrato para el componente sólido y líquido, respectivamente. Con esta referencia, el modelo de  $h(t)$  es independiente del área del sustrato.

La concentración por unidad de área de sustrato en función del tiempo es<sup>[63]</sup>:

$$c(t) = \frac{V_S^*}{V_S^* + V_L^*} = \frac{V_S^*}{h(t)} \quad [\text{Ec.: 3.28}]$$

La **tasa de evaporación**  $e$ , es la disminución del volumen de la parte líquida en el transcurso del tiempo. El factor más significativo en la tasa de evaporación es la difusión de vapor lejos de la superficie del líquido. Esto depende principalmente



de cómo se mueve el vapor desde la superficie del líquido (en  $z = h$ ) hacia una altura superior ( $z > h$ ) donde la contribución de la convección es significativa. La difusión convectiva a menudo se representa por un coeficiente de transferencia de masa empírico,  $k$ . Se define la tasa de evaporación como la relación entre la diferencia de la presión parcial de vapor en equilibrio local con la superficie del líquido,  $p_{\text{vap},0}$  (medida a la altura  $z = h$ ) y su presión parcial  $p_{\text{vap},i}$ , donde el vapor está agitado por convección (medida a  $z > h$ , como referencia se utiliza  $z = 1 \text{ mm}$ ), lo que se ilustra en el esquema de la **Figura 3.15** y matemáticamente se describe como<sup>[62]</sup>:

$$e = k(p_{\text{vap},0} - p_{\text{vap},i}) \approx \frac{2\rho\omega^2 h^3}{3\eta}(1 - c(t)) \quad [\text{Ec.: 3.29}]$$

La segunda igualdad aproximada expresada en la ecuación 3.29<sup>[63]</sup> se obtiene cuando la velocidad de centrifugado es lo suficientemente rápida como para que el espesor final de la película no dependa del grosor de la solución inicial ( $h_0$ ), sino solo de  $\omega$ , es decir, que gire lo suficientemente rápido como para generar una etapa dominada por el flujo de salida, así  $c(t)$  no depende de  $r$ . Las fuerzas viscosas en la etapa de flujo dominado (**Figura 3.12-3**) determinan predominantemente el espesor de la película. Posterior a ello, la película se ha vuelto lo suficientemente delgada y densa como para que el flujo se detenga casi por completo, y desde ese punto domina la evaporación del solvente (**Figura 3.12-4**). La transición, cuando la velocidad de evaporación y la velocidad del flujo viscoso se vuelven iguales, puede considerarse el punto en el que la película fragua sobre el sustrato<sup>[63]</sup>. El valor de  $e$  depende en gran medida de qué tan rápido se elimine la fase de vapor por encima del líquido. El modelo más simple sugiere que  $e$  es proporcional a la tasa de flujo de aire sobre la superficie donde se encuentra girando el sustrato, es decir, que si se realiza el depósito en un medio abierto o convección forzada,  $e$  aumenta<sup>[63]</sup>.

Además, la presión de vapor depende de la tensión superficial y el radio de curvatura (que a su vez está relacionado con el ángulo de contacto), lo cual está descrito por la ecuación de Kelvin<sup>[55], [56]</sup>:

$$\ln \frac{P_{\text{vap}}}{P_{\text{sat}}} = \frac{2\gamma_{\text{LV}}\bar{V}}{rRT} \quad [\text{Ec.: 3.30}]$$

Donde:

$P_{\text{sat}}$ , es la presión de saturación de vapor, cuando la superficie es totalmente plana, cuando:  $\theta \rightarrow 0^\circ$  y  $r \rightarrow \infty$ ;

$\bar{V}$ , el volumen molar del líquido;

$R$ , la constante energética universal de los gases ( $8.314462 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

En un sustrato perfectamente pulido y libre de impurezas, se deben formar pequeñas gotas antes de que puedan evolucionar en gotas más grandes. Esto requiere que  $P_{\text{vap}} > P_{\text{sat}}$ . Las partículas dispersas en la superficie de una gota pequeña (**Figura 3.16a**, con  $r \rightarrow 0$ ,  $\theta \rightarrow 180^\circ$ ) tienen en promedio, menos vecinos que las que se encuentran extendidas en una superficie plana en condición de mojado total (**Figura 3.16b**, con  $r \rightarrow \infty$ ,  $\theta \rightarrow 0^\circ$ ). Por lo tanto, están unidas más débilmente en la gota que en la superficie plana. Al aumentar la cantidad de partículas vecinas, se favorece la creación de puntos de nucleación, es decir, puntos donde éstas pueden coalescer y crecer.

Cuando los puntos de nucleación coalescen y crecen, el soluto segrega de la solución, con lo cual se tiene una mezcla de fases sólido-líquido, ahora la solución en fase líquida está constituida por solvente puro, por tanto influye también la densidad del solvente ( $\rho_{\text{solv}}$ ) elegido, ya que al irse evaporando la densidad del medio irá cambiando hasta ser la del

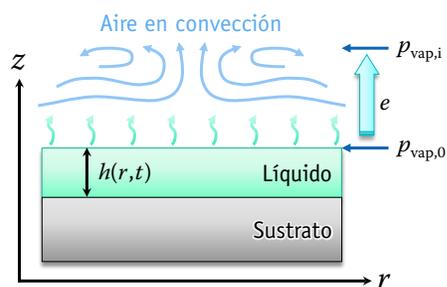


Figura 3.15: Esquema de la tasa de evaporación.

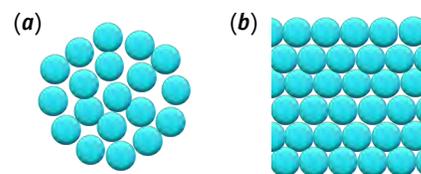


Figura 3.16: (a) Representación de las partículas dispersas en una gota pequeña, (b) partículas más ordenadas de líquido extendido.



componente sólido, y la del vapor generado será la que el solvente tiene en su forma pura. Al finalizar el proceso de depósito, la altura final de la capa del componente solidificado ( $h_{\text{final}}$ ) está dada por<sup>[62]</sup>:

$$h_{\text{final}} = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{solv}}}\right) \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2}\right)^{1/3} \quad [\text{Ec.: 3.31}]$$

No obstante, este valor de  $h_{\text{final}}$  no debe confundirse con el espesor observado de la película ( $\tau$ ), ya que el sólido obtenido puede recristalizar, agregarse, polimerizar o sufrir otros cambios como coalescencia de granos que conducirán a la forma definitiva de la película.

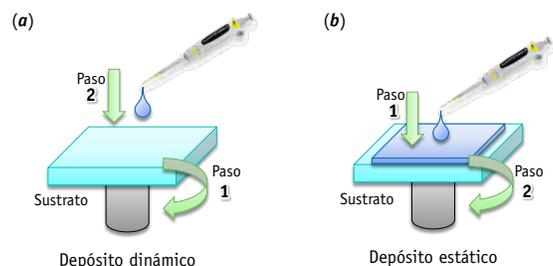
### 3.3.4 Variables de control durante el depósito

A continuación, se enlistan las principales variables experimentales para el control del depósito por centrifugado.

- ❏ Modo de dispensado de líquido (dinámico o estático).
- ❏ Programas de trabajo: distintos pasos o segmentos de  $\omega$  constante,  $t$ ,  $d\omega/dt$ .
- ❏ Cantidad de líquido depositado por ciclo de trabajo.
- ❏ Dispensado del líquido: continuo o por goteo.
- ❏ Velocidad y flujo de dispensado del líquido.
- ❏ Viscosidad y composición del líquido.
- ❏ Número de recubrimientos.
- ❏ Secuencias de recubrimiento (recubrir con distintos líquidos cada vez).
- ❏ Atmósfera del medio donde se realiza el depósito.
- ❏ Temperatura y humedad relativa.
- ❏ Tratamientos térmicos durante y posteriores al depósito.
- ❏ Modos de control de convección forzada para evaporación del líquido.

### 3.3.5 Depósitos en modo dinámico y estático

La forma en la que se dispensa el líquido al realizar el depósito influye en la microestructura de la película final. Puede ser *dinámico*, donde el líquido se vacía sobre el sustrato cuando éste ya se encuentra girando, a una  $\omega$  constante (**Figura 3.17a**); o *estático*, donde primero se dispensa todo un volumen de líquido de forma extendida sobre la superficie del sustrato que está inmóvil, posterior a ello, se comienza el giro a una determinada aceleración angular ( $d\omega/dt$ ) hasta llegar a un valor determinado de  $\omega$  (**Figura 3.17b**). En ambos casos se deben tener consideraciones como las resumidas en la **Tabla 3.4**.



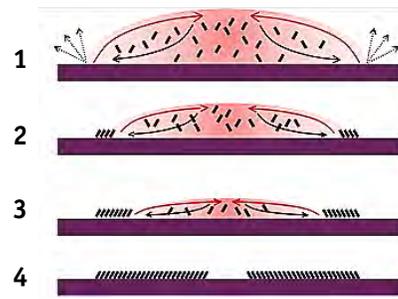
**Figura 3.17:** Modos en depósito por centrifugado: (a) dinámico, (b) estático.

**Tabla 3.4:** Comparación entre depósito dinámico y estático<sup>[64]</sup>.

Depósito dinámico	Depósito estático
<ul style="list-style-type: none"> <li>❏ Es más apto para líquidos no tan viscosos e hidrofílicos o afines al sustrato.</li> <li>❏ Se prefiere éste ya que el solvente se evapora más rápido y da películas más uniformes.</li> <li>❏ Requiere que el líquido se dispense de forma continua, suave y sin goteo para evitar salpicaduras y defectos (lo cual muchas veces depende del operador).</li> <li>❏ Requiere alta velocidad (<math>\omega &gt; 1000</math> rpm).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❏ Más socorrido para el depósito de líquidos muy viscosos, con <math>P_{\text{vap}}</math> baja, poco afines al sustrato o cuando se pretende recubrir un área muy grande.</li> <li>❏ Usa (y desperdicia) más líquido.</li> <li>❏ Preferible en nanorecubrimientos donde bajas velocidades angulares (<math>\omega &lt; 1000</math>) son deseables para mejorar la cristalización o evitar dañar las estructuras nanométricas ya creadas.</li> </ul>



Durante la realización del depósito estático, se puede recurrir además a un reposado del líquido previo al giro. Es una técnica basada en la de recubrimiento por vaciado (*drop-casting*), en la que se dejan caer gotas en el sustrato para que se evapore el solvente hasta que se forma la fase sólida. Tal adaptación se realiza para que las nanoestructuras formadas no sufran deformación por las fuerzas que actúan en un depósito dinámico, con lo que pueden obtenerse películas nanoestructuradas altamente ordenadas. Lo que por ejemplo, permite saturar *in-situ* a la solución que contenga algún sólido cristizable, con la idea de permitir que los componentes se encuentren más en contacto y puedan crecer fácilmente. También permite coadyuvar en el proceso de interacción y apilamiento de pequeñas moléculas para inducir una polimerización, autoensamble de bloques de copolímeros, así como agregación o ensamble de nanopartículas y otros coloides<sup>[64]</sup>. Este proceso adaptado también se puede describir en cuatro etapas (**Figura 3.18**<sup>[64]</sup>):



**Figura 3.18:** Esquema general del proceso de reposo del líquido, adaptado de la técnica de recubrimiento por vaciado. Tomado de <sup>[64]</sup>.

1: Se tiene una solución con el componente a agregar o cristalizar. Justo cuando se dispensa, la evaporación comienza en la parte superior y bordes del líquido, lo que genera corrientes internas convectivas de concentración de material.

2: A medida que se evapora el solvente, el volumen de líquido disminuye, y las corrientes de convección internas comienzan a arrastrar pequeñas cantidades del componente hacia los bordes del líquido.

3: Conforme se concentra más la solución, la evaporación se hace más lenta, lo que permite que en los bordes crezca el componente de forma más ordenada en una dirección determinada.

4: Si se deja evaporar por completo el solvente, quedará el material crecido en diferentes direcciones, debido a las orientaciones del flujo convectivo de arrastre de material. Para evitar esto, se debe iniciar el giro para que así la solución concentrada se arrastre y distribuya más uniformemente el material sobre el sustrato.

### 3.3.6 Efecto de la mezcla de solventes

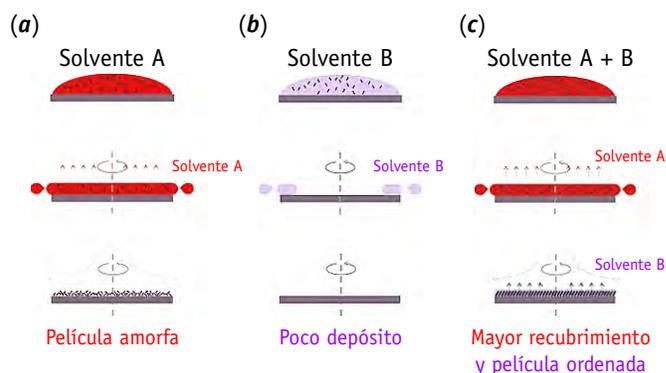
En muchas ocasiones, un solo solvente no puede cumplir con los requisitos para garantizar un depósito uniforme, ya sea porque es poco afín al sustrato, es muy viscoso o no puede contener disuelto al componente a solidificar. La fisicoquímica del equilibrio de fases indica que es posible modular las propiedades de dos o más solventes cuando estos se mezclan en un determinado intervalo de composiciones, de tal forma que se pueden conjuntar sus propiedades y obtener un líquido adecuado para las necesidades del depósito a realizar. A esto en se le conoce con el nombre de **ingeniería de solventes**.

Partiendo del caso más sencillo de la mezcla de dos solventes A y B, que deben: (i) no ser muy distintos químicamente (para que sean miscibles entre sí), (ii) no reaccionar entre sí y, (iii) no formar una mezcla azeotrópica (que ebulle a una única temperatura con ambos solventes juntos). Con ello se puede seguir una estrategia de obtención de comportamiento medio a partir de la “suma” de sus contribuciones. Eventualmente, alguno será más volátil, haciendo que moje más y brindando mayor cobertura, el otro servirá para dejar suficiente *plasticidad* en la mezcla de solidificado y líquido concentrado remanente para permitir que las partículas se reorganicen antes de que la capa quede completamente seca.

En el ejemplo de la **Figura 3.19**, el solvente A tiene mayor  $P_{\text{vap}}$ , por lo que  $\gamma_{LV}$  es más baja (véase *Sección 3.3.1*), esto se traduce en una mayor afinidad al sustrato y por ende hay mejor mojado; sin embargo, una  $P_{\text{vap}}$  muy alta hace que se evapore muy rápido, lo que da muy poco tiempo para que las partículas segregadas de soluto se acomoden, el resultado es una película amorfa, como se muestra en la **Figura 3.19a**<sup>[64]</sup>. Por su parte, el solvente B tiene una  $P_{\text{vap}}$  menor, con una  $\gamma_{LV}$  más alta que ocasiona que tenga menor afinidad al sustrato, el mojado es menor y el componente permanece más tiempo disperso en la solución, ya que el solvente se evapora menos y la solución no satura, disminuyendo así la cantidad de



depósito obtenido (**Figura 3.19b**<sup>[64]</sup>). Cuando se mezclan los solventes A y B, se combinan ambos efectos: la rápida evaporación y alta afinidad al sustrato de A brinda un mejor recubrimiento, haciendo que el soluto comience a segregarse rápidamente en todo el sustrato, mientras que el solvente B permanece más tiempo entre las partículas segregadas por el solvente A, lo que da una capa *plastificada* menos mojada, pero que permite que las partículas se reorganicen y como resultado se obtiene una película ordenada, esto se ilustra en la **Figura 3.19c**<sup>[64]</sup>.

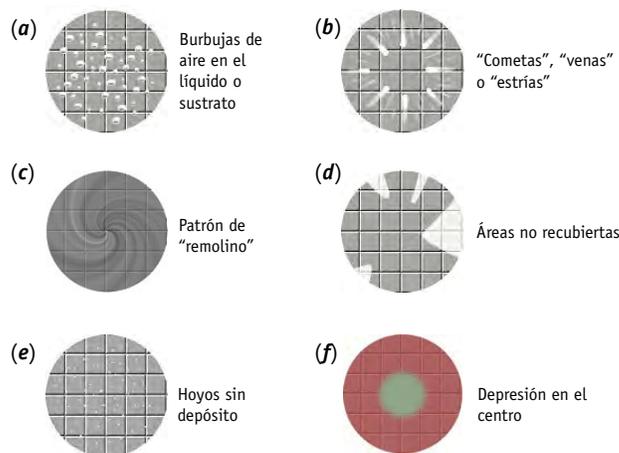


**Figura 3.19:** Efecto del solvente en el depósito con: (a) solvente A con alta  $P_{vap}$ , (b) solvente B con baja  $P_{vap}$ , (c) mezcla de los solventes A y B<sup>[64]</sup>.

### 3.3.7 Defectos en los depósitos producidos por centrifugado

Los defectos más comunes asociados a la técnica de depósito por centrifugado están relacionadas con la forma de dispensado del líquido, sobre todo cuando se realiza el depósito dinámico, el cual requiere de práctica para hacerlo el dispensado de manera suave, continua y centrada el líquido durante el giro del sustrato. Además se tienen los defectos asociados a las otras variables del depósito<sup>[65]</sup>. A continuación se mencionan algunos de tales defectos:

- **Burbujas:** adsorbidas al sustrato o presentes en el líquido (**Figura 3.20a**).
- **“Cometas” o “estriás”:** asociadas a la dispensación mal controlada del líquido o no usar la  $\omega$  adecuada (**Figura 3.20b**).
- **Patrón de “remolino”:** debido a un secado muy rápido del líquido, una dispensación no centrada del líquido, o a una aceleración muy rápida desde el reposo en depósito estático (**Figura 3.20c**).
- **Áreas no recubiertas:** pueden darse por un volumen de líquido insuficiente o por poca afinidad del líquido al sustrato, es decir, por un mojado deficiente (**Figura 3.20d**).
- **Hoyos sin depósito:** son visibles cuando hay partículas de polvo en el sustrato o en el líquido (**Figura 3.20e**).
- **Depresión en el centro del sustrato:** ocurre por el vacío que deforma al sustrato cuando se sujeta al centrifugador (**Figura 3.20f**).



**Figura 3.20:** Algunos defectos en películas obtenidas por centrifugado y sus posibles causas. Adaptado de<sup>[65]</sup>.

Ante la eventual aparición de tales defectos, es recomendable primero revisar las condiciones de depósito y el arreglo instrumental; después, si se siguen presentando los defectos, se debe considerar modificar la composición del líquido precursor, por ejemplo el tipo y cantidad de solventes; finalmente, hay que verificar las imperfecciones en el sustrato<sup>[65]</sup>.

### 3.3.8 Ventajas y desventajas de la técnica

Las ventajas y desventajas se resumen en la **Tabla 3.5** en la siguiente página.



Tabla 3.5: Ventajas y desventajas del depósito por centrifugado<sup>[64]</sup>.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Bajo costo de operación y mantenimiento.</li> <li>■ Fácil de realizar, capacitación de operario rápida y sencilla.</li> <li>■ Depósitos rápidos (usualmente menos de 2 min).</li> <li>■ Buena reproducibilidad.</li> <li>■ Facilidad de recubrir materiales que sólo pueden dispersarse en medios orgánicos o que descomponen al calentarse o estar en vacío.</li> <li>■ No requiere estabilizar por mucho tiempo el líquido (salvo que así lo exija la naturaleza química del mismo).</li> <li>■ Requiere pequeñas cantidades de líquido (<math>10^2 \mu\text{L}</math> ó <math>10^0 \text{mL}</math> para recubrir <math>\sim 10^0 \text{cm}^2</math>).</li> <li>■ Minimiza las condiciones de tratamiento térmico para adsorbatos cristalinos.</li> <li>■ No requiere cámara de alto vacío ni gases inertes, para realizar el depósito (salvo que así lo requiera el adsorbato).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Se desperdicia gran parte del líquido (sólo se retiene <math>\sim 10\%</math> del volumen dispensado).</li> <li>■ Para centrifugadores sin inyectores, se requiere habilidad del operario para dispensar el líquido.</li> <li>■ Sólo pueden recubrirse superficies planas.</li> <li>■ Se dificulta la dispersión del líquido para sustratos grandes (<math>A &gt; 5 \text{cm}^2</math>).</li> <li>■ Depósitos no uniformes en las orillas del sustrato.</li> <li>■ Dificultad para hallar un líquido precursor adecuado.</li> <li>■ Dificulta el depósito de monocapas.</li> <li>■ No escalable a producción continua.</li> <li>■ Sensible a cambio en las condiciones ambientales y contaminación durante el secado.</li> </ul>

Esencialmente, el depósito por centrifugado es una técnica versátil de fácil realización, rápida y de bajo costo, en comparación con otras técnicas. Sus mayores debilidades son el desperdicio de material, la no uniformidad en las orillas del sustrato y la dificultad para recubrir áreas grandes.

### 3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X (XRD, del inglés *X-ray Diffraction*) permite conocer la estructura cristalina de un material.

