



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA PASIVACIÓN DE CELDAS SOLARES DE  
PEROVSKITA CON OCTILAMINA Y OCTILAMONIO

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA

**PRESENTA**

NORMA ANGÉLICA MENDIOLA GARCÍA



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** DR. FRANCISCO MIGUEL DE JESÚS CASTRO MARTÍNEZ

**VOCAL:** DR. VÍCTOR FABIÁN RUÍZ RUÍZ

**SECRETARIO:** DR. DIEGO SOLÍS IBARRA

**1er. SUPLENTE:** DR. JOSÉ EDUARDO BARRIOS VARGAS

**2° SUPLENTE:** DR. ALFONSO RAMÓN GARCÍA MÁRQUEZ

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:** INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES DE LA UNAM, LABORATORIO E-008

### **ASESOR DEL TEMA:**

---

Dr. Diego Solís Ibarra

### **SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

Dra. Denisse Barreiro Argüelles

### **SUSTENTANTE:**

---

Norma Angélica Mendiola García

---

## Agradecimientos

---

A mi asesor de tesis, el Dr. Diego Solís Ibarra quien me ha guiado e inspirado en este camino de investigación científica, le agradezco sinceramente por todo su apoyo y su confianza a lo largo de mi carrera.

A la Dra. Denisse Barreiro Argüelles por su asesoría, tiempo y paciencia brindada en la realización de este proyecto.

A los miembros del jurado: Dr. Francisco Miguel De Jesús Castro Martínez, Dr. Víctor Fabián Ruíz Ruíz y el Dr. Diego Solís Ibarra por su ayuda y tiempo dedicado en la revisión del presente trabajo.

Agradezco también a los técnicos académicos del IIM-UNAM: a la M.en C. Adriana Tejeda Cruz por su asesoría en la capacitación para el manejo de equipos de Difracción de Rayos X, al Dr. Omar Novelo Peralta por la obtención de las imágenes de SEM, al Q. Miguel Canseco por la capacitación para la obtención de espectros UV-vis. Así como al Dr. David Díaz de la Facultad de Química por el acceso para la medición de los espectros de PL.

Agradezco a CONACyT por el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo a través del proyecto de Investigación Ciencia Básica SEP-CONACYT A1-S-8729, así como a la universidad por la educación, formación y recursos que me otorgó a lo largo de estos años.

A mis compañeros de laboratorio: Cari, Julio, Diana, Jess, Germán, Raúl, Dulce, Pau, Pris, Karla y Brenda, les agradezco por su apoyo y por hacer el instituto un lugar de trabajo ameno y divertido.

A mis queridos amigos Cecy, Clau, Fer, Angy, Jess, Castor, Perla, Isaac, Amairany y Diego, gracias por su amistad y cariño, ustedes alegran mi vida.

Finalmente, agradezco con todo mi corazón a mi familia; mis abuelos, mi mamá, mi papá y en especial a mi hermana Paola por ser los primeros en creer en mí y por su amor sincero.



El empleo de perovskitas de haluro de plomo ( $\text{APbX}_3$ ) como material absorbente en celdas solares es un tema sobre el cual han surgido numerosos estudios actuales siendo una opción prometedora para la obtención sustentable de energía eléctrica a través de energía solar llegando a tener eficiencias de conversión de energía de 25% en un lapso corto de tiempo desde su primera implementación en 2009, además de contar con una síntesis y ensamblaje accesibles. Sin embargo, su pobre estabilidad bajo condiciones ambientales como altas temperaturas y humedad, así como la formación de defectos superficiales de sus películas delgadas formadas en su arquitectura de celdas solares ocasionan limitaciones para su implementación a grande escala y comercial.

Una propuesta para mejorar este aspecto es mediante la pasivación de la superficie de la capa de la perovskita en la celda solar con el fin de evitar que reaccione con el medio ambiente para degradarse y disminuir la eficiencia del dispositivo completo. Un método de pasivación es la pasivación química, la cual consiste en la aplicación de una capa de moléculas que sean capaces de unirse a los sitios activos en la superficie de la perovskita, además de asilarlos de los factores ambientales que lo alteran. Ejemplos de agentes pasivantes que han sido utilizados en trabajos anteriores son moléculas con grupos aminos o amonios.

En el presente trabajo, se realizó un estudio sobre la implementación de octilamina y octilamonio como agentes pasivantes sobre películas de  $\text{MAPbI}_3$ , una de las perovskitas híbridas más extensamente estudiadas y a partir de la cual se han obtenido las más altas eficiencias en celdas solares. A partir de pruebas realizadas para observar el cambio en el comportamiento de películas pasivadas a distintas concentraciones con respecto a referencias en su fotoluminiscencia y estabilidad se encontró que la octilamina degrada la película de perovskita a altas concentraciones e igualmente con el paso del tiempo aún a bajas concentraciones, a pesar de su mejora inicial en su respuesta de fotoluminiscencia. Por otro lado, la aplicación del octilamonio resultó beneficiosa para la estabilidad de la perovskita, además de mejorar la respuesta en fotoluminiscencia de la película, lo que podría traducirse en una mejora en la eficiencia al implementarse en un dispositivo fotovoltaico completo.

The use of lead halide perovskites ( $\text{APbX}_3$ ) as an absorbing material in solar cells, is subject that has prompted several recent studies, them being a promising and sustainable option for the harvesting of solar energy to obtain electrical energy, with current energy conversion efficiencies reaching 25% in a short amount of time since the material's first implementation in 2009, as well as having a facile and accessible synthesis.

Nevertheless, it's poor stability under ambient conditions such as high temperatures and air moisture, as well as superficial defect formation of its thin films in the solar cell architecture present limitations for its large-scale and commercial implementation.

One approach to provide a solution for this problem, is through the surface passivation of the perovskite's thin films in the solar cell to avoid its reaction with the environment, causing the film's degradation and the overall decrease of the complete device. One type of passivation is the chemical passivation, in which a layer of molecules able to attach to one of the perovskite surface's active sites making them passive, is applied on top of the film's surface, isolating the perovskite film from environmental factors that may alter it. Examples of passivating molecules that have been applied in previous works are those with amine or ammonium groups.

The following work presents a study of the implementation of octylamine and octylammonium as passivating agents of