#### 3.4.1 Fenomenología de la difracción

La difracción ocurre mediante la desviación y posterior interferencia constructiva de radiación monocromática coherente. Considérense dos rayos de esta radiación que, inciden sobre sobre dos planos ( $hkl$ ) paralelos de un cristal, a un ángulo  $\theta$ . Ambos se reflejarán en los planos al mismo ángulo  $\theta$ , tal como se muestra en la **Figura 3.21**. Para que ambos rayos estén en fase y puedan interferir constructivamente, se requiere que la diferencia de camino óptico  $\Delta\text{CO}$  entre ellos (la suma de las distancias de los segmentos  $\alpha$  y  $\beta$  en la **Figura 3.21**) sea de un múltiplo entero de la longitud de onda  $\lambda$ . Esto es:

$$\Delta\text{CO} = \alpha + \beta = n\lambda \quad [\text{Ec.: 3.32}]$$

Donde:

$n$ , es un múltiplo entero.

Si  $d_{(hkl)}$  es la distancia entre los planos, se tiene del análisis geométrico que:

$$\alpha + \beta = 2d_{(hkl)} \text{sen } \theta = \Delta\text{CO} \quad [\text{Ec.: 3.33}]$$

Igualando la ecuación 3.32 con la 3.33, se llega a la **Ley de Bragg**<sup>[66], [67]</sup>:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \text{sen } \theta \quad [\text{Ec.: 3.34}]$$

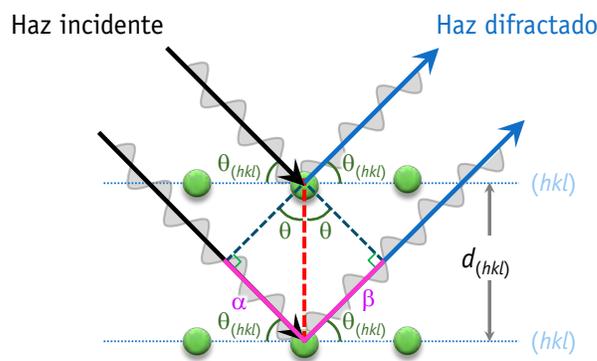
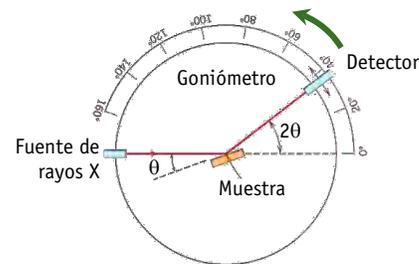


Figura 3.21: Difracción de dos rayos coherentes en un arreglo de planos atómicos.



Así entonces, la Ley de Bragg establece una relación entre el ángulo en el que ocurre la difracción (la interferencia constructiva) y la distancia entre los planos cristalinos. Si se coloca un detector de radiación que recorra un ángulo  $2\theta$  (formado entre el haz incidente y el difractado) alrededor de una muestra policristalina, configuración que se llama de Bragg-Brentano<sup>[68]</sup> que se ilustra en la **Figura 3.22** tal detector registrará una mayor intensidad de radiación en los ángulos donde se cumpla la ley de Bragg. El registro de la intensidad de la luz detectada en función del ángulo  $2\theta$  se llama difractograma o *patrón de difracción*.



**Figura 3.22:** Esquema de un difractómetro con geometría Bragg-Brentano.

A medida que los cristales se alejan del ideal de ser infinitos, los picos de difracción se ensanchan, por lo que se puede determinar el tamaño de ellos a través de medir el ancho de los picos de difracción, mediante la ecuación de Scherrer<sup>[68]</sup>:

$$\tau = \frac{k\lambda}{(B_{(hkl)}^2 - B_s^2)^{1/2} \cos\theta_{(hkl)}} \quad [\text{Ec.: 3.35}]$$

Donde:

$\tau$ , es el tamaño de grano promedio;

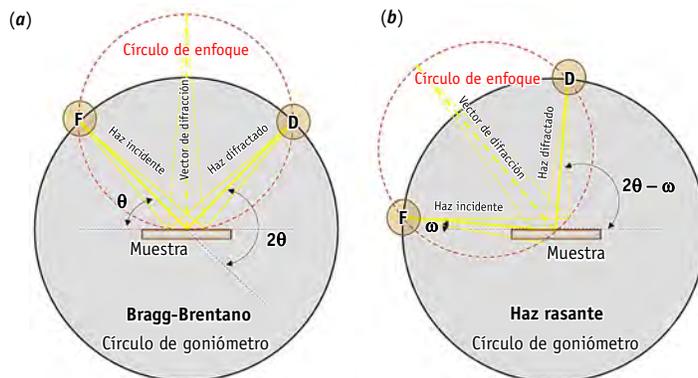
$k$ , un constante geométrica, usualmente  $0.65 \leq k \leq 2.0$ , dependiendo la forma del cristal considerada;

$B_{(hkl)}$ , el ancho de pico  $(hkl)$  a la mitad de su altura;

$B_s$ , igual que el anterior pero para una muestra estándar de tamaño de cristal conocido.

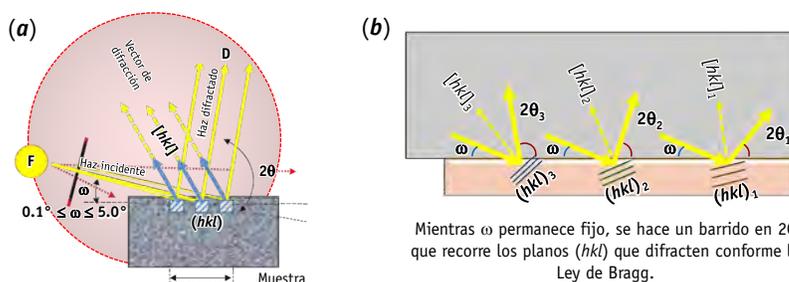
### 3.4.2 Difracción en capas delgadas: arreglo de haz rasante (GIXRD)

En una película delgada el espesor es pequeño y la cantidad de muestra a analizar es poca, haciendo que la intensidad de los picos de difracción decrezca notablemente, por lo cual se realiza la medición en un arreglo llamado de **haz rasante** (GIXRD, del inglés *grazing incidence X-ray diffraction*)<sup>[69]</sup>. A comparación del arreglo clásico de Bragg-Brentano, donde el haz incide en un ángulo  $\theta$  penetra hasta el sustrato que es de donde se tendrá más información por tener más material; en haz rasante el haz incide casi paralelo a la superficie de la muestra, en un pequeño ángulo llamado  $\omega$  por lo que se tiene más información de la película y menos del sustrato (véase **Figura 3.23**<sup>[70]</sup>).



**Figura 3.23:** Arreglos de difracción: (a) Bragg-Brentano, (b) Haz rasante. Adaptado de <sup>[70]</sup>.

El ángulo  $\omega$  generalmente se encuentra entre  $0.1^\circ$  y  $5.0^\circ$ . Idealmente, el haz incide en los planos justo sobre la superficie de la muestra. El detector se mueve en posiciones  $2\theta - \omega$  con respecto a la superficie de la muestra, la cual se mantiene fijada al ángulo  $\omega$  (**Figura 3.24**<sup>[70]</sup>).



**Figura 3.24:** (a) Sección del haz rasante y fila de planos que difractan, y (b) movimiento del detector en  $2\theta$  manteniendo  $\omega$  fijo. Adaptada de <sup>[70]</sup>.

La ley de Lambert-Beer establece que a medida que la radiación electromagnética



penetra en un objeto, la intensidad de la luz inicial ( $I_0$ ) que sale de éste decae de forma exponencial conforme la longitud de penetración de la luz<sup>[69]</sup>:

$$I = I_0 e^{-\mu \ell} \tag{Ec.: 3.36}$$

Donde:

$\mu$ , es el coeficiente de atenuación o absorción lineal, característico de cada material;  
 $\ell$ , la longitud de penetración del haz.

En consecuencia, si se analizan muestras más gruesas, la intensidad de los haces difractados disminuye. De manera más específica, en el arreglo de haz rasante,  $\ell$  no es simétrico (si se compara con una incidencia como en el arreglo Bragg-Brentano o una incidencia normal), lo que implica que la penetración no sólo depende de  $\omega$ , también depende de  $2\theta$  (**Figura 3.25**<sup>[70]</sup>). Se define el coeficiente de absorción con respecto a la absorción que tendría en el caso donde la película tuviese un espesor infinito, de la forma:

$$A = 1 - e^{-\mu \tau k_\omega} \tag{Ec.: 3.37}$$

Dónde:

$A$ , es el coeficiente de absorción para arreglo de haz rasante;  
 $\tau$ , el espesor de la película;  
 $k_\omega$ , es una constante de absorción que engloba el término  $k_\omega = [\text{sen } \omega]^{-1} + [\text{sen}(2\theta - \omega)]^{-1}$ .

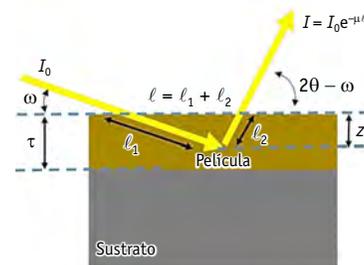
De la propia ley de Lambert-Beer, existe una longitud característica de atenuación, definida como la profundidad donde la luz se atenúa hasta 1/e, es decir, donde se atenúa hasta llegar a ~ 37 % de la intensidad de luz incidente. En el caso de una incidencia de haz rasante, se obtiene:

$$t_{1/e} = \frac{\text{sen } \omega}{\mu} \tag{Ec.: 3.38}$$

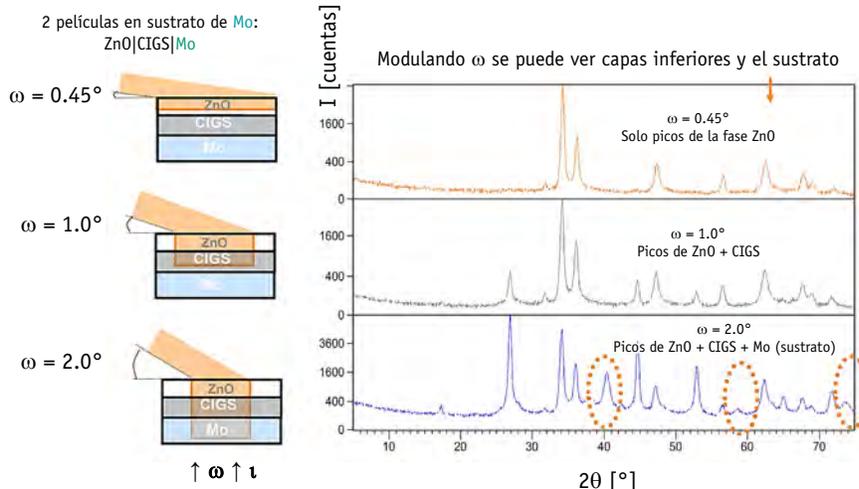
Donde:

$t_{1/e}$ , es la longitud de atenuación.

Con esto se puede modular la profundidad del análisis al fijar el ángulo  $\omega$  y estudiar sistemas multicapas. Para el ejemplo de la **Figura 3.26**<sup>[71]</sup>, se tiene un sustrato de Mo con dos películas, una inferior de CIGS (CuInGaSe<sub>2</sub>) y una posterior de ZnO. A mayor ángulo  $\omega$ , se tiene mayor penetración del haz y por ende se pueden ver las señales de las capas inferiores o el sustrato.



**Figura 3.25:** Incidencia y atenuación del haz<sup>[70]</sup>.



**Figura 3.26:** Modulación de la penetración del haz en función del ángulo  $\omega$  en GIXRD. Adaptada de <sup>[71]</sup>.



### 3.5 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

De forma similar a las imágenes obtenidas en un microscopio óptico, donde se usa luz de longitudes de onda en el espectro visible, con electrones, los que pueden tener longitudes de onda mucho menores, se pueden obtener imágenes a escala micro y nanométrica.

#### 3.5.1 Generación de imágenes

En un microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*) un haz de electrones acelerados con voltajes desde 1 kV hasta 30 kV, se enfoca mediante lentes electromagnéticas, e inciden en la superficie de la muestra (Figura 3.27), la interacción con la misma produce electrones retrodispersados, secundarios, rayos X y otros fenómenos ilustrados en la Figura 3.28.

A los electrones incidentes que solo son dispersados por y fuera de la superficie de la muestra, se les llama retrodispersados; y reciben el nombre de secundarios los que son expulsados de los átomos de la muestra. Ambos se pueden coleccionar en un detector colocado a un cierto ángulo. Aquéllos que son dispersados por zonas con alto relieve llegan de forma directa al detector, mientras que los dispersados en zonas más profundas pueden quedar encerrados en el material, por lo que llegan en menor cantidad al detector<sup>[72]</sup>. Así entonces, al desplazar el haz de electrones incidentes sobre la muestra e ir detectando al mismo tiempo los electrones secundarios, con éstos se forma la imagen de contrastes en claros y oscuros relacionados con la cantidad de electrones coleccionados, y por ende con la topografía<sup>[72]</sup>.

Por su parte, los electrones retrodispersados son generados por las colisiones inelásticas del haz con la muestra, los cuales provienen de capas más profundas de la misma. La intensidad de la retrodispersión de estos electrones depende de la densidad electrónica de los átomos de la muestra, por lo que proporcionan información sobre la distribución (pero no la identidad) de los elementos que constituyen la muestra<sup>[73]</sup>. Con ello, se pueden tener imágenes con un contraste asociado a la topografía y otro a la composición.

#### 3.5.2 Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)

La técnica de Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X (EDS o EDXS, del inglés *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*), está basada en la emisión de rayos X característicos cuando el haz de electrones incide sobre la muestra. El proceso es el siguiente: los electrones incidentes, que tienen energías entre 5 keV y 20 keV, interactúan con los átomos de la muestra y expulsan electrones de sus capas electrónicas más internas, entonces los electrones de las capas más externas decaen y ocupan los sitios que habían quedado vacantes, este proceso de decaimiento viene acompañado de la liberación de energía excedente en forma de radiación de rayos X. Este proceso se ilustra en la Figura 3.29.

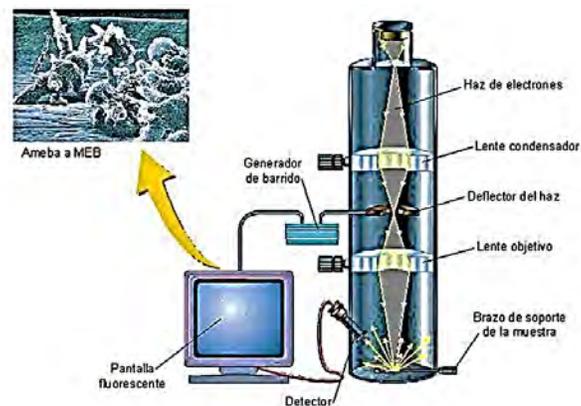


Figura 3.27: Esquema general de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

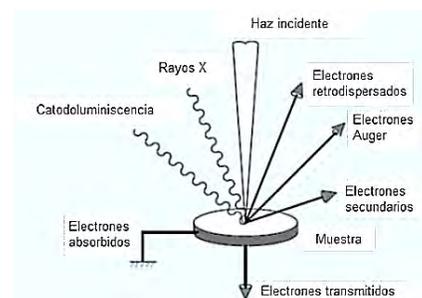


Figura 3.28: Interacciones de los electrones con la materia.

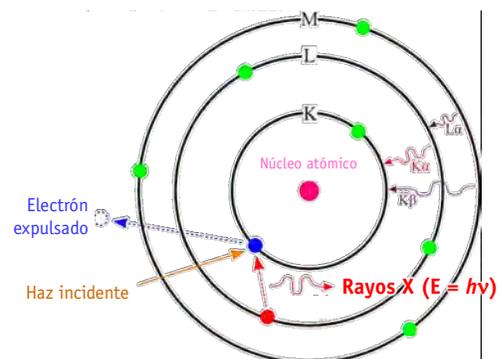


Figura 3.29: Generación de rayos X característicos mediante la incidencia de un haz de electrones.



La energía de dicha radiación ( $E$ ) está relacionada directamente con el número atómico ( $Z$ ) del elemento presente en la muestra, esto se describe en la Ley de Moseley:

$$E = c_1(Z - c_2)^2 \quad [\text{Ec.: 3.39}]$$

Donde:

$c_1$  y  $c_2$ , son constantes asociadas al tipo de línea espectral y de las capas electrónicas involucradas en el decaimiento.

De esta manera, cuando se acopla un detector de rayos X al equipo de SEM, se complementa el análisis topográfico con un análisis de los elementos que puede dar un espectro asociado a un solo sitio, de intensidad de rayos X en función de la energía, o se pueden tener mapeos de EDS donde se muestre la distribución por elemento la que se puede relacionar con la topografía.



# Desarrollo experimental

## Depósito de capas y caracterización

*“Un científico en su laboratorio no es un simple técnico; también es un niño frente a los fenómenos naturales que lo impresionan como si fuesen cuentos de hadas.”*

Maria Skłodowska (“Marie Curie”, física, Premio Nobel de Física 1903 y Premio Nobel de Química 1911)

En este capítulo se detallan los procedimientos experimentales seguidos en el desarrollo del trabajo. Primero se describe la preparación de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  a partir de una solución obtenida por medio de una técnica adaptada del proceso sol-gel. Después, se describe la síntesis del polvo de perovskita híbrida de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  y su utilización en las soluciones para el depósito de capas mediante la técnica de centrifugado.



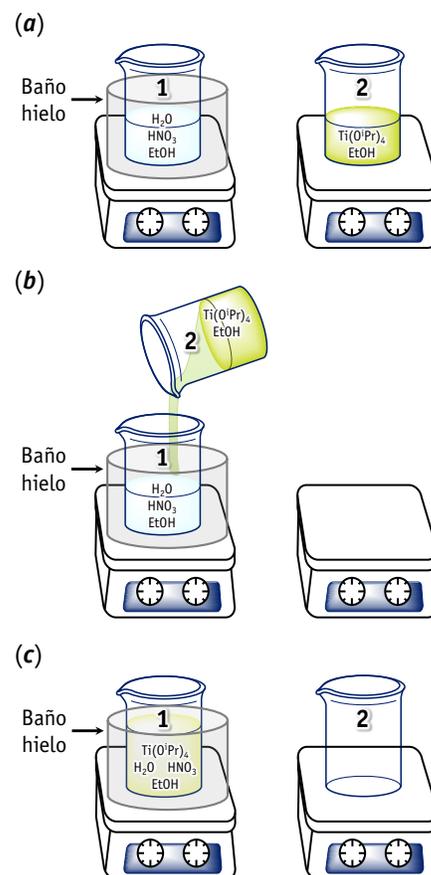
#### 4.1 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{TiO}_2$

Las películas de  $\text{TiO}_2$  se depositaron mediante la técnica de centrifugado, con un líquido obtenido de un método adaptado de las técnicas de sol-gel. Este proceso consiste en obtener y preservar un sol estable de  $\text{Ti}^{(\text{IV})}$ <sup>1</sup> en un medio hidrofílico de baja viscosidad, que permita un depósito uniforme. Para ello, debe evitarse que comience el proceso de gelificación manteniendo el sol en temperaturas bajas, cercanas a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . A continuación se especifican las etapas del proceso.

##### 4.1.1 Preparación de la solución para los depósitos

Se manejaron los siguientes reactivos: isopropóxido de titanio (IV)  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  [Sigma Aldrich, 97 %], etanol anhidro  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  [Jalmek, 99.5 %], ácido nítrico fumante  $\text{HNO}_3$  [Jalmek, 36.5 %], agua destilada. En esta etapa se estudió el efecto de usar dos relaciones volumen/volumen (V/V) de agua y  $\text{HNO}_3$ , de  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  igual 2:1 y 1:2.

En un primer vaso de precipitados (identificado como *vaso 1*) se añade el agua, ácido nítrico y etanol en las cantidades señaladas en la **Tabla 4.1**. Este vaso se pone un baño de hielo y se deja en agitación. En otro vaso de precipitados (*vaso 2*) se añade primero 4.0 mL de etanol y se deja en agitación sin baño de hielo, posteriormente se añade 1.2 mL de isopropóxido de titanio, donde se forma una solución color ámbar transparente y se deja en agitación por 5 min (**Figura 4.1a**). Una vez transcurrido ese lapso, se detiene la agitación y se vierte el contenido en un solo movimiento hacia el *vaso 1*, que se mantiene en agitación con el baño de hielo (**Figura 4.1b**). Después de mezclar el contenido, se deja en agitación por al menos 20 min antes de utilizarse. La solución final debe ser transparente, color ámbar claro sin presencia de precipitados o turbidez. Esta solución es la que se utiliza para los depósitos; se debe mantener siempre en baño de hielo y en agitación durante su uso (**Figura 4.1c**). Es importante después de terminado todo el proceso lavar el material, tanto el *vaso 2* como la pipeta utilizada para transferir el isopropóxido de titanio se deben sumergir inmediatamente en un baño de etanol y ácido nítrico (proporción 9:1 V/V) con ulteriores lavados en etanol, para arrastrar los residuos de alcóxido de titanio, ya que en contacto con el aire hidrolizan y forman precipitados de  $\text{Ti}(\text{OH})_x$  que manchan de forma permanente el material de vidrio.



**Figura 4.1:** Preparación de solución de depósito  $\text{TiO}_2$ : (a) preparación de vasos 1 y 2 por separado, (b) vertido de vaso 2 en vaso 1, (c) solución final.

**Tabla 4.1:** Volúmenes utilizados para la solución de depósito capara  $\text{TiO}_2$ .

Precursor	Vaso 1	Vaso 2
Isopropóxido de titanio, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	–	1.2 mL
Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	4.0 mL	4.0 mL
Agua destilada, $\text{H}_2\text{O}$	0.1 mL ( $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3 = 1:2$ )	–
	0.2 mL ( $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3 = 2:1$ )	
Ácido nítrico, $\text{HNO}_3$	0.2 mL ( $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3 = 1:2$ )	–
	0.1 mL ( $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3 = 2:1$ )	

La solución se preserva en baño de hielo ( $T \sim 0\text{ }^\circ\text{C}$ ), con lo que tiene una vida útil aproximada de 5 días. Luego de este tiempo, el proceso de gelificación altera la viscosidad de la solución y su utilidad en el proceso de depósito por centrifugado se ve mermada.

<sup>1</sup> Se denota por  $\text{Ti}^{(\text{IV})}$  para agrupar todas las especies libres y agrupadas de Ti con estado de oxidación 4+.



### 4.1.2 Limpieza de sustratos

Previo al depósito de todas las películas, los sustratos ya sean de vidrio o vidrio con conductor transparente de óxido de estaño dopado con flúor,  $\text{SnO}_2\text{:F}$  (*fluorine tin oxide*, FTO) se someten a un proceso de limpieza en baño ultrasónico. Primero en microjabón Alconox disuelto en agua destilada al 10 % *m/V* durante 20 min, posteriormente se lavan con agua destilada y se vuelven a poner en un baño ultrasónico en agua destilada por 10 min. Después, se hace un baño ultrasónico en acetona por 10 min. Por último, se usa un baño ultrasónico en etanol anhidro durante 10 min, y finalmente se conservan en un recipiente cerrado con etanol anhidro hasta que son utilizados. El secado de los sustratos se realiza con aire comprimido justo antes del depósito.



Figura 4.2: Equipo de depósito por centrifugado Laurell WS-200.

### 4.1.3 Depósito de la solución y tratamiento térmico

Una vez preparada la solución y limpios los sustratos, se realiza el depósito. En los experimentos se controlaron tres variables: velocidad de giro ( $\omega$ ), tiempo ( $t$ ) y número de capas depositadas. Se utilizó un equipo de centrifugado Laurell WS-200 (Figura 4.2).

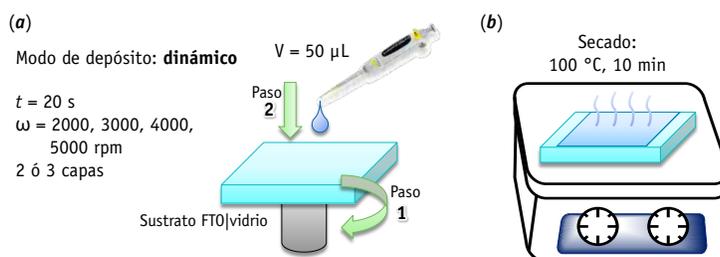


Figura 4.3: Proceso de depósito película  $\text{TiO}_2$ : (a) depósito dinámico, (b) secado.

El proceso de depósito dinámico consistió en tomar un volumen fijo de solución ( $50 \mu\text{L}$ , micropipeta Thermo Electron Finnippette,  $5\text{--}50 \mu\text{L}$ ) y mientras que el sustrato gira de forma estable en la velocidad angular elegida ( $\omega = 2000, 3000, 4000$  o  $5000 \text{ rpm}$ ), se dispensa el líquido con la micropipeta de forma que éste pueda salir en un solo movimiento de forma controlada y sin goteo. A partir de ahí se realiza el conteo de  $t = 20 \text{ s}$ , en todos los casos (Figura 4.3a). Transcurrido ese tiempo, se cesa el movimiento y la película se coloca en una parrilla previamente calentada a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , donde se deja secando durante 10 min (Figura 4.3b) y se retira para enfriarse a temperatura ambiente por 5 min en un platillo de aluminio. Se repite lo anterior dos veces más, para completar el dispensado de tres capas de  $\text{TiO}_2$ .

Las películas se someten a un tratamiento térmico de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h en un horno cerrado (Thermolyne 47900), con una rampa de calentamiento de  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , y un enfriamiento aproximado de  $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta temperatura ambiente.

El proceso se resume en la Figura 4.4.

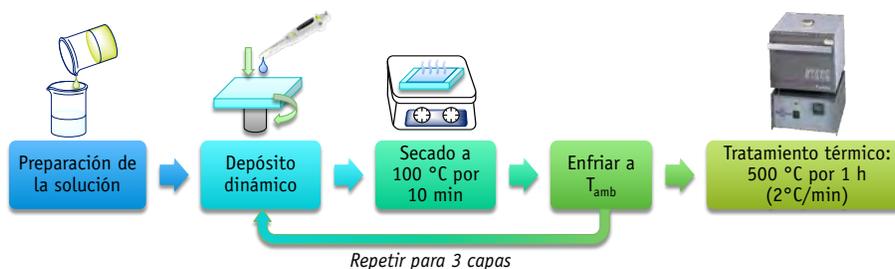


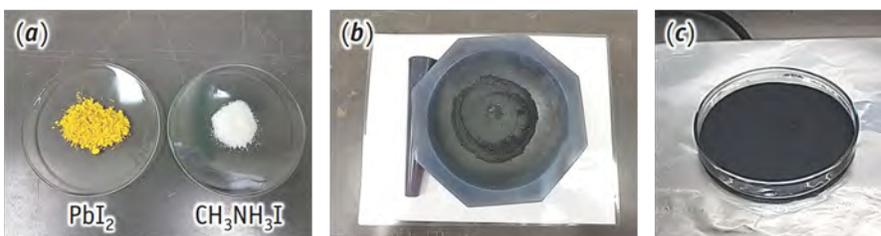
Figura 4.4: Proceso de depósito de películas de  $\text{TiO}_2$ .



## 4.2 SÍNTESIS DEL POLVO DE PEROVSKITA HÍBRIDA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Para la síntesis del polvo de la fase perovskita y su posterior uso en las soluciones para el depósito de películas, se adaptó un método de baño ultrasónico<sup>[74]</sup>. Los reactivos de partida son el yoduro de plomo (II)  $\text{PbI}_2$  [Sigma Aldrich, 99 %] y yoduro de metilamonio  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  [Great Sollar Cell Inc., 99 %]; adicionalmente se utilizó diclorometano  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como medio dispersante en el baño ultrasónico [Sigma Aldrich, 99.5 %].

Se pesaron las cantidades estequiométricas de  $\text{PbI}_2$  y  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (**Figura 4.5a**), se trituraron primero por separado, después juntos en un mortero de ágata. La molienda se realizó en un ambiente seco (sin líquido dispersante). Al comenzar la molienda, se aprecia un polvo café claro con grumos blancos, y conforme se forma la fase  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , adopta un color negruzco (**Figura 4.5b**).



**Figura 4.5:** Proceso de síntesis de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ : (a) precursores de partida, (b) polvo recién molido, y (c) polvo sonicado y seco.

Recién molido el polvo se transfirió a un vial de 25  $\text{cm}^3$  con septum de PTFE (*Teflón*) y se añadieron 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  por cada máximo de 2 g de polvo de perovskita a sintetizar. Una vez cerrado el vial, se puso en un baño ultrasónico (Branson CPX3800H) durante 4 h. En todos los casos, se partió de temperatura ambiente, al terminar las 4 h de sonicado, la temperatura subió hasta  $\sim 45^\circ\text{C}$ . Para recuperar el polvo, se agitó el vial y se transfirió rápidamente su contenido a una caja Petri de vidrio, el polvo asentado se arrastró con lavados con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hasta vaciar todo el vial. Esta mezcla de polvo sonicado de perovskita y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se separó por evaporación lenta del líquido a  $40^\circ\text{C}$  en parrilla (**Figura 4.5c**). El polvo secado se homogeneizó para posteriormente guardarse en un vial común y seco, expuesto al aire libre sin sellado ulterior. Dicho polvo tuvo la fase de perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , ahora estable en aire atmosférico. Parte del polvo se preservó por alrededor de 4 meses para su posterior análisis en difracción de rayos X.

## 4.3 DEPÓSITOS DE $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Una vez obtenido el polvo de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , a partir de él se prepararon las soluciones que se usaron para depositar las películas por centrifugado.

### 4.3.1 Preparación de soluciones a depositar

Los precursores utilizados fueron: yoduro de metilamonio y plomo (II)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (sintetizado previamente), dimetilformamida ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>NCHO (DMF), dimetilsulfóxido ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>SO (DMSO) [ambos solventes Sigma Aldrich, 99 %].

Las soluciones se prepararon por el pesado de la cantidad requerida de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  para una concentración de 75 % *m/V* o 30 % *m/V*, en el volumen requerido de solvente, y posteriormente una agitación durante 15 min. Se establecieron tres formaciones de solución, en función de la naturaleza del solvente para el estudio del poder de elución: las soluciones hechas usando DMF se nombraron como S1, se identificaron como S2 las soluciones elaboradas tanto con DMF como con DMSO en una proporción 1:1 en volumen, mientras que las elaboradas con DMSO se identificaron como S3, lo que se indica en la **Tabla 4.2**. Para garantizar la ausencia de burbujas de aire dentro de la solución, la solución se puso en baño ultrasónico durante 1 min. Las soluciones preparadas se guardaron en viales de vidrio ámbar con septum de PTFE y almacenadas en aire. Todas las soluciones fueron transparentes, de color amarillo intenso.



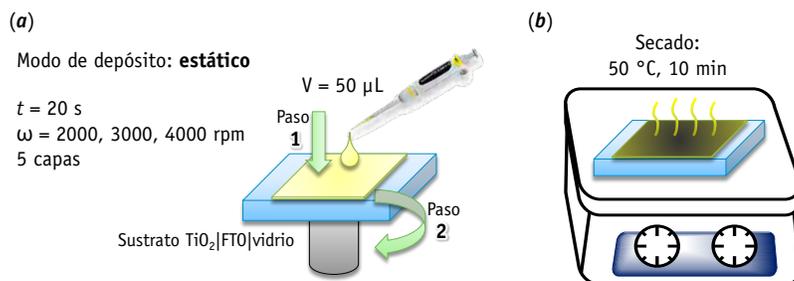
**Tabla 4.2:** Nomenclatura de soluciones utilizadas, estudio del efecto del solvente.

Solución	Solvente(s)	Concentraciones (% m/V)
S1	DMF	75 % y 30 %
S2	DMF + DMSO (1:1 V/V)	
S3	DMSO	

Las concentraciones (75 y 30 %  $m/V$ ) se eligieron mediante los ensayos de solubilidad de la perovskita en las tres soluciones. Para ello, se tomó un volumen fijo de cada uno de los solventes y se añadió polvo de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  hasta llegar a una solución sobresaturada. La mayor concentración (75 %  $m/V$ ) se eligió como la menor de la solubilidad común a las tres soluciones. La de menor concentración (30 %  $m/V$ ) se eligió posteriormente, como alternativa al estudio de la influencia de la concentración en el tamaño de grano. Esto dio un total de seis soluciones a estudiar: S1 (75 %, DMF), S2 (75 %, DMF + DMSO), S3 (75 %, DMSO), S1 (30 %, DMF), S2 (30 %, DMF + DMSO), y S3 (30 %, DMSO).

#### 4.3.2 Depósito de las capas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Los depósitos de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  se realizaron en sustratos de  $\text{TiO}_2|\text{FTO}|\text{vidrio}$ , cuya capa de  $\text{TiO}_2$  se preparó con la proporción 2:1 de  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ , a 5000 rpm por 20 s. Se estudiaron ambos modos de depósito: dinámico y estático.

**Figura 4.6:** Proceso de depósito de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ : (a) depósito estático y (b) secado.

En todos los depósitos se utilizó un volumen fijo de  $50.0 \mu\text{L}$  (micropipeta Thermo Electron Finnippette,  $5\text{--}50 \mu\text{L}$ ), un tiempo de giro  $t = 20$  s y en atmósfera ambiente. En los casos de depósito dinámico, se mantuvo fija la velocidad de giro en  $\omega = 4000$  rpm. En los depósitos estáticos, se llenó toda su superficie del sustrato con la solución, después se puso a girar. El giro tomaba alrededor de 2 s en llegar a la velocidad preestablecida de  $\omega = 2000, 3000$  o  $4000$  rpm. El secado se realizó a  $50^\circ\text{C}$  durante 10 min para las cuatro primeras capas, la última capa se secó a  $100^\circ\text{C}$  por 10 min lo que cambio de color de amarillento a negrozco, indicativo de la obtención de la fase cristalina de la perovskita. Con este proceso, ilustrado en la **Figura 4.6**, se obtuvieron los depósitos de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3|\text{TiO}_2|\text{FTO}|\text{vidrio}$ .

Una vez depositadas las películas se guardaron inmediatamente en bolsas de polietileno de baja densidad (LDPE) con sellado térmico al vacío ( $P_{\text{vac}} \sim 75$  kPa) para preservarlas el mayor tiempo posible hasta el momento de su caracterización.

El proceso general desde la síntesis del polvo hasta el depósito de las películas se resume en la **Figura 4.7** de la siguiente página.



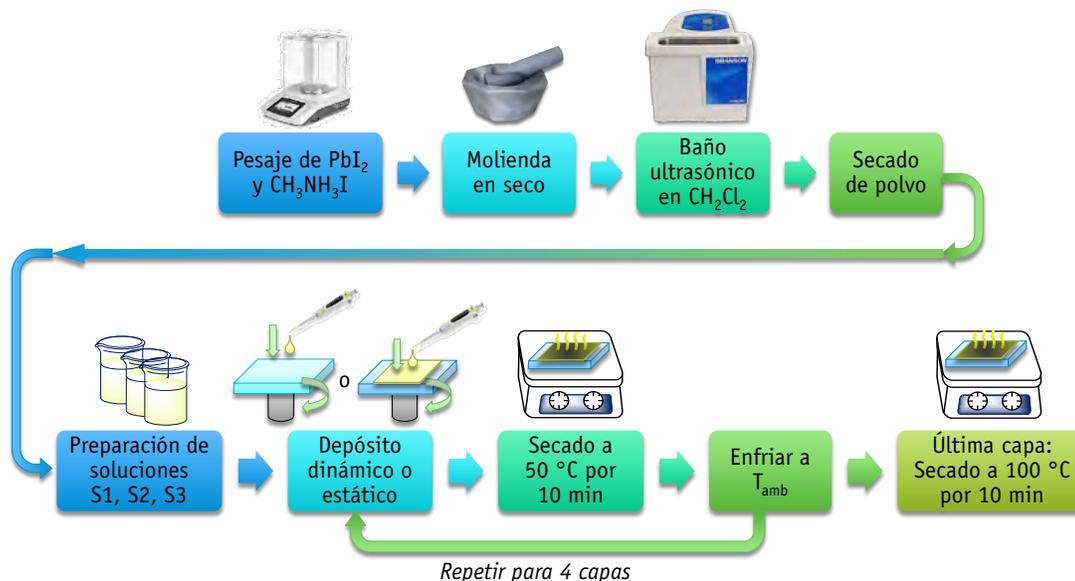


Figura 4.7: Proceso del depósito de películas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

## 4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 4.4.1 Caracterización cristalográfica

La identificación de fases cristalinas se obtuvo mediante la técnica de difracción de rayos X. En el caso de la difracción para el polvo de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , las medidas fueron realizadas en el equipo Rigaku Dmax2100 del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV), unidad Querétaro. Este equipo cuenta con un arreglo geométrico Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ), fuente de radiación de Cu, línea  $K\alpha_1$  ( $\lambda_{\text{Cu}, K\alpha_1} = 1.540598\text{ \AA}$ ), filtro de Ni, rejillas de divergencia y contador de centelleo. Las medidas de difracción en películas delgadas se realizaron en el equipo PANalytical del Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados (CIMAV), unidad Chihuahua, equipo con un arreglo de haz rasante, fuente de radiación de Cu, línea  $K\alpha_1$  ( $\lambda_{\text{Cu}, K\alpha_1} = 1.540598\text{ \AA}$ ), filtro de Ni, monocromador, rejillas de divergencia y contador de centelleo, donde las medidas se realizaron a  $\omega = 0.5^\circ$ .

### 4.4.2 Caracterización morfológica

Para la obtención de micrografías de superficie se utilizaron los equipos JEOL JXA-8530F (CINVESTAV, Querétaro) con filamento de LaB<sub>6</sub> y JEOL JIB-4500 (CNyN-UNAM, Ensenada) con filamento de W. Las medidas en ambos equipos se llevaron a cabo con voltajes de aceleración de 15 kV en modo de escaneo de electrones secundarios. Los mapeos de EDS se realizaron en el equipo JEOL JIB-4500 (CNyN-UNAM, Ensenada), con un conteo energético de 0.24 keV a 10 keV.

El análisis de imágenes para la determinación de tamaños de partícula se realizó con el programa *ImageJ* v1.47, utilizando la herramienta de medición en línea recta. Para la obtención de la estadística de medición de longitudes, se realizaron 50 medidas por micrografía.



## Análisis de resultados

*“La frase más excitante en ciencia, la que anuncia nuevos descubrimientos no es ‘Eureka!’, sino ‘Es extraño...’”*

Isaac Asimov (bioquímico, escritor y divulgador)

Aquí se muestran los resultados sobre la película de  $\text{TiO}_2$ , el polvo de la perovskita híbrida de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  y las capas de dicha perovskita. En estas últimas se estudiaron las características morfológicas, cristalinas y la degradación en función del tipo de solvente, el tipo de depósito (estático o dinámico), la concentración de la solución y la velocidad de giro.



## 5.1 ESTUDIO DE LA CAPA DE TiO<sub>2</sub>

### 5.1.1 Caracterización cristalográfica

A continuación, se muestran los difractogramas de las películas TiO<sub>2</sub>|vidrio para las películas obtenidas a 5000 rpm por 20 s y tres capas, donde se varió la proporción H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> en 1:2 y 2:1 en volumen (**Figura 5.1**).

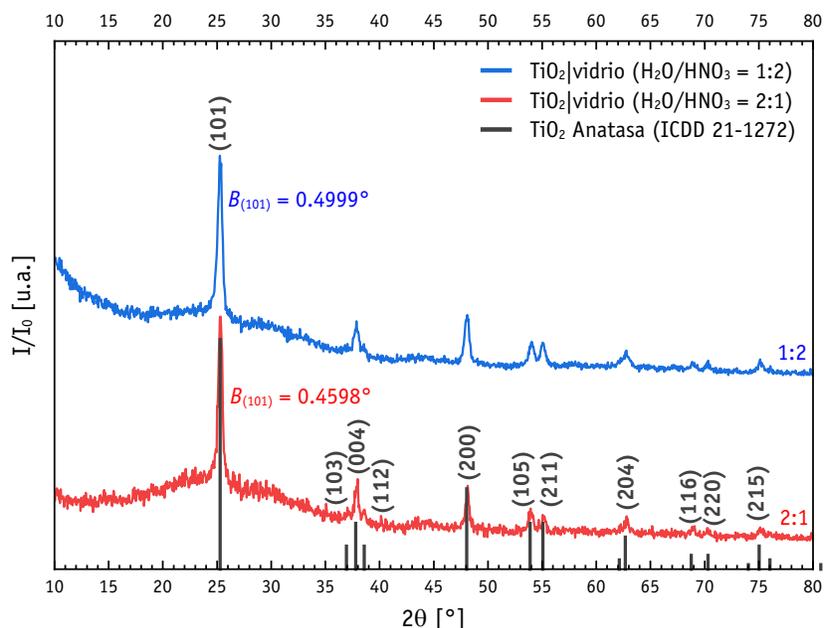


Figura 5.1: XRD de películas TiO<sub>2</sub>|vidrio.

El depósito cuya solución precursora contiene una proporción H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> de 2:1 es la que muestra mejor resolución de la fase TiO<sub>2</sub> anatasa (ICDD 21-1272), con un ancho de pico característico (101) a la mitad de la altura ( $B_{(101)}$ ) menor con respecto a la solución con proporción H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> de 1:2. Usando la ecuación de Scherrer (ecuación 3.35), se calculó el tamaño de grano ( $\tau$ ) con:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\frac{\pi}{180} B_{(101)} \cos \theta_{(101)}} \quad [\text{Ec.: 5.1}]$$

Donde:

$k = 1.107^{[75]}$ ;  $\lambda_{\text{Cu, K}\alpha 1} = 1.540598 \text{ \AA}$ ;

$B_{(101)}$ , ancho de pico (101) a la mitad de la altura [°];

$\theta_{(101)}$ : ángulo de Bragg del plano (101) [°].

Los valores obtenidos se resumen en la **Tabla 5.1**. Todas las incertidumbres reportadas en este capítulo (de la forma  $y = x \pm u$ ) están multiplicadas por un factor de cobertura  $\kappa = 2$ , para un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 5.1:** Cálculo del tamaño de grano mediante la ecuación de Scherrer para las películas TiO<sub>2</sub>|vidrio.

Película	$2\theta_{(101)}$ [°]	$B_{(101)}$ [°]	$\tau$ [nm]
TiO <sub>2</sub>  vidrio (H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub> = 1:2)	25.27105	0.4999 ± 0.0129	19.7 ± 2.0
TiO <sub>2</sub>  vidrio (H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub> = 2:1)	25.32375	0.4598 ± 0.0121	21.4 ± 2.3

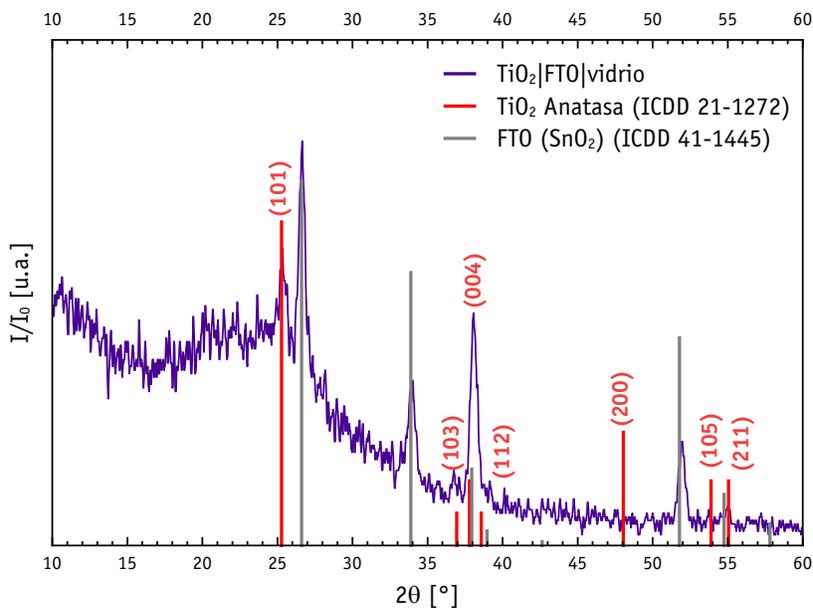
La película TiO<sub>2</sub>|vidrio con relación H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> = 2:1 es la elegida para los posteriores depósitos, ya que su tamaño de grano es mayor, lo que implica una mayor densidad y menos pérdidas de conducción debidas a cargas en las fronteras de grano<sup>[76]</sup>. Las condiciones de obtención de esta película se presentan en la **Tabla 5.2**.



**Tabla 5.2:** Condiciones de preparación de películas de  $\text{TiO}_2$  por centrifugado.

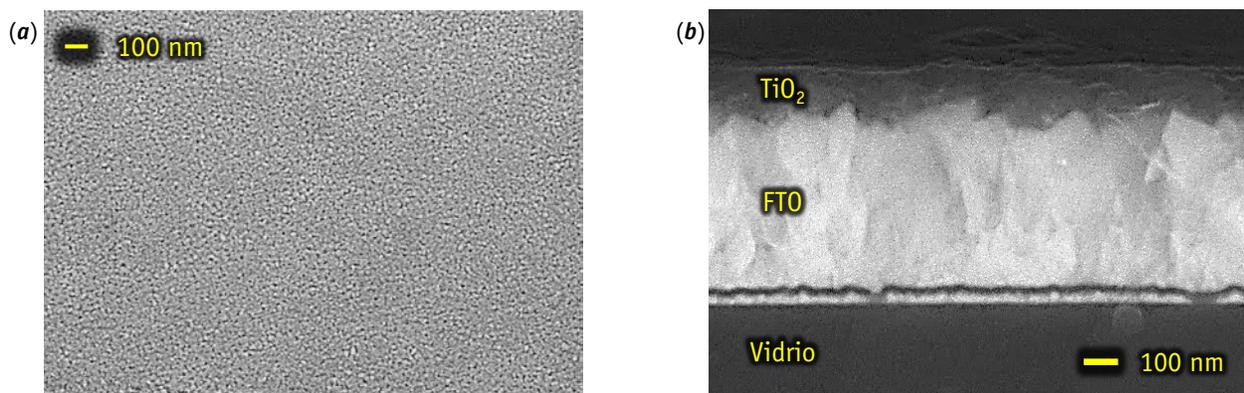
Variable	Parámetros			
Composición de la solución	$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	EtOH	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HNO}_3$
	1.2 mL	8.0 mL	0.2 mL	0.1 mL
Tratamiento de la solución	Disolver el $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ en EtOH, posteriormente añadirlo al $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ en EtOH, conservar en baño de hielo $\sim 0^\circ\text{C}$			
Modo de depósito	Dinámico			
Velocidad angular, $\omega$	5000 r/min			
Tiempo de giro, $t$	20 s			
Número de capas	3 capas			
Secado entre capas	100 $^\circ\text{C}$ por 10 min			
Tratamiento térmico	T = 500 $^\circ\text{C}$ por 1 h, rampa: 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$			

Las condiciones de la **Tabla 5.2** fueron las utilizadas en los depósitos sobre FTO|vidrio, cuyo difractograma se muestra en la **Figura 5.2**. El difractograma del sustrato de FTO|vidrio se presenta en el **Anexo 7.2**, *pág.* 67.

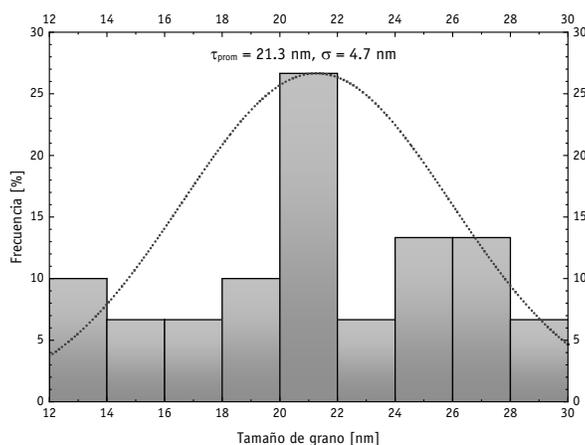
**Figura 5.2:** XRD de  $\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{vidrio}$ .

### 5.1.2 Caracterización microestructural

La morfología superficial y transversal de las películas TiO<sub>2</sub>|FTO|vidrio se muestra en la **Figura 5.3**. A partir de ellas se midió el diámetro promedio de los granos, cuyo histograma de distribución se muestra en la **Figura 5.4**. El tamaño de grano promedio determinado por esta técnica fue de  $\tau = 21.3 \text{ nm} \pm 9.3 \text{ nm}$ , valor que coincide dentro de la incertidumbre, con los  $21.4 \text{ nm} \pm 2.3 \text{ nm}$  estimados por la técnica de XRD mostrado en la **Tabla 5.1**. Las incertidumbres de las medidas por micrografía se reportan como el doble de la desviación estándar ( $\sigma$ ) de la Gaussiana ajustada en el respectivo histograma, es decir, las medidas se reportan de la forma  $\tau = x \pm 2\sigma$ .



**Figura 5.3:** Micrografías de SEM (a) superficial y (b) transversal de la película TiO<sub>2</sub>|FTO|vidrio.



**Figura 5.4:** Histograma de distribución de tamaño de grano para la película TiO<sub>2</sub>|FTO|vidrio.

El espesor de la película de TiO<sub>2</sub>, determinado con la imagen de SEM transversal de la **Figura 5.3b**, fue de  $134 \text{ nm} \pm 52 \text{ nm}$ ; mientras que el de la capa de FTO fue de  $518 \text{ nm} \pm 53 \text{ nm}$ . La alta incertidumbre está asociada a la alta rugosidad de la capa de FTO. La rugosidad superficial promedio del TiO<sub>2</sub> medida por perfilometría fue de  $8.2 \text{ nm} \pm 0.3 \text{ nm}$ . Los datos anteriores se resumen en la **Tabla 5.3**.

**Tabla 5.3:** Tamaño de grano, espesor y rugosidad de los depósitos de TiO<sub>2</sub>|FTO|vidrio.

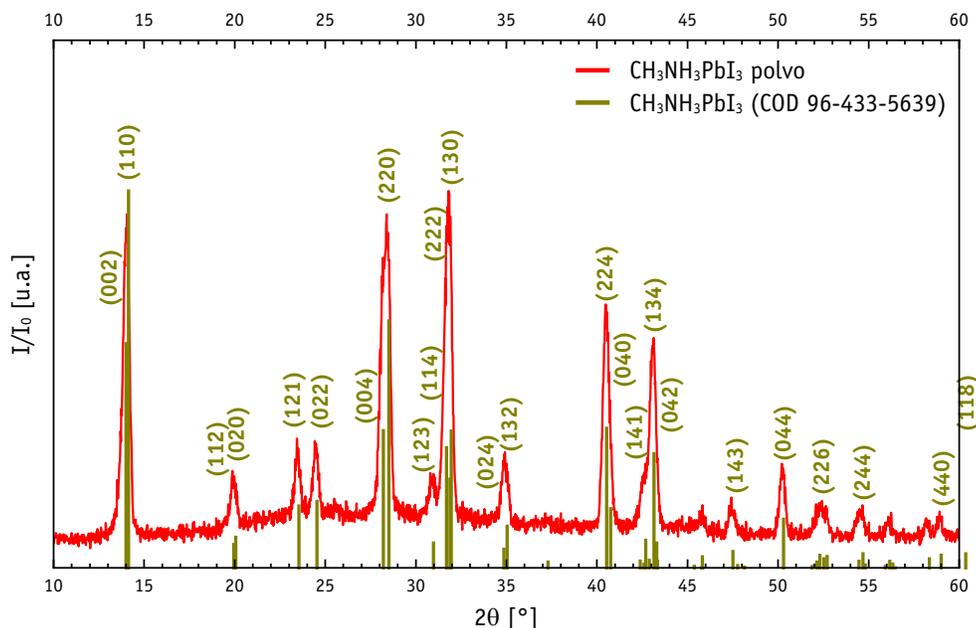
Parámetro	Valor [nm]
Tamaño de grano de TiO <sub>2</sub> (superficie)	$21.3 \pm 9.3$
Espesor película de TiO <sub>2</sub>	$134 \pm 52$
Rugosidad superficial película de TiO <sub>2</sub>	$8.2 \pm 0.3$
Espesor película de FTO	$518 \pm 53$



## 5.2 ESTUDIO DEL POLVO DE PEROVSKITA HÍBRIDA DE $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

### 5.2.1 Caracterización cristalográfica

La perovskita híbrida  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  en polvo, obtenida mediante el método de baño ultrasónico en diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) se guardó en un vial en condiciones ambientales, a temperaturas que oscilaron entre los 16 °C y 28 °C, y humedades relativas entre el 12 % y 65 %. Este polvo, utilizado para el depósito de las subsecuentes películas, se le tomó un difractograma luego de 96 días de preparación, el cual mostró la fase pura de la perovskita, la  $\beta$ -tetragonal (COD 96-433-5639, CIF no. 4335638), que es la esperada a temperatura ambiente<sup>[34], [77]–[79]</sup>, y sin fases secundarias, como se ve en el difractograma de la **Figura 5.5**.



**Figura 5.5:** XRD del polvo de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  tomado 96 días posteriores a la síntesis.

La explicación sobre la estabilidad conferida por el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  es que debido a que su alta constante dieléctrica, permite la solvatación y formación de estados de transición, lo que favorece productos con altas constantes dieléctricas, tal como lo es el  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Aunado a que los componentes del  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  son insolubles en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , lo que le confiere una estabilidad adicional al favorecer la rápida segregación y cristalización de la perovskita. También se ha encontrado que posiblemente queden pequeñas trazas de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  adsorbidas en la superficie de los granos de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , no obstante, aún no se ha logrado explicar cómo exactamente el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ayuda a estabilizar a la perovskita por tanto tiempo<sup>[74]</sup>.

### 5.2.2 Caracterización morfológica

La micrografía del polvo de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , obtenida 90 días posteriores a la síntesis, se muestra en la **Figura 5.6**. En ella se observan granos grandes que miden entre 6 y 21  $\mu\text{m}$  ( $\tau_{\text{prom}} = 13.7 \mu\text{m} \pm 7.2 \mu\text{m}$ ), en combinación con gránulos pequeños de 1  $\mu\text{m}$  o menos. Es posible que estos pequeños gránulos se hayan formado por la fragmentación de los granos principales debido al proceso de sonicado<sup>[74]</sup>. El histograma de distribución de tamaños de grano se muestra en la **Figura 5.7**.



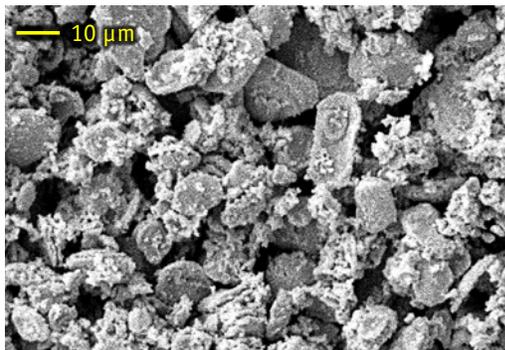


Figura 5.6: SEM del polvo de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  tomado 90 días posteriores a la síntesis.

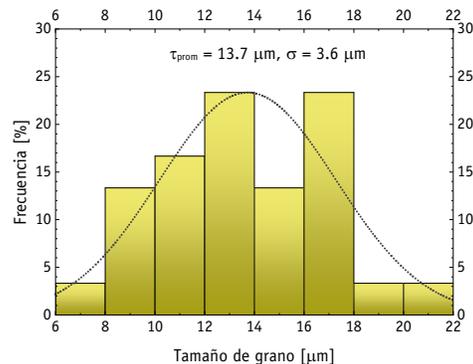


Figura 5.7: Histograma de la distribución de tamaño de grano en el polvo de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

### 5.2.3 Solubilidad del polvo de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Para preparar los depósitos es necesario disolver el polvo de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ya obtenido. Para ello, previamente se determinó el límite de solubilidad del polvo en los solventes propuestos: DMF, DMF + DMSO y DMSO. La solubilidad de cada uno se muestra en la **Tabla 5.4**.

Tabla 5.4: Solubilidad de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  en los solventes estudiados.

Nombre de la muestra	Solvente	Solubilidad [% m/V]
S1	DMF	Miscible <sup>1</sup>
S3	DMSO	80 %
S2	DMF + DMSO	95 %

Al ser en DMSO el solvente con el que se tiene la menor solubilidad (del 80 %), para el depósito de las películas se eligió preparar todas las soluciones al 75 %, el cual es un valor cercano al punto de saturación, para así comparar el efecto del solvente. En todos los casos las soluciones son estables en aire, pero deben resguardarse lejos de fuentes de humedad alta para evitar la degradación en los vapores saturados que eventualmente condensan en las paredes del recipiente.

## 5.3 ESTUDIO DE LOS DEPÓSITOS DE $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3|\text{TiO}_2|\text{FTO}|\text{VIDRIO}$

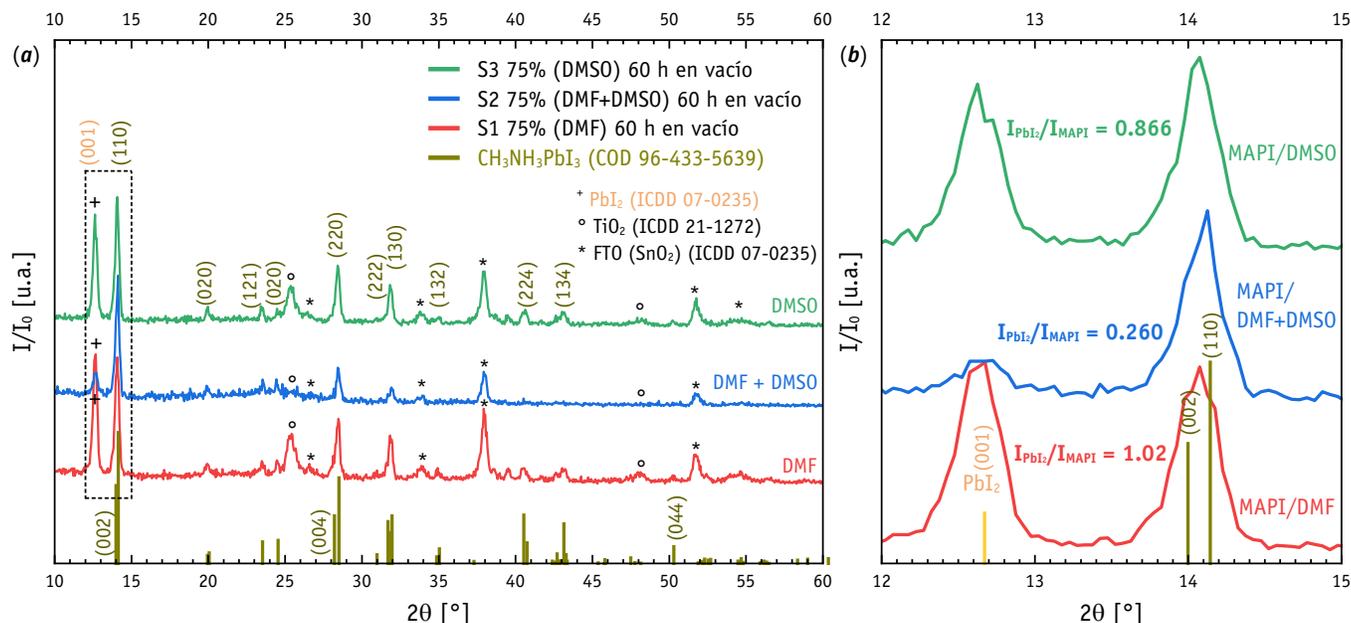
A continuación se presenta el estudio de la caracterización cristalográfica y morfológica de los depósitos de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3|\text{TiO}_2|\text{FTO}|\text{vidrio}$ , en los cuales se variaron: el tipo de solvente, la concentración de la solución y la velocidad de giro.

### 5.3.1 Efecto del solvente en la degradación con soluciones al 75 %

Los difractogramas de los depósitos elaborados a 4000 rpm por 20 s, en modo dinámico y solución al 75 % variando el solvente (DMF, DMF + DMSO, DMSO) se muestran en la **Figura 5.8a**. Éstos fueron tomados después de ~ 60 h, tiempo necesario para el traslado de las muestras al CIMAV en Chihuahua. Todas las muestras fueron empacadas al vacío para dicho traslado. Tales difractogramas permiten analizar el efecto que tiene el solvente en la cristalinidad y degradación de las películas. Se tomó como indicador de la degradación, la relación entre las intensidades  $I_{\text{PbI}_2}/I_{\text{MAPbI}_3}$  del pico (001) del  $\text{PbI}_2$  y del pico (110) del  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , los que se encuentran en la zona entre  $12^\circ$  a  $15^\circ$ , tal y como se resaltan en la **Figura 5.8b**. Se busca entonces que la relación  $I_{\text{PbI}_2}/I_{\text{MAPbI}_3}$  sea lo más baja posible, lo que está relacionado con una menor tasa de degradación. El depósito usando la mezcla de solventes DMF + DMSO (muestra S2 75 %) es el que tiene el menor cociente  $I_{\text{PbI}_2}/I_{\text{MAPbI}_3}$  de 0.260, seguido por el hecho con solvente de DMSO, donde  $I_{\text{PbI}_2}/I_{\text{MAPbI}_3}$  es de 0.866, mientras que el depositado

<sup>1</sup> Soluble en todo el intervalo de composiciones en las unidades dadas.

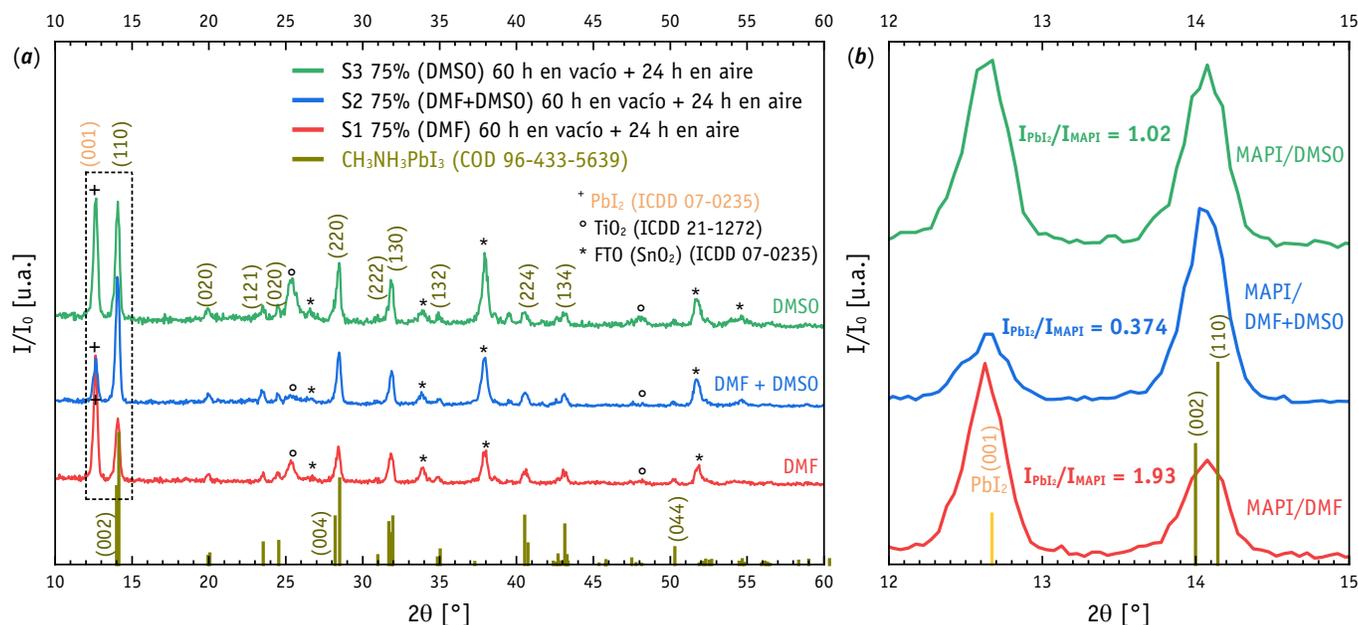




**Figura 5.8:** (a) XRD de depósitos de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3|\text{TiO}_2|\text{FTO}|\text{vidrio}$  elaboradas con una solución al 75 % en los solventes de DMF, DMSO y DMF + DMSO, en modo dinámico a 4000 rpm por 20 s, después de 60 h de ser almacenadas en vacío; y (b) ampliación de los picos (001) del  $\text{PbI}_2$  y (110) del  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

con solución en DMF fue el que exhibió mayor  $I_{\text{PbI}_2}/I_{\text{MAPI}}$ , de 1.02; lo que puede adjudicarse a las características combinadas de ambos solventes, como tensión superficial, presión de vapor y viscosidad. Además de los picos relacionados con las fases de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  y  $\text{PbI}_2$ , en la **Figura 5.8** aparecen picos asociados al sustrato de  $\text{TiO}_2|\text{FTO}|\text{vidrio}$ .

Después de exponer las muestras a condiciones ambientales por 24 h, ello posterior a la medida de los difractogramas de la **Figura 5.8**, se realizaron otros difractogramas los que se presentan en la **Figura 5.9**. En los cuales se observa un aumento en la tasa de degradación, ya que el cociente  $I_{\text{PbI}_2}/I_{\text{MAPI}}$  se incrementa de acuerdo a la **Tabla 5.5**. En la película con DMF (S1), la tasa de degradación es mayor, puesto que el cociente  $I_{\text{PbI}_2}/I_{\text{MAPI}}$  es de 1.02 justo después de desempacar la muestra al vacío; la cual aumenta hasta 1.93 (un 88.5 % de incremento) al exponer la película 24 h a condiciones



**Figura 5.9:** (a) XRD de depósitos de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3|\text{TiO}_2|\text{FTO}|\text{vidrio}$  elaboradas con una solución al 75 % en los solventes de DMF, DMSO y DMF + DMSO, en modo dinámico a 4000 rpm por 20 s, después de 60 h de ser almacenadas en vacío + 24 h de exposición al ambiente; y (b) ampliación de los picos (001) del  $\text{PbI}_2$  y (110) del  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .



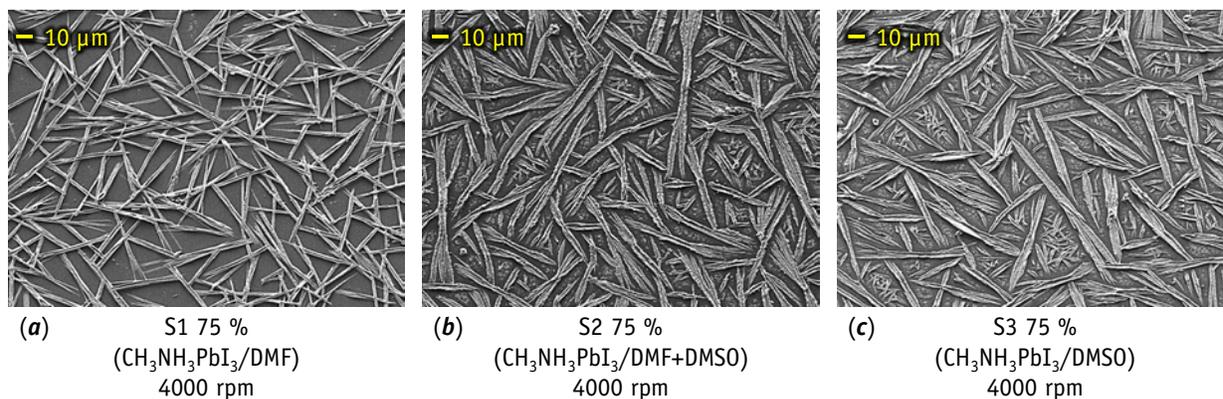
ambientales. Para la película hecha con solvente de DMSO (S2) la tasa de degradación es menor que la de DMF, ya que después de exponerla a condiciones ambientales por 24 h, el cociente referido aumenta de 0.866 a 1.02. En el caso de la mezcla de solventes (S3), la tasa de degradación se mantuvo como la más baja de las tres, puesto que la relación de intensidades es de 0.260 después de 60 h en vacío, y solo aumenta a 0.374 al exponerla al ambiente por 24 h.

**Tabla 5.5:** Relación de intensidades de los picos (001) de  $\text{PbI}_2$  y (110) de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (MAPI) en películas depositadas con soluciones al 75% de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /solvente a 4000 rpm en modo dinámico.

Composición del 75% de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /solvente	$I_{\text{PbI}_2}/I_{\text{MAPI}}$ ( $t = 60 \text{ h}_{\text{vacío}}$ )	$I_{\text{PbI}_2}/I_{\text{MAPI}}$ ( $t = 60 \text{ h}_{\text{vacío}} + 24 \text{ h}_{\text{ambiente}}$ )	Variación <sup>1</sup> [%]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{DMF}$	$1.02 \pm 0.01$	$1.93 \pm 0.04$	$88.5 \pm 1.9$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{DMSO}$	$0.866 \pm 0.012$	$1.02 \pm 0.02$	$18.2 \pm 0.4$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{DMF}+\text{DMSO}$	$0.260 \pm 0.020$	$0.374 \pm 0.006$	$46 \pm 3$

### 5.3.2 Efecto del solvente en la morfología con soluciones al 75 %

La morfología de los depósitos preparados con una solución al 75 % y 4000 rpm, consta de *agujas*, en el caso en el que se usa DMF; o *fibras* ramificadas para DMSO y para la mezcla de solventes; en todos los casos no se cubre el sustrato, tal como se observa en la **Figura 5.10**. Las agujas están ligeramente encimadas y tienen anchos promedio ( $a_{\text{prom}}$ ) de  $2.6 \mu\text{m}$ , con una distribución de anchos que van de 1 a  $5 \mu\text{m}$ , la longitud promedio de estas agujas ( $\ell_{\text{prom}}$ ) es de  $42 \mu\text{m}$ , siendo la mínima de  $20 \mu\text{m}$  y la máxima de  $73 \mu\text{m}$  (**Figura 5.13a**). Las fibras, por otro lado, tienen anchos, las más grandes, de alrededor  $5 \mu\text{m}$ , lucen acanaladas, aplanadas y cubren más el sustrato, ello para del DMSO (**Figura 5.10c**); en el caso de las fibras obtenidas con la mezcla de solventes el ancho promedio es intermedio a las dos anteriores, de alrededor de  $3 \mu\text{m}$ . Los largos promedio de las fibras son de  $33 \mu\text{m}$  para DMSO, y de  $44 \mu\text{m}$  para la mezcla de solventes, donde se observó una distribución más amplia de longitudes de fibra, desde  $6 \mu\text{m}$  hasta  $102 \mu\text{m}$ . Los histogramas de distribución de anchos y longitudes de fibra para estas películas se muestran en la **Figura 5.13**.



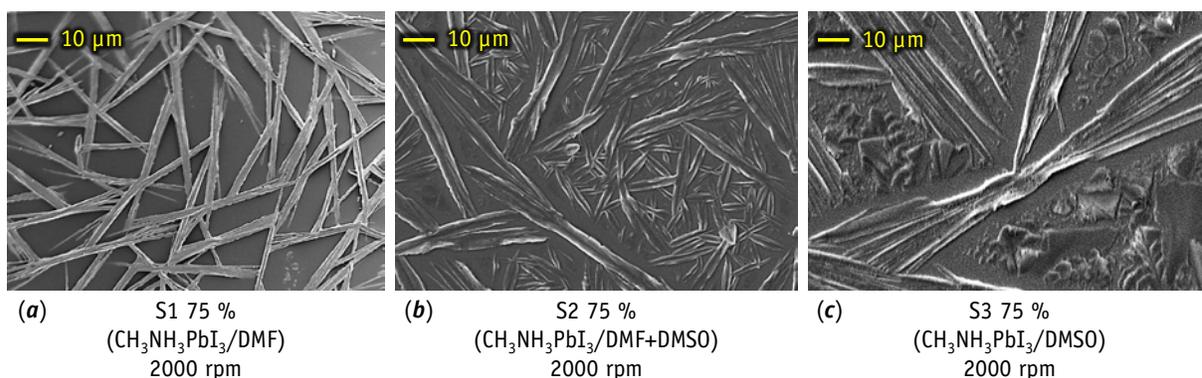
**Figura 5.10:** Micrografías de SEM de los depósitos de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3|\text{TiO}_2|\text{FTO}|\text{vidrio}$  para las soluciones al 75% a 4000 rpm: (a) con solvente DMF, (b) con mezcla de solventes DMF y DMSO, y (c) con solvente DMSO.

<sup>1</sup> Definida como: % variación =  $(I/I_{\text{final}} - I/I_{\text{inicial}})/(I/I_{\text{inicial}}) \times 100 \%$ .

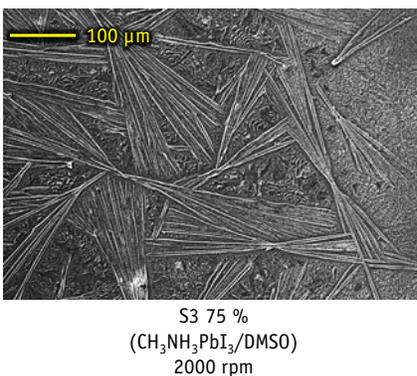


### 5.3.3 Efecto de la velocidad de giro en la microestructura con soluciones al 75 %

En la **Figura 5.11** se muestran las micrografías de SEM para los depósitos elaborados en las condiciones anteriores, es decir, con soluciones al 75 %, pero se disminuyó la velocidad de giro a 2000 rpm. Tanto las fibras como las agujas más gruesas aumentan su ancho en alrededor de  $1\ \mu\text{m}$ , en comparación con los depósitos elaborados a 4000 rpm. En el caso de DMF, las agujas tienen menor longitud, ya que pasaron de  $42\ \mu\text{m}$  ( $\sigma = 12\ \mu\text{m}$ ) con 4000 rpm, a  $29\ \mu\text{m}$  ( $\sigma = 5\ \mu\text{m}$ ) con 2000 rpm (**Figura 5.13b**). Para el caso de las fibras con la mezcla de solventes, éstas casi duplicaron su ancho al pasar de  $2.9\ \mu\text{m}$  ( $\sigma = 1.6\ \mu\text{m}$ ) a 4000 rpm a  $4.5\ \mu\text{m}$  ( $\sigma = 2.3\ \mu\text{m}$ ) con 2000 rpm; además, la distribución de longitudes de fibra se concentró en dos grupos: uno de fibras medianas de  $2\ \mu\text{m}$  a  $48\ \mu\text{m}$  y otro de fibras más grandes de  $80\ \mu\text{m}$  a  $98\ \mu\text{m}$  (**Figura 5.13d**). En el depósito hecho con DMSO se observan fibras alargadas en combinación con granos en forma de escamas (ver **Figura 5.11c**), dichas fibras forman abanicos en direcciones opuestas y las regiones entre ellas están ocupadas por escamas, como se aprecia la ampliación de la zona de la **Figura 5.12**.



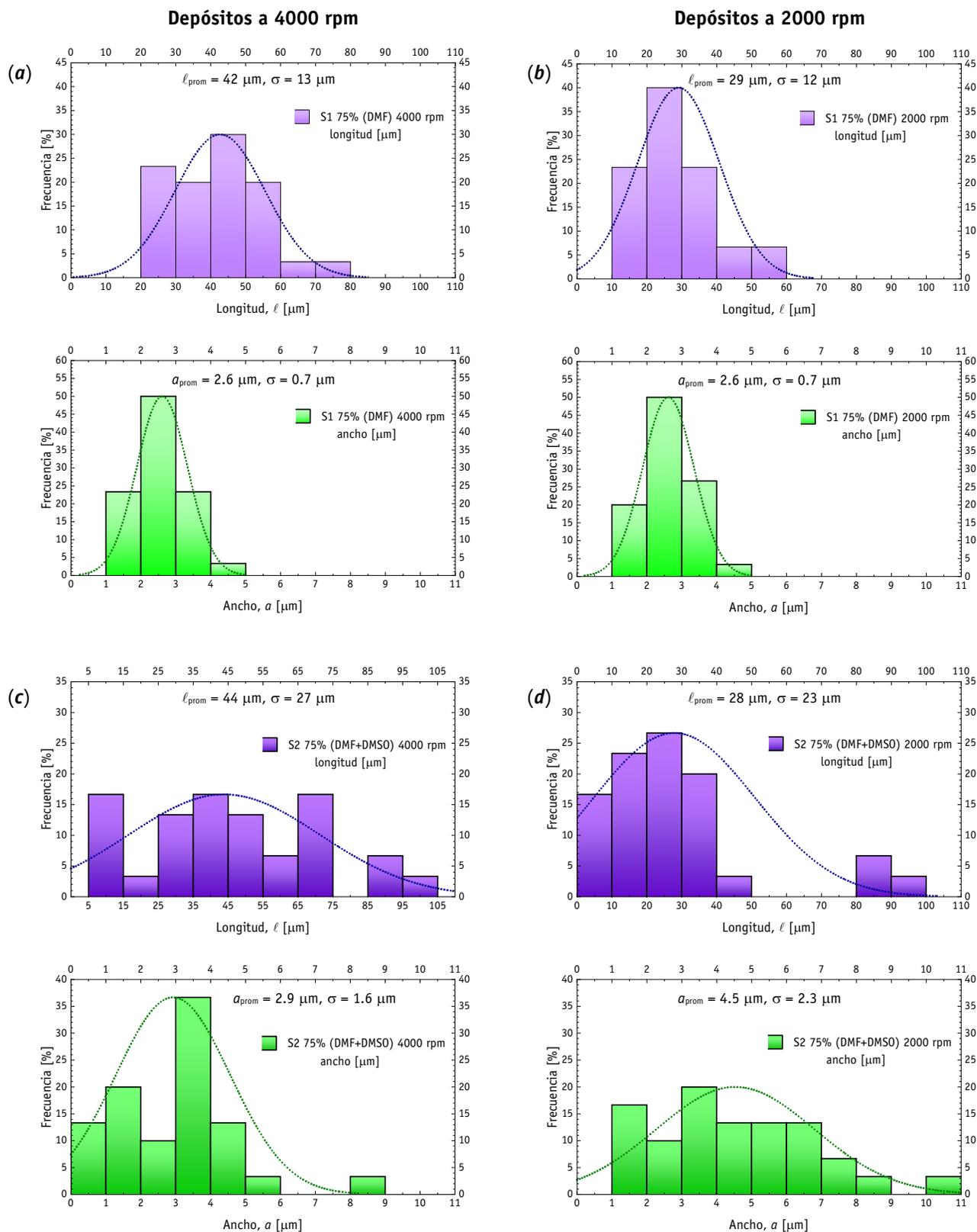
**Figura 5.11:** Micrografías de SEM de los depósitos de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{vidrio}$  para las soluciones al 75% a 2000 rpm y depósito dinámico (a) con solvente DMF, (b) mezcla de solventes DMF y DMSO, y (c) con solvente DMSO.



**Figura 5.12:** Vista de una mayor área de la Figura 5.11c.

Una comparación del efecto de la velocidad de giro en las distribuciones de ancho y longitud de fibra se da en los histogramas de la **Figura 5.13**.





**Figura 5.13:** Histogramas de ancho y longitud de las fibras obtenidas con soluciones al 75 % utilizando DMF (a) a 4000 rpm y (b) a 2000 rpm; con DMF + DMSO (c) a 4000 rpm y (d) a 2000 rpm; y con DMSO (e) a 4000 rpm y (f) a 2000 rpm. [Continúa en página siguiente]



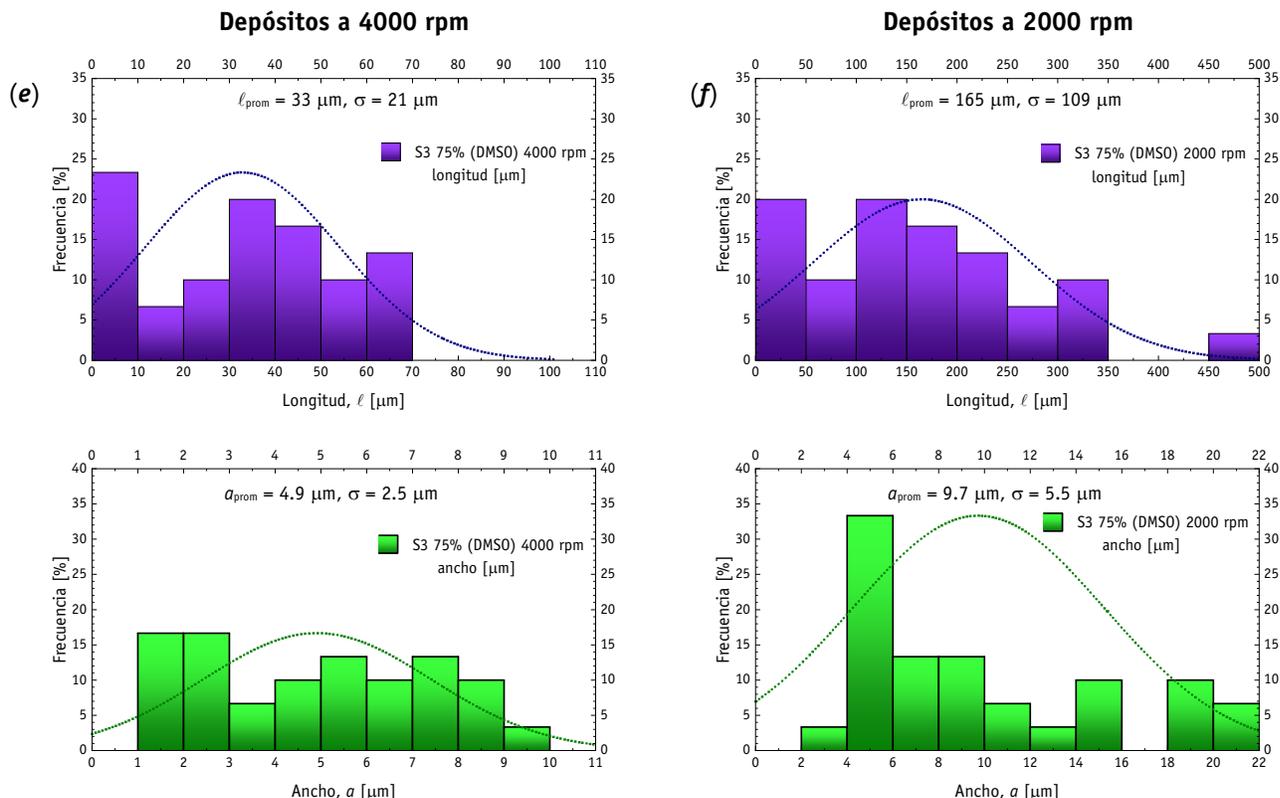


Figura 5.13: [Continúa de página anterior] Histogramas de ancho y longitud de las fibras obtenidas con soluciones al 75 % utilizando DMF (a) a 4000 rpm y (b) a 2000 rpm; con DMF + DMSO (c) a 4000 rpm y (d) a 2000 rpm; y con DMSO (e) a 4000 rpm y (f) a 2000 rpm.

La **Tabla 5.6** resume los valores de las medidas promedio de los histogramas de la **Figura 5.13**.

**Tabla 5.6:** Tamaño (ancho y longitud) de las fibras obtenidas con las soluciones al 75% de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/solvente a 4000 rpm y 2000 rpm en modo dinámico.

Composición del 75% de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /solvente	Ancho y longitud (σ) [μm]	
	ω = 4000 rpm	ω = 2000 rpm
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /DMF	a <sub>prom</sub> : 2.6 (0.7) l <sub>prom</sub> : 42 (13)	a <sub>prom</sub> : 2.6 (0.7) l <sub>prom</sub> : 29 (12)
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /DMSO	a <sub>prom</sub> : 4.9 (2.5) l <sub>prom</sub> : 33 (21)	a <sub>prom</sub> : 9.7 (5.5) l <sub>prom</sub> : 165 (109)
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /DMF+DMSO	a <sub>prom</sub> : 2.9 (1.6) l <sub>prom</sub> : 44 (27)	a <sub>prom</sub> : 4.5 (2.3) l <sub>prom</sub> : 28 (23)

Para discernir si la fase de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> se encontraba solo en las fibras o también cubría el sustrato, se realizaron mapeos de composición elemental con EDS, los que se muestran en la **Figura 5.14**, para mezcla de DMF + DMSO; y en la **Figura 5.15**, para DMSO.

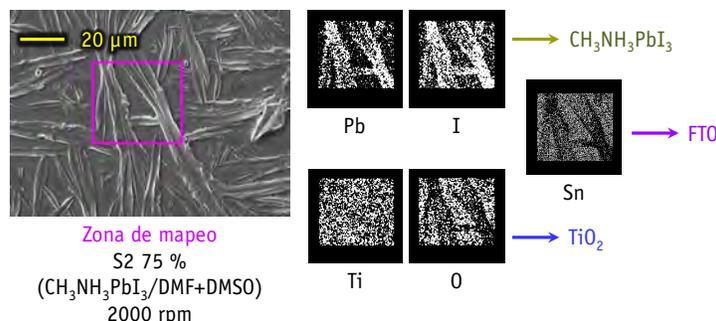
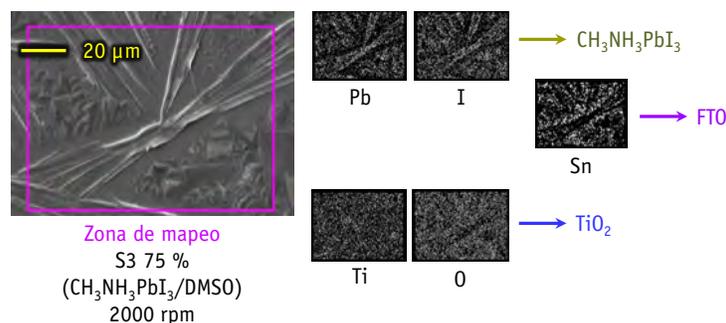


Figura 5.14: Mapeo EDS de la muestra S2 (DMF+DMSO) 75 %, para las señales de los elementos Pb, I, Ti, O, Sn.



En la mezcla de solventes, el mapeo de la **Figura 5.14** muestra que tanto el Pb como el I se encuentran principalmente en las fibras, por lo que ellas estarían formadas por  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ; el Ti, asociado al sustrato, está distribuido uniformemente en la zona analizada; y la señal para el Sn, debida el electrodo de FTO, se detecta en menor medida donde están las fibras, lo que igual ocurre para la señal de O.



**Figura 5.15:** Mapeo EDS de la película S3 (DMSO) 75 %, para las señales de los elementos Pb, I, Ti, O, Sn.

Un resultado similar se observa en el depósito elaborado con DMSO, excepto que la fase de perovskita también aparece en los granos entre las fibras (**Figura 5.15**).

### 5.3.4 Influencia de la concentración en la degradación en soluciones al 30 %

Con el fin de estudiar la influencia de la concentración de la solución, la velocidad angular y el tipo de depósito, se empleó una concentración más diluida al 30 %, se realizaron depósitos en modo estático con un tiempo de espera de 10 min previo al giro y se disminuyó la velocidad angular de 4000 a 3000 y 2000 rpm.

En la **Figura 5.16** se muestran los difractogramas para los depósitos hechos con soluciones al 30 %, en las mismas condiciones de depósito que los analizados en la **Figura 5.8**, es decir, una velocidad de giro de 4000 rpm durante 20 s, en depósito dinámico. Los difractogramas también fueron tomados después de 60 h, inmediatamente al sacar las muestras de su empaçado al vacío. La mayor tasa de degradación fue en la película con solvente de DMF, seguido por la elaborada con DMSO y por último aquella donde se usó la mezcla de solventes, ello debido a que los cocientes  $I_{\text{PbI}_2}/I_{\text{MAPI}}$  fueron de 1.64 para DMF, de 1.13 para DMSO y 1.05 para la mezcla de solventes; valores mayores respectivamente, a los obtenidos en las películas depositadas con la solución al 75 % (ver **Tabla 5.5**). Una comparación de estos valores se da en la **Tabla 5.7**.

**Tabla 5.7:** Relación de intensidades de los picos (001) de  $\text{PbI}_2$  y (110) de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (MAPI) en depósitos con soluciones de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /solvente al 30 % y 75 %, a 4000 rpm en modo dinámico.

Composición	$I_{\text{PbI}_2}/I_{\text{MAPI}}$ ( $t = 60$ h vacío)	$I_{\text{PbI}_2}/I_{\text{MAPI}}$ ( $t = 60$ h vacío)	Diferencia <sup>1</sup>
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /solvente	Sol. 30 %, 4000 rpm	Sol. 75 %, 4000 rpm	[%]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /DMF	$1.64 \pm 0.04$	$1.02 \pm 0.01$	$60.8 \pm 2.6$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /DMSO	$1.13 \pm 0.02$	$0.866 \pm 0.012$	$30.5 \pm 2.5$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /DMF+DMSO	$1.05 \pm 0.02$	$0.260 \pm 0.020$	$300 \pm 8$

<sup>1</sup> Definida como: % variación =  $(I/I_{30\%} - I/I_{75\%})/(I/I_{75\%}) \times 100$  %.



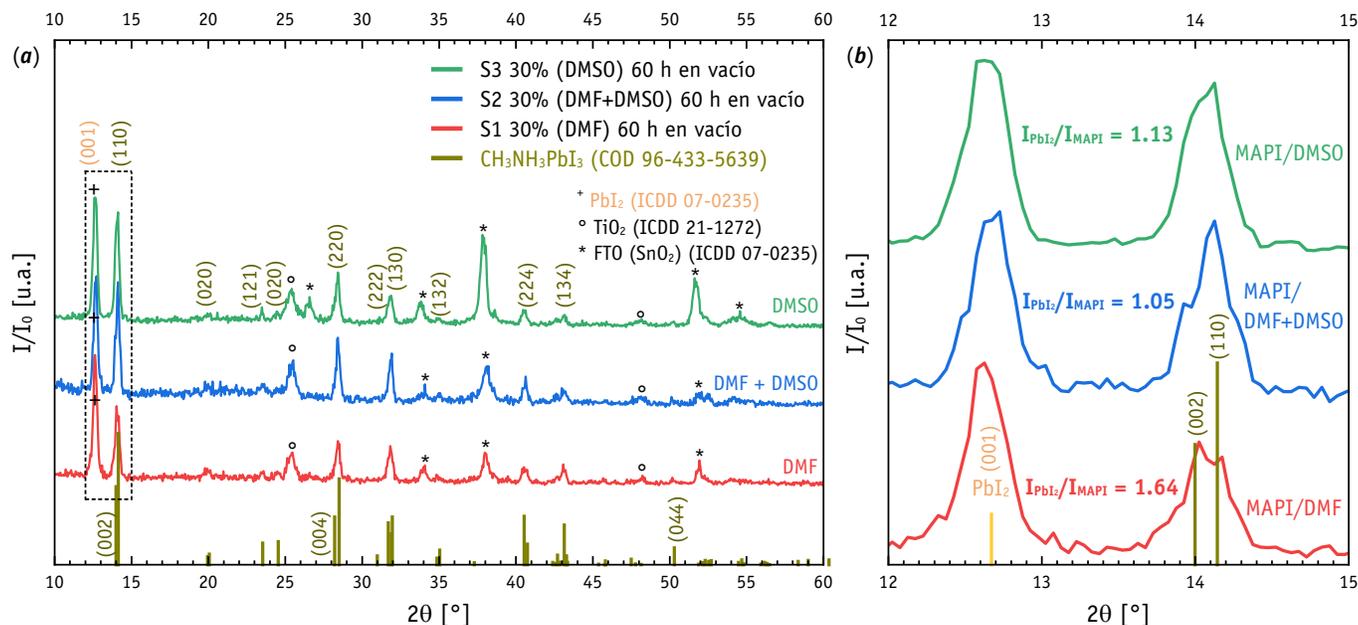


Figura 5.16: (a) XRD de depósitos de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio elaboradas con una solución al 30 % en los solventes de DMF, DMSO y DMF + DMSO, en modo dinámico a 4000 rpm por 20 s, después de 60 h de ser almacenadas en vacío; y (b) ampliación de los picos (001) del PbI<sub>2</sub> y (110) del CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>.

### 5.3.5 Efecto en la degradación del depósito estático con soluciones con DMF al 30 %

Al realizar un depósito en modo estático, con reposo de 10 min previo al giro a 4000 rpm, se obtiene una tasa de degradación menor, tal como se demostró para los depósitos con DMF, ya que el cociente  $I_{PbI_2}/I_{MAPI}$  (obtenido de la Figura 5.17) luego de 60 h en vacío disminuyó de 1.64 a 1.01, lo que representa una disminución del 38.4 %. Adicionalmente, el cociente  $I_{PbI_2}/I_{MAPI}$  luego de 60 h en vacío + 24 h en condiciones ambientales también tuvo una mejoría con el modo estático, al pasar de 1.92 a 1.32. Dichos datos se resumen en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8: Tasa de degradación en depósitos con soluciones de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/DMF al 30 %, a 4000 rpm en modo dinámico o estático.

Condición de depósito CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /DMF	$I_{PbI_2}/I_{MAPI}$ ( $t = 60$ h <sub>vacío</sub> )	$I_{PbI_2}/I_{MAPI}$ ( $t = 60$ h <sub>vacío</sub> + 24 h <sub>ambiente</sub> )	Variación [%]
Depósito dinámico	1.64 ± 0.04	1.92 ± 0.05	17.1 ± 3.5
Depósito estático, con reposo de 10 min	1.01 ± 0.02	1.32 ± 0.03	30.7 ± 3.0

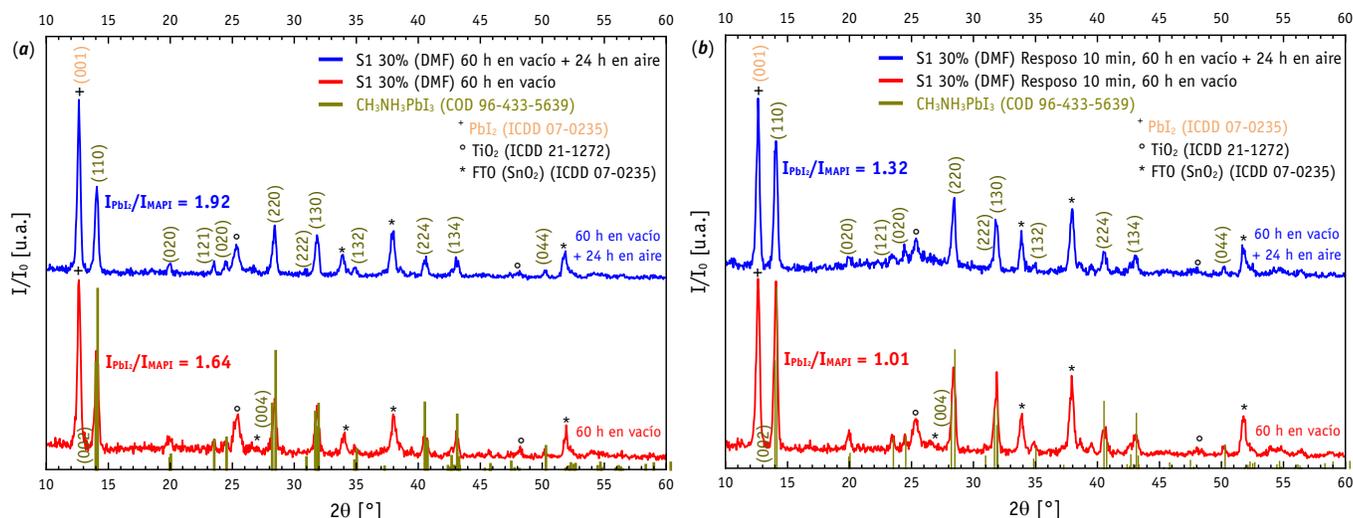


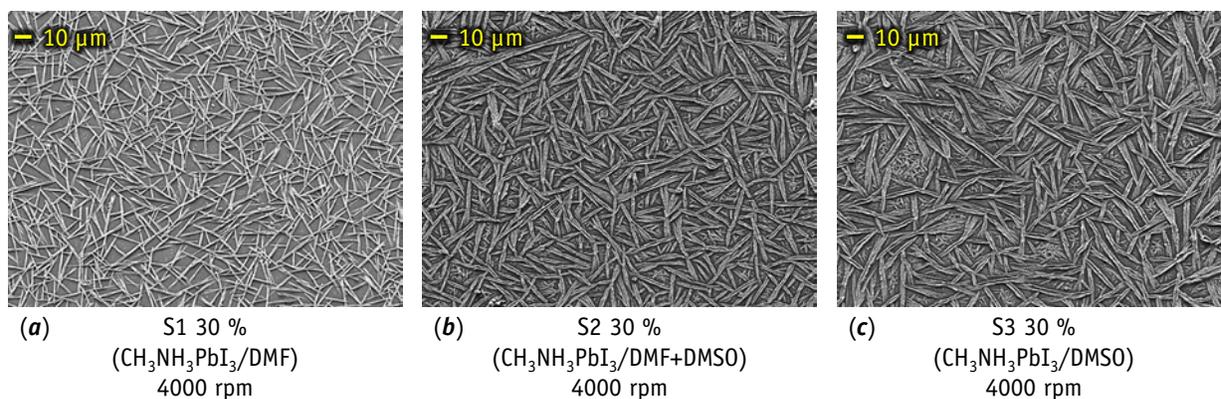
Figura 5.17: XRD del depósito (a) dinámico y (b) estático con líquido reposado previamente por 10 min, usando solución al 30 % con DMF y 4000 rpm, tomados a 60 h de haber sido empacados al vacío (abajo en rojo) mas 24 h expuestos a condiciones ambientales (arriba en azul).



De manera que, usando como criterio las medidas de XRD, el modo estático en la solución 30 % en DMF disminuyó la tasa de degradación, por lo tanto, todos los subsecuentes depósitos analizados incluyen esta modificación.

### 5.3.6 Efecto del depósito estático y el solvente en la microestructura con soluciones al 30 %

Los depósitos con soluciones al 30 % elaborados en modo estático, dejando reposar la solución 10 min antes del giro a 4000 rpm, tienen la morfología mostrada en la **Figura 5.18**. Mientras que el depósito hecho con DMF al 30 % presenta fibras delgadas como agujas (similar a la de 75 %, ver **Figura 5.10a**), los depósitos realizados con la mezcla de solventes y con DMSO exhiben fibras aplanadas y extendidas, mostrando una tendencia semejante a la observada con las soluciones concentradas al 75 % en depósito dinámico (véase **Figura 5.10b-c**). Las agujas tienen un ancho promedio de  $1.2 \mu\text{m}$  y longitud promedio de  $17 \mu\text{m}$ , menores a las agujas obtenidas con soluciones al 75 % en modo dinámico con DMF. Por otro lado, las fibras con DMSO tienen un  $a_{\text{prom}}$  de  $2.6 \mu\text{m}$  y  $\ell_{\text{prom}}$  de  $20 \mu\text{m}$ ; las de la mezcla de solventes tienen  $a_{\text{prom}}$  de  $2.7 \mu\text{m}$  y  $\ell_{\text{prom}}$  de  $21 \mu\text{m}$ . Los histogramas de distribución de tamaños se presentan en la **Figura 5.19**, así como un resumen de la comparativa de tamaños se da en la **Tabla 5.9**.



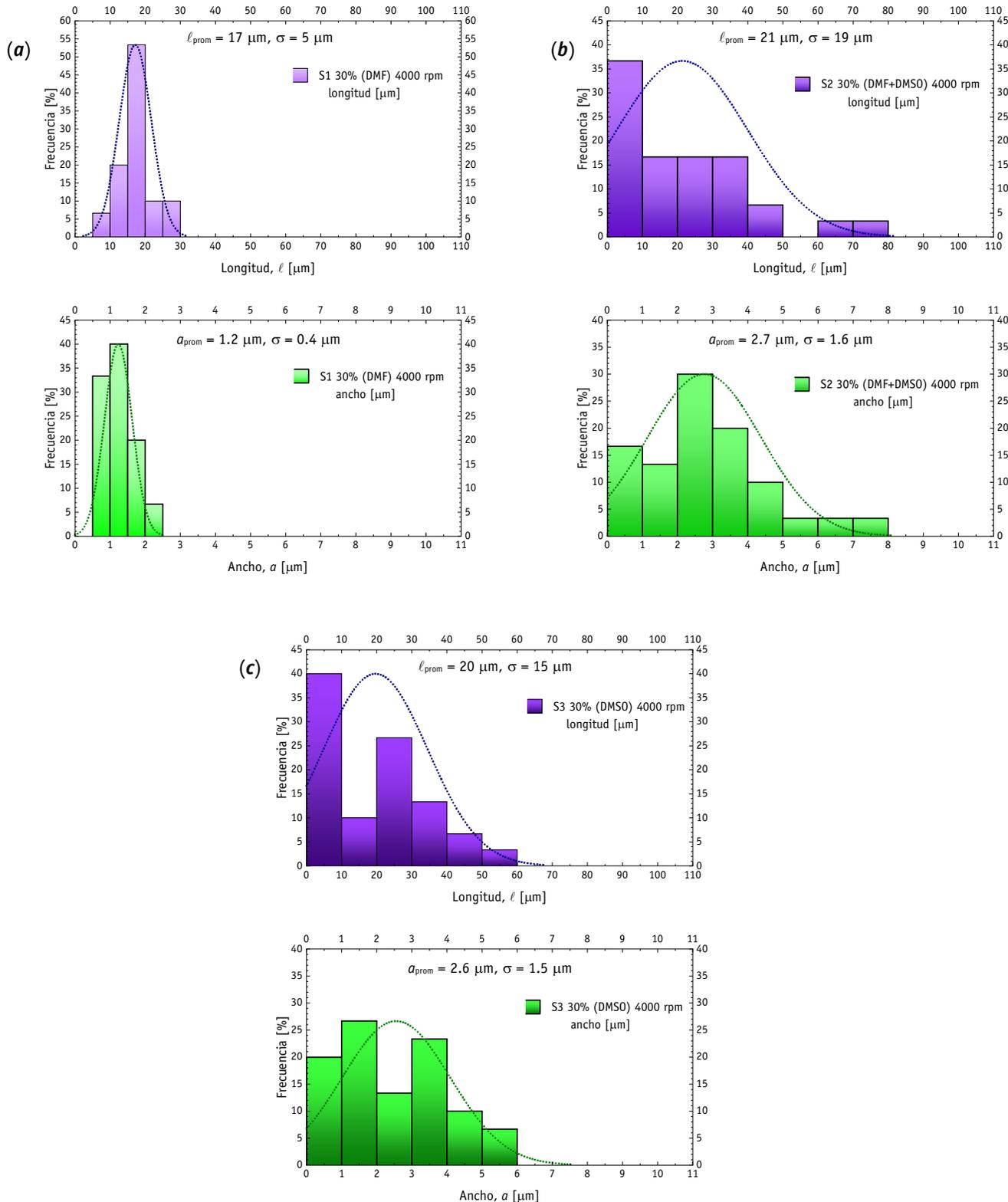
**Figura 5.18:** Micrografías de SEM de los depósitos de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ /vidrio para las soluciones al 30%, 4000 rpm, en modo estático, con reposo previo del líquido durante 10 min, con solventes de (a) DMF, (b) DMF + DMSO, y (c) DMSO.

**Tabla 5.9:** Tamaños de fibra y tasa de degradación de depósitos elaborados con soluciones  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{solvente}$  al 30 % en modo estático y 75 % en modo dinámico.

Composición de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{solvente}$	Ancho y longitud ( $\sigma$ ) [ $\mu\text{m}$ ]	Ancho y longitud ( $\sigma$ ) [ $\mu\text{m}$ ]
	Sol. 30 %, estático con reposo 10 min, 4000 rpm	Sol. 75 %, dinámico 4000 rpm
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{DMF}$	$a_{\text{prom}}$ : 1.2 (0.4) $\ell_{\text{prom}}$ : 17 (5)	$a_{\text{prom}}$ : 2.6 (0.7) $\ell_{\text{prom}}$ : 42 (13)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{DMSO}$	$a_{\text{prom}}$ : 2.6 (1.5) $\ell_{\text{prom}}$ : 20 (15)	$a_{\text{prom}}$ : 4.9 (2.5) $\ell_{\text{prom}}$ : 33 (21)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{DMF}+\text{DMSO}$	$a_{\text{prom}}$ : 2.7 (1.6) $\ell_{\text{prom}}$ : 21 (19)	$a_{\text{prom}}$ : 2.9 (1.6) $\ell_{\text{prom}}$ : 44 (27)

Así entonces, los valores obtenidos de la tasa de degradación de la **Tabla 5.7** se explican por la diferencia de la relación área/volumen de las fibras: las obtenidas con soluciones al 30 % son sustancialmente más pequeñas que las hechas con soluciones al 75 % y la relación área/volumen aumenta, por lo que los cristales de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  tienen mayor superficie expuesta al aire y la humedad, incrementando de esta manera la tasa de degradación<sup>[80]</sup>.





**Figura 5.19:** Histogramas de ancho y longitud de las fibras obtenidas con soluciones al 30 %, a 4000 rpm, en modo estático con 10 min de reposo, utilizando (a) DMF, (b) DMF + DMSO y (c) DMSO.

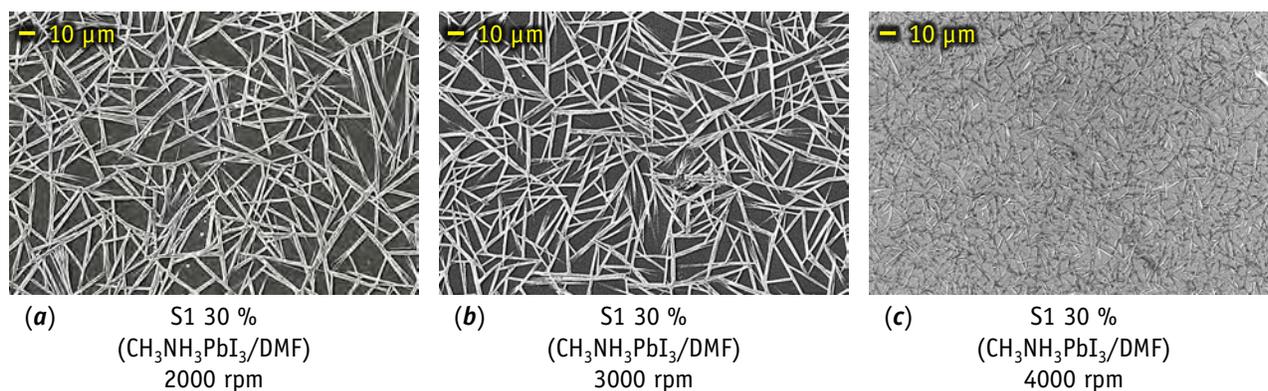
En estos depósitos se observó que con DMSO, el depósito se concentraba mayormente en el centro del sustrato, lo mismo se observó en la mezcla de solventes, solo que el área cubierta aumentó ligeramente, a diferencia del preparado con DMF que cubrió completamente el sustrato (como todos los anteriores). Lo anterior se debe factiblemente a una mayor



tensión superficial del DMSO, la cual se incrementa en soluciones más diluidas (es decir, con una mayor proporción de DMSO), por lo que no se realizaron depósitos ulteriores con este solvente.

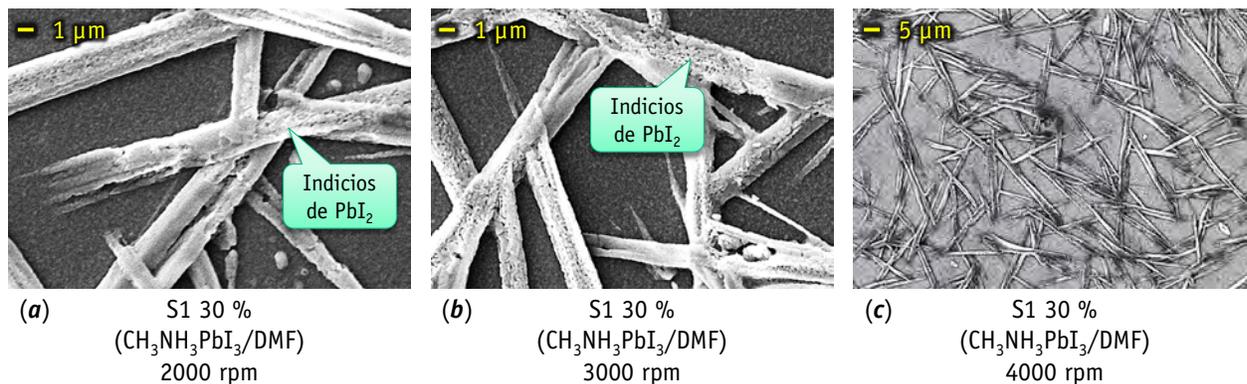
### 5.3.7 Efecto de la velocidad de giro en la microestructura con soluciones al 30 %

Para estudiar el efecto de la velocidad de giro, se realizaron depósitos de la solución al 30 % con DMF a 2000 rpm, 3000 rpm y 4000 rpm, en condiciones equivalentes al estudio hecho en la película con solución al 75 % en modo dinámico (véase la sección 5.3.3). Las micrografías se muestran en la **Figura 5.20**. Se observa que el tamaño de las agujas disminuye con el incremento en la velocidad de giro, tal como lo muestran los histogramas de la **Figura 5.22** y el resumen de la **Tabla 5.10**. Puesto que  $h_{\text{final}} \propto \omega^{-2/3}$  [Ec.: 3.31], a mayor velocidad de giro, menor altura final del líquido, y por ende, menor volumen donde pueden crecer los cristales, lo que explica el menor tamaño de las agujas.



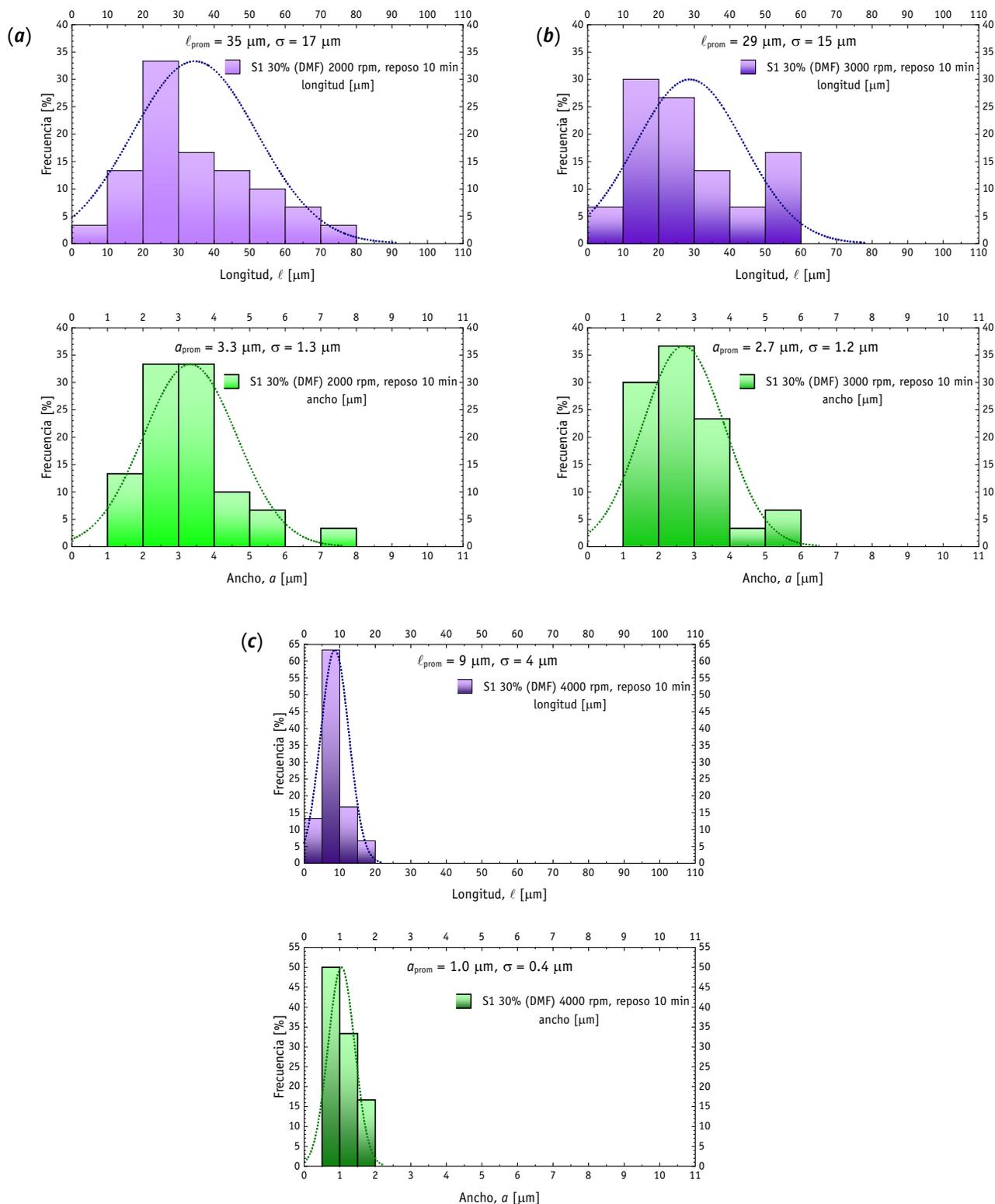
**Figura 5.20:** Micrografías SEM de depósitos  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3|\text{TiO}_2|\text{FTO}$  vidrio, con solución S1 al 30 %, usando (a) 2000 rpm, (b) 3000 rpm y (c) 4000 rpm.

En la **Figura 5.21** se presenta una región más amplia de la **Figura 5.20**, en ella se aprecia que las fibras tienen un crecimiento prismático en algunas regiones, se separan en varias fibras en otras, y en otras más presentan la formación de pequeños granos botroidales (como zonas “carcomidas”). La presencia de tales zonas se acrecienta con la velocidad de giro. Puesto que la degradación también se incrementa con la velocidad de giro, las zonas referidas pueden asociarse a la degradación de la fase  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  en  $\text{PbI}_2$ .



**Figura 5.21:** Mayor resolución de los depósitos S1 30 % de la **Figura 5.20**, comparativa de la velocidad de giro, (a) 2000 rpm, (b) 3000 rpm, (c) 4000 rpm.





**Figura 5.22:** Histogramas de distribución de tamaños de partícula, para ancho y longitud de fibras con soluciones al 30 % con DMF, variando la velocidad de giro (a) 2000 rpm, (b) 3000 rpm, (c) 4000 rpm.



**Tabla 5.10:** Tamaño de fibra (ancho y longitud) de los depósitos con soluciones al 30 % de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{DMF}$  a diferentes velocidades de giro.

Velocidad de giro	Ancho y longitud ( $\sigma$ ) [ $\mu\text{m}$ ]
2000 rpm	$a_{\text{prom}}$ : 3.3 (1.3) $\ell_{\text{prom}}$ : 35 (17)
3000 rpm	$a_{\text{prom}}$ : 2.7 (1.2) $\ell_{\text{prom}}$ : 29 (15)
4000 rpm	$a_{\text{prom}}$ : 1.0 (0.4) $\ell_{\text{prom}}$ : 9 (4)



Conclusiones

*“Me parezco al que llevaba el ladrillo consigo para mostrar al mundo cómo era su casa.”*

Bertolt Brecht (dramaturgo y poeta)



## 6.1 ESTUDIO DE LA CAPA DE $\text{TiO}_2$

Las películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas por la técnica de depósito por centrifugado, usando una solución en proporción volumétrica  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  de 2:1, substratos de FTO|vidrio, a  $\omega = 5000$  rpm, por  $t = 20$  s, con secados de  $100^\circ\text{C}$  por 10 min entre capas y tratamiento de sinterización a  $500^\circ\text{C}$  por 1 h, tienen la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa, un espesor de  $132 \text{ nm} \pm 54 \text{ nm}$  y un tamaño de grano de  $21.4 \text{ nm} \pm 2.3 \text{ nm}$ . El tamaño de grano depende de la relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  en la solución precursora, ya que al utilizar una proporción 1:2, este valor disminuye a  $19.7 \text{ nm} \pm 2.0 \text{ nm}$ .

## 6.2 ESTUDIO DEL POLVO DE PEROVSKITA HÍBRIDA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Mediante el método de Y. D. Gujarathi y S. K. Haram<sup>[74]</sup> modificado de sonicado en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durante 4 h, se obtiene un polvo cristalino de la perovskita híbrida de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , sin fases secundarias, con granos de  $13.7 \mu\text{m} \pm 7.2 \mu\text{m}$  en combinación con gránulos pequeños de menos de  $1 \mu\text{m}$ . Dicho polvo es estable aún después de 96 días en condiciones ambientales.

## 6.3 ESTUDIO DE LAS PELÍCULAS $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3|\text{TiO}_2|\text{FTO}|\text{VIDRIO}$

Todos los depósitos de este trabajo mostraron la fase cristalina de la perovskita híbrida de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , con una morfología de fibras, así como la presencia de  $\text{PbI}_2$  producto de la degradación de la perovskita.

### 6.3.1 Depósitos con soluciones al 75 %

La degradación de los depósitos realizados con soluciones al 75%, en modo dinámico,  $\omega = 4000$  rpm, por  $t = 20$  s, con secados a  $50^\circ\text{C}$  por 10 min, es menor cuando se usa una solución con mezcla de solventes de DMF + DMSO, aumenta para DMSO, y es la mayor en el caso de DMF; esto deducido a partir de la relación de intensidades de los picos de difracción del  $\text{PbI}_2$  y de la perovskita,  $I_{\text{PbI}_2}/I_{\text{MAPI}}$ , medidos después de 60 h al vacío, que fue de 0.260 en DMF + DMSO, 0.866 para DMSO, y 1.02 en DMF.

La morfología consiste de agujas o fibras, en dependencia del solvente, agujas con un ancho promedio de  $2.6 \mu\text{m}$  y longitud promedio de  $42 \mu\text{m}$  en el caso de DMF, fibras de  $2.9 \mu\text{m} \times 44 \mu\text{m}$  para el caso de la mezcla DMF + DMSO, y fibras de  $5 \mu\text{m} \times 33 \mu\text{m}$  para las depositadas con DMSO, esto cuando  $\omega = 5000$  rpm. La disminución de  $\omega$  a 2000 rpm produce fibras más cortas con longitudes promedio de  $29 \mu\text{m}$  y  $28 \mu\text{m}$  para los casos de DMF y mezcla de DMF + DMSO, en el caso de DMSO se observó la tendencia opuesta, donde la microestructura cambia a fibras en forma de abanico de  $9.7 \mu\text{m} \times 165 \mu\text{m}$ .

### 6.3.2 Depósito con soluciones al 30 %

La disminución en la concentración de la solución al 30 % incrementa la tasa de degradación ya que para DMF, DMSO y DMF + DMSO el cociente  $I_{\text{PbI}_2}/I_{\text{MAPI}}$  fue de 1.64, 1.05 y 1.13 respectivamente; sin embargo, se mantiene la tendencia de la menor degradación utilizando DMF + DMSO, seguida por el de DMSO y la mayor en DMF.

El modo estático, con un reposo previo de 10 min de la solución, disminuye la degradación, puesto que el  $I_{\text{PbI}_2}/I_{\text{MAPI}}$  fue de 1.01 con respecto al 1.64 obtenido con el modo dinámico, ello en soluciones al 30 %, usando DMF,  $\omega = 4000$  rpm, y  $t = 20$  s. Esto indica que al diluir la solución, el modo estático con reposo ayuda a tener tasas de degradación comparables a las que se obtienen en la solución concentrada en modo dinámico.



La microestructura de las fibras en las soluciones diluidas al 30 %, a  $\omega = 4000$  rpm, en modo estático, es semejante a la observada con soluciones al 75 % en modo dinámico; no obstante, esta disminución en la concentración de la solución también disminuye el tamaño de fibra, en promedio, a la mitad tanto en ancho como en longitud. Además, con DMSO y la mezcla de solventes, no se logra una cobertura total del sustrato.

El incremento en la velocidad de giro disminuye el tamaño de aguja, obteniéndose las agujas de menor tamaño de todo el estudio (ancho de  $1.0 \mu\text{m}$  y longitud de  $9 \mu\text{m}$ ) con 4000 rpm. Así mismo, a mayor velocidad de giro, se incrementa la degradación.

Así entonces, la mejor solución y condiciones de preparación para los depósitos de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  que producen la menor degradación, son con la mezcla de solventes DMF + DMSO, en una concentración de 30 %, a  $\omega = 4000$  rpm por  $t = 20$  s, en modo estático con reposo previo del líquido durante 10 min.

En función de los resultados resumidos aquí, queda claro que el tipo de solvente afecta de manera directa la morfología de las fibras, de forma que al utilizar DMF las fibras son delgadas en forma de aguja, al utilizar DMSO las fibras se tornan ramificadas y forman abanicos, mientras que la mezcla de solventes da como resultado fibras poco ramificadas y acanaladas. También la tasa de degradación está afectada de forma directa por la elección de solvente: aquellos depósitos usando DMF como solvente mostraron degradarse más rápido, mientras que con la mezcla DMF + DMSO la degradación es menor. La concentración de la solución tuvo una marcada influencia del tamaño de las fibras, no así en la morfología de éstas, encontrándose que a menor concentración, menor tamaño de fibra. Así mismo, la velocidad de giro contribuye en la modulación del tamaño de fibra, a mayor velocidad de giro, menor tamaño de fibra. Por su parte, el depósito en modo estático demostró que favorece una menor tasa de degradación en soluciones diluidas.

#### 6.4 TRABAJO A FUTURO

Puesto que la morfología es fuertemente dependiente del solvente y de la velocidad de giro, y por ende de la tasa evaporación, de tal manera que sería necesario realizar estudios usando un antisolvente para obligar a la inmediata formación de cristales<sup>[81]</sup>, evitando que éstos formen agujas.

Además, es necesario realizar los depósitos en cámara de guantes para evitar la degradación de la fase  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  durante el proceso de síntesis.



# Anexos

Información suplementaria

*“Enseñar no es transferir el conocimiento, sino crear las posibilidades para su construcción. Quien enseña aprende a enseñar, y quien enseña aprende a aprender.”*

Paulo Freire (investigador de la educación, escritor)



## 7.1 ANEXO I: CARTA CRISTALOGRÁFICA DE CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> FASE TETRAGONAL (SG: I4cm)

A continuación se proporcionan las coordinadas atómicas de la fase tetragonal CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub><sup>[49]</sup> y la ubicación de los sitios en la celda representativa.

**Tabla 7.1:** Coordinadas atómicas de la fase tetragonal CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, SG: I4cm a 20 °C<sup>[49]</sup>.

Átomo	Posición Wyckoff*	Simetría*	Lugar en la celda representativa	x	y	z	Ocupación	<i>U</i> <sub>iso</sub> [Å <sup>2</sup> ]
Pb	4a	4..	Forma red tI y en aristas de red	0	0	0	1	0.032(1)
I (1)	4a	4..	Aristas de octaedros	0	0	0.2472(7)	1	0.079(1)
I (2)	8c	..m	Vértices ecuatoriales de octaedros	0.2142(2)	0.7142(2)	0.0046(6)	1	0.083(1)
C	4b	2.m m	Caras A y B	0.5	0	0.3520(11)	1	0.34(10)
N	4b	2.m m	Caras A y B	0.5	0	0.2420(11)	1	0.17(20)

\* Tomado de las ITC Vol. A para el SG I4cm.

Se detallan las posiciones de los picos (*hkl*), sus *d*<sub>(*hkl*)</sub> así como el ángulo 2θ que se observa con la línea Kα<sub>1</sub>-Cu y su intensidad normalizada (*I*/*I*<sub>0</sub>) calculada<sup>[49]</sup>.

**Tabla 7.2:** Posiciones (*hkl*), *d*<sub>(*hkl*)</sub>, 2θ e *I*/*I*<sub>0</sub> para la fase tetragonal de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> con SG I4cm<sup>[49]</sup>.

Pico	( <i>hkl</i> )	<i>d</i> <sub>(<i>hkl</i>)</sub> [Å]	2θ [°]	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub> [%]
1	(002)	6.3210	13.999	59.5
2	(110)	6.2572	14.143	100
3	(112)	4.4469	19.950	6.2
4	(020)	4.4245	20.052	8.1
5	(121)	3.7767	23.538	16.4
6	(022)	3.6248	24.539	17.6
7	(004)	3.1605	28.213	36.4
8	(220)	3.1286	28.507	65.5
9	(123)	2.8848	30.975	6.6
10	(114)	2.8211	31.692	31.9
11	(222)	2.8039	31.891	23.5
12	(130)	2.7983	31.957	36.3
13	(024)	2.5718	34.858	4.9
14	(132)	2.5588	35.040	11
15	(231)	2.4093	37.292	1.5
16	(224)	2.2234	40.540	37
17	(040)	2.2123	40.754	15.7
18	(125)	2.1307	42.389	1.8
19	(233)	2.1208	42.595	0.9
20	(141)	2.1159	42.698	7.3
21	(006)	2.1070	42.888	2
22	(134)	2.0951	43.144	30.3
23	(042)	2.0881	43.296	6.6
24	(330)	2.0857	43.347	1.7
25	(116)	1.9968	45.382	0.4
26	(332)	1.9807	45.773	0
27	(240)	1.9787	45.821	2.9
28	(143)	1.9125	47.504	4.3
29	(026)	1.9023	47.773	0.6
30	(242)	1.8883	48.149	0.2
31	(044)	1.8124	50.304	12.9
32	(235)	1.7611	51.877	0.3
33	(341)	1.7527	52.143	1.5
34	(226)	1.7476	52.306	3.3
35	(334)	1.7408	52.526	2.4
36	(150)	1.7354	52.702	3
37	(136)	1.6832	54.470	1.7
38	(244)	1.6771	54.684	3.7



Pico	(hkl)	$d_{(hkl)}$ [Å]	$2\theta$ [°]	I/I <sub>0</sub> [%]
39	(152)	1.6735	54.812	0.7
40	(127)	1.6430	55.918	0.4
41	(145)	1.6362	56.170	1.7
42	(343)	1.6317	56.338	1
43	(251)	1.6295	56.422	0
44	(008)	1.5803	58.347	2.4
45	(440)	1.5643	59.000	3.3
46	(118)	1.5321	60.365	3.7
47	(253)	1.5309	60.418	0
48	(046)	1.5257	60.646	1.5
49	(154)	1.5212	60.846	4
50	(442)	1.5185	60.966	2.1
51	(350)	1.5176	61.006	5.5
52	(028)	1.4882	62.344	1.7
53	(336)	1.4823	62.620	0
54	(352)	1.4757	62.934	4.5
55	(060)	1.4748	62.973	0.9
56	(237)	1.4546	63.951	0.1
57	(345)	1.4499	64.184	0.4
58	(161)	1.4452	64.416	1.7
59	(246)	1.4424	64.559	0.1
60	(062)	1.4363	64.868	0.3
61	(228)	1.4105	66.201	4.6
62	(444)	1.4020	66.657	3.5
63	(260)	1.3992	66.809	2.6
64	(147)	1.3819	67.758	0.5
65	(255)	1.3778	67.984	0
66	(138)	1.3760	68.085	5
67	(163)	1.3751	68.134	1.2
68	(451)	1.3738	68.210	0
69	(354)	1.3681	68.536	6.5
70	(262)	1.3661	68.648	1.6
71	(156)	1.3396	70.205	0.3
72	(064)	1.3365	70.391	1.2
73	(129)	1.3238	71.170	0.1
74	(453)	1.3132	71.832	0
75	(361)	1.3120	71.905	0.6
76	(048)	1.2859	73.603	2.3
77	(264)	1.2794	74.039	3.1
78	(0 0 10)	1.2642	75.080	0.1
79	(347)	1.2640	75.091	0.2
80	(165)	1.2609	75.308	0.6
81	(338)	1.2596	75.405	0.8
82	(363)	1.2589	75.452	0.4
83	(446)	1.2560	75.657	0.7
84	(170)	1.2514	75.981	1.2
85	(1 1 10)	1.2392	76.871	0.1
86	(248)	1.2348	77.193	1.6
87	(356)	1.2314	77.443	1.4
88	(172)	1.2276	77.729	1
89	(460)	1.2271	77.765	0.4
90	(239)	1.2191	78.374	0
91	(0 2 10)	1.2156	78.648	0
92	(257)	1.2154	78.659	0
93	(455)	1.2127	78.872	0
94	(271)	1.2099	79.085	0
95	(066)	1.2083	79.216	0.2
96	(462)	1.2046	79.500	0.1
97	(149)	1.1753	81.900	0.1
98	(2 2 10)	1.1721	82.171	0.3



Pico	(hkl)	$d_{(hkl)}$ [Å]	$2\theta$ [°]	$I/I_0$ [%]
99	(365)	1.1695	82.393	0.2
100	(158)	1.1684	82.488	1.4
101	(273)	1.1679	82.533	0
102	(266)	1.1656	82.734	0.7
103	(174)	1.1635	82.910	1.7
104	(370)	1.1619	83.050	0.2
105	(1 3 10)	1.1521	83.920	0.2
106	(464)	1.1439	84.657	0.6
107	(372)	1.1428	84.762	0.1
108	(167)	1.1329	85.675	0.2
109	(561)	1.1285	86.095	0.1
110	(448)	1.1117	87.718	0.9
111	(080)	1.1061	88.277	0.2
112	(1 2 11)	1.1037	88.524	0
113	(349)	1.1002	88.873	0
114	(0 4 10)	1.0976	89.142	0.2
115	(457)	1.0975	89.152	0
116	(275)	1.0955	89.362	0
117	(358)	1.0946	89.456	1.9
118	(563)	1.0941	89.501	0
119	(181)	1.0935	89.571	0.3
120	(374)	1.0906	89.874	0.4
121	(082)	1.0896	89.979	0.1

## 7.2 ANEXO II: DIFRACTOGRAMA DE PELÍCULA FTO|VIDRIO

Se anexa como comparativo de control el difractograma de la fase de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  (FTO) del sustrato utilizado.

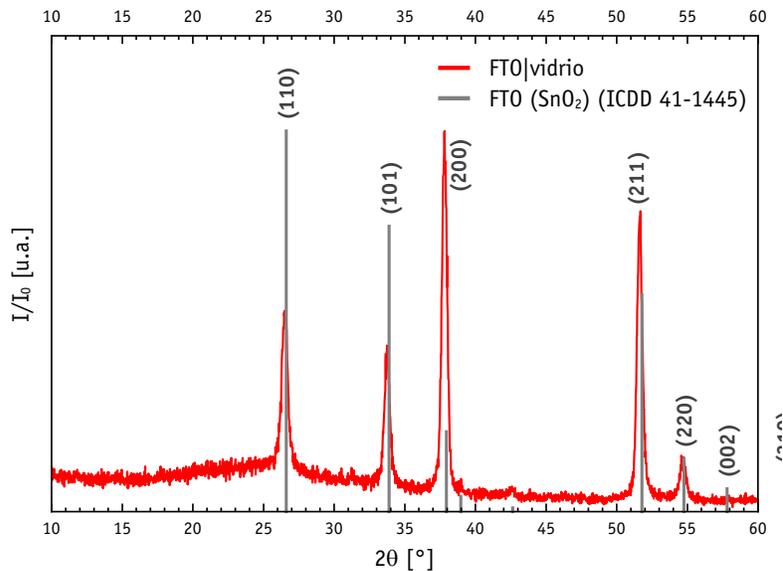


Figura 7.1: XRD de película FTO|vidrio.



## Referencias

- [1] K. JÄGER, O. ISABELLA, A. SMETS, *et al.*, *Solar Energy. The physics and engineering of photovoltaic conversion technologies and systems*, Cambridge University Press: Cambridge, 2013.
- [2] I. N. LEVINE, *Fisicoquímica*, 5a. ed., Vol. 1, McGraw-Hill: Madrid, España, 2004.
- [3] "BP Statistical Review of World Energy 2016", 2016. [En línea]. Disponible en: [https://www.bp.com/es\\_es/spain/prensa/notas-de-prensa/2016/bp-statistical-review-world-energy-2016.html](https://www.bp.com/es_es/spain/prensa/notas-de-prensa/2016/bp-statistical-review-world-energy-2016.html). (Consultado: 25-feb-2018).
- [4] "Consumo de energía eléctrica (kWh per cápita) - Banco Mundial", *Indicadores de Desarrollo Mundial - Agencia Internacional de Energía*, 2014. [En línea]. Disponible en: <https://datos.bancomundial.org/indicador/EG.USE.ELEC.KH.PC>. (Consultado: 3-oct-2018).
- [5] P. WÜRTEL, *Physics of Solar Cells From Principles to New Concepts.pdf*, 1a. ed., Wiley-VCH: Darmstadt, Alemania, 2005.
- [6] "Total Primary Energy Supply From Sunlight", *Agencia Internacional de Energía*, 2007. [En línea]. Disponible en: [https://www.ez2c.de/ml/solar\\_land\\_area/](https://www.ez2c.de/ml/solar_land_area/). (Consultado: 4-oct-2018).
- [7] "La Diferencia entre Célula, Módulo, Arreglo y Sistema Solar", *Blog CEMAER*. [En línea]. Disponible en: <http://www.gstriatum.com/energiasolar/blog/2010/12/30/la-diferencia-entre-celula-modulo-arreglo-y-sistema-solar/>. (Consultado: 4-mar-2018).
- [8] US DEPARTMENT OF ENERGY, "The history of solar". [En línea]. Disponible en: [https://www1.eere.energy.gov/solar/pdfs/solar\\_timeline.pdf](https://www1.eere.energy.gov/solar/pdfs/solar_timeline.pdf). (Consultado: 2-sep-2018).
- [9] S. PRETTEJOHN, "Charles Edgar Fritts – Solar Power Pioneer", 2011. [En línea]. Disponible en: <http://www.ecocitizenaustralia.com.au/charles-edgar-fritts-solar-power-pioneer/>. (Consultado: 1-dic-2017).
- [10] R. TREHAME, "Fundamentals of Photovoltaics", *University of Liverpool. Centre for Doctoral Training*, 2014. [En línea]. Disponible en: <https://www.slideshare.net/RobertTreharne/fundamentals-of-photovoltaics-lecture-1>.
- [11] M. A. GREEN, "Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 14 (1–2), 65–70, 2002. DOI: 10.1016/S1386-9477(02)00361-2.
- [12] A. R. WEST, *Solid State Chemistry*, 2a. ed., Wiley & Sons Inc.: UK, 2005.
- [13] J. P. MCKELVEY, *Solid State and Semiconductor Physics*, 1a. ed., Robert E. Krieger Publishing Company: Malabar, FL, USA, 1966.
- [14] B. O'REGAN, M. GRÄTZEL, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films", *Nature*, 353 (6346), 737–740, 1991. DOI: 10.1038/353737a0.
- [15] NREL, "Best Research-Cell Efficiency Chart", 2020. [En línea]. Disponible en: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. (Consultado: 10-ene-2020).
- [16] W. TRESS, *Organic Solar Cells*, Springer International Publishing: Cham, 2014. DOI: 10.1007/978-3-319-10097-5.
- [17] "GCell technology", *Jacket Solar Cell G24i*. [En línea]. Disponible en: <http://gcell.com/>.
- [18] "GreatSolarCell Inc.", *Fotovoltaic "wallet" flexible module DSSC by Dyesol*. [En línea]. Disponible en: <http://www.greatcellsolar.com/>.
- [19] A. KOJIMA, K. TESHIMA, Y. SHIRAI, *et al.*, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells", *Journal of the American Chemical Society*, 131 (17), 6050–6051, 2009. DOI: 10.1021/ja809598r.
- [20] J. EVEN, L. PEDESSEAU, C. KATAN, *et al.*, "Solid-State Physics Perspective on Hybrid Perovskite Semiconductors", *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (19), 10161–10177, 2015. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00695.
- [21] G. NIU, X. GUO, L. WANG, "Recent progress in chemical stability of PSCs.", *J. Mater. Chem. A*, 2, Advance, 2015. DOI: 10.1039/C4TA04994B.
- [22] Z. YU, L. SUN, "Recent Progress on Hole-Transporting Materials for Emerging Organometal Halide Perovskite Solar Cells (Supporting Information)", *Advanced Energy Materials*, 5 (12), 1500213, 2015. DOI: 10.1002/aenm.201500213.
- [23] Z. FAN, H. XIAO, Y. WANG, *et al.*, "Layer-by-Layer Degradation of Methylammonium Lead Tri-iodide Perovskite Microplates", *Joule*, 1 (3), 548–562, 2017. DOI: 10.1016/j.joule.2017.08.005.
- [24] H. MAGHSOUDI, "Short Overview of Perovskite Solar Cells Basic Structure of a Photovoltaic Solar Cell • A photovoltaic solar cell is made of three main part :", (February), 2015.
- [25] P. QIN, S. TANAKA, S. ITO, *et al.*, "Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency", *Nature Communications*, 5 (May), 1–6, 2014. DOI: 10.1038/ncomms4834.
- [26] H. S. JUNG, N. G. PARK, "Perovskite solar cells: From materials to devices", *Small*, 11 (1), 10–25, 2015. DOI: 10.1002/sml.201402767.
- [27] L. CALIÓ, S. KAZIM, M. GRÄTZEL, *et al.*, "Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells", *Angewandte Chemie - International Edition*, 55 (47), 14522–14545, 2016. DOI: 10.1002/anie.201601757.
- [28] J. A. CHRISTIANS, P. A. MIRANDA HERRERA, P. V. KAMAT, "Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite upon controlled exposure to humidified air", *Journal of the American Chemical Society*, 137 (4), 1530–1538, 2015. DOI: 10.1021/ja511132a.
- [29] C. B. CARTER, M. G. NORTON, *Ceramic Materials. Science and Engineering.*, 1a. ed., Springer-Verlag, 20007.
- [30] M. Á. ALARIO Y FRANCO, "Los materiales: de las cerámicas a los superconductores, pasando por los diamantes", *Real Academia de Ciencias*, 1, 262–266, 2000.
- [31] C. SCHINZER, "Distortion in Perovskites", 1998. [En línea]. Disponible en: [http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/pki/uni/pki/members/schinzer/stru\\_chem/perov/di\\_gold.html](http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/pki/uni/pki/members/schinzer/stru_chem/perov/di_gold.html). (Consultado: 4-sep-2017).



- [32] M. W. LUFASO, P. M. WOODWARD, "Jahn–Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites", *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 60 (1), 10–20, 2004. DOI: 10.1107/S0108768103026661.
- [33] K. W. BÖER, *Handbook of the Physics of Thin-Film Solar Cells*, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013. DOI: 10.1007/978-3-642-36748-9.
- [34] N.-G. PARK, M. GRÄTZEL, T. MIYASAKA, Eds., *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics*, Springer International Publishing: Cham, 2016. DOI: 10.1007/978-3-319-35114-8.
- [35] W. LI, Z. WANG, F. DESCHLER, et al., "Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites", *Nature Reviews Materials*, 2 (3), 16099, 2017. DOI: 10.1038/natrevmats.2016.99.
- [36] N.-G. PARK, "Crystal growth engineering for high efficiency perovskite solar cells", *CrystEngComm*, 18 (32), 5977–5985, 2016. DOI: 10.1039/C6CE00813E.
- [37] N.-G. PARK, "Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology", *Materials Today*, 18 (2), 65–72, 2015. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.07.007.
- [38] G. KIESLICH, S. SUN, A. K. CHEETHAM, "Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: New tricks for an old dog", *Chemical Science*, 5 (12), 4712–4715, 2014. DOI: 10.1039/c4sc02211d.
- [39] C. LI, X. LU, W. DING, et al., "Formability of  $\text{ABX}_3$  (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites", *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 64 (6), 702–707, 2008. DOI: 10.1107/S0108768108032734.
- [40] A. WALSH, "Principles of Chemical Bonding and Band Gap Engineering in Hybrid Organic–Inorganic Halide Perovskites", *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (11), 5755–5760, 2015. DOI: 10.1021/jp512420b.
- [41] J. M. FROST, K. T. BUTLER, F. BRIVIO, et al., "Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells", *Nano Letters*, 14 (5), 2584–2590, 2014. DOI: 10.1021/nl500390f.
- [42] A. M. A. LEGUY, J. M. FROST, A. P. McMAHON, et al., "The dynamics of methylammonium ions in hybrid organic–inorganic perovskite solar cells", *Nature Communications*, 6 (1), 7124, 2015. DOI: 10.1038/ncomms8124.
- [43] H. S. JUNG, N.-G. PARK, "Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices", *Small*, 11 (1), 10–25, 2015. DOI: 10.1002/sml.201402767.
- [44] D. R. LIDE, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84a. ed., CRC Press, 2003.
- [45] A. WALSH, "Principles of Chemical Bonding and Band Gap Engineering in Hybrid Organic–Inorganic Halide Perovskites", *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (11), 5755–5760, 2015. DOI: 10.1021/jp512420b.
- [46] F. BRIVIO, A. B. WALKER, A. WALSH, "Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first-principles", *APL Materials*, 1 (4), 042111, 2013. DOI: 10.1063/1.4824147.
- [47] A. KOJIMA, K. TESHIMA, Y. SHIRAI, et al., "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells", *Journal of the American Chemical Society*, 131 (17), 6050–6051, 2009. DOI: 10.1021/ja809598r.
- [48] E. MENÉNDEZ-PROUPIN, P. PALACIOS, P. WAHNÓN, et al., "Self-consistent relativistic band structure of the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite", *Physical Review B*, 90 (4), 045207, 2014. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.045207.
- [49] C. C. STOUMPOS, C. D. MALLIAKAS, M. G. KANATZIDIS, "Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties", *Inorganic Chemistry*, 52 (15), 9019–9038, 2013. DOI: 10.1021/ic401215x.
- [50] P. QIN, S. TANAKA, S. ITO, et al., "Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency", *Nature Communications*, 5 (May), 1–6, 2014. DOI: 10.1038/ncomms4834.
- [51] S. D. STRANKS, G. E. EPERON, G. GRANCINI, et al., "Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber", *Science*, 342 (6156), 341–344, 2013. DOI: 10.1126/science.1243982.
- [52] S. COLLAVINI, S. F. VÖLKER, J. L. DELGADO, "Understanding the Outstanding Power Conversion Efficiency of Perovskite-Based Solar Cells", *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (34), 9757–9759, 2015. DOI: 10.1002/anie.201505321.
- [53] A. M. A. LEGUY, Y. HU, M. CAMPOY-QUILES, et al., "Reversible Hydration of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  in Films, Single Crystals, and Solar Cells", *Chemistry of Materials*, 27 (9), 3397–3407, 2015. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00660.
- [54] M. SHAHBAZI, H. WANG, "Progress in research on the stability of organometal perovskite solar cells", *Solar Energy*, 123, 74–87, 2016. DOI: 10.1016/j.solener.2015.11.008.
- [55] A. W. ADAMSON, A. P. GAST, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6a. ed., John Wiley & Sons, Ltd: New York, USA, 1997.
- [56] P.-G. DE GENNES, F. BROCHARD-WYART, D. QUÉRE, *Capillarity and Wetting Phenomena: drops, bubbles, pearls, waves*, 1a. ed., Springer-Verlag: New York, USA, 2004.
- [57] H. KIM, Y. YI, D. CHEN, et al., "Self-assembled hydrophobic surface generated from a helical nanofilament (B4) liquid crystal phase", *Soft Matter*, 9 (10), 2793, 2013. DOI: 10.1039/c3sm27221d.
- [58] H. D. YOUNG, R. A. FREEDMAN, F. A. LEWIS, *Física Universitaria*, 12a. ed., Vol. 1, Addison-Wesley Publishing Company: México, México, 2009.
- [59] A. MEDINA DOMÍNGUEZ, J. OVEJERO SÁNCHEZ, HERNAN, "Leyes de Newton y sus aplicaciones", 2010. [En línea]. Disponible en: [http://ocw.usal.es/enseñanzas-tecnicas/fisica-i/contenidos/temas\\_por\\_separado/2\\_ap\\_newton1011.pdf](http://ocw.usal.es/enseñanzas-tecnicas/fisica-i/contenidos/temas_por_separado/2_ap_newton1011.pdf).
- [60] S. L. HELLSTROM, "Basic Models of Spin Coating", *Submitted as coursework for Physics 210, Stanford University, Autumn 2007*, 2007. [En línea]. Disponible en: <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>.
- [61] A. G. EMSLIE, F. T. BONNER, L. G. PECK, "Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk", *Journal of Applied Physics*, 29 (5), 858–862, 1958. DOI: 10.1063/1.1723300.
- [62] L. E. SCRIVEN, "Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating", *MRS Proceedings*, 121, 717, 1988. DOI: 10.1557/PROC-121-717.
- [63] D. MEYERHOFER, "Characteristics of resist films produced by spinning", *Journal of Applied Physics*, 49 (7), 3993–3997, 1978. DOI: 10.1063/1.325357.



- [64] "Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques", 2015. [En línea]. Disponible en: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating#advantages-and-disadvantages-of-spin-coating>. (Consultado: 2-may-2017).
- [65] R. ROBBINS, "Spin coat theory", 2007. [En línea]. Disponible en: <https://personal.utdallas.edu/~rar011300/CEEspinner/SpinTheory.pdf>.
- [66] N. W. ASHCROFT, N. D. MERMIN, *Solid State Physics*, 1a. ed., Harcourt Collager Publishers, 1976.
- [67] C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*, 8a. ed., Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [68] B. D. CULLITY, *Elements of X-ray Diffraction*, 2a. ed., Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [69] M. BIRKHOLZ, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, Wiley, 2005. DOI: 10.1002/3527607595.
- [70] P. J. BUENCONSEJO, "Short Course on X-ray diffraction analysis of thin films and surfaces", 2019. [En línea]. Disponible en: <https://research.ntu.edu.sg/facts/Training Courses/Documents/Short Course Thin film XRD GIXRD RSA Buenconsejo 2019.pdf>.
- [71] I. CERNATESCU, "Grazing Incidence X-Ray Diffraction", *Thin Film Analysis by PANalytical*, 2010. [En línea]. Disponible en: <https://www.slideshare.net/icernatescu/gixrd>.
- [72] J. GOLDSTEIN, D. NEWBURY, C. LYMAN, *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer-Verlag, 2003.
- [73] A. HUANOSTA-TERA, "El abc de la formación de imágenes en un microscopio electrónico", *Revista Mexicana de Física*, 46 (1), 91–102, 2000.
- [74] Y. D. GUJARATHI, S. K. HARAM, "Near room temperature approaches for the preparation of air-stable and crystalline CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>", *Materials Chemistry and Physics*, 173, 491–497, 2016. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.02.043.
- [75] A. L. PATTERSON, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination", *Physical Review*, 56 (10), 978–982, 1939. DOI: 10.1103/PhysRev.56.978.
- [76] T. SALIM, S. SUN, Y. ABE, *et al.*, "Perovskite-based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance", *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (17), 8943–8969, 2015. DOI: 10.1039/C4TA05226A.
- [77] T. BAIKIE, Y. FANG, J. M. KADRO, *et al.*, "Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> for solid-state sensitised solar cell applications", *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (18), 5628, 2013. DOI: 10.1039/c3ta10518k.
- [78] S. LUO, W. DAUD, "Crystal Structure Formation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-xCl<sub>x</sub> Perovskite", *Materials*, 9 (3), 123, 2016. DOI: 10.3390/ma9030123.
- [79] H.-S. KIM, S. K. KIM, B. J. KIM, *et al.*, "Ferroelectric Polarization in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6 (9), 1729–1735, 2015. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b00695.
- [80] N. K. NOEL, S. N. HABISREUTINGER, B. WENGER, *et al.*, "A low viscosity, low boiling point, clean solvent system for the rapid crystallisation of highly specular perovskite films", *Energy and Environmental Science*, 10 (1), 145–152, 2017. DOI: 10.1039/c6ee02373h.
- [81] J. TROUGHTON, K. HOOPER, T. M. WATSON, "Humidity resistant fabrication of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells and modules", *Nano Energy*, 39 (February), 60–68, 2017. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.06.039.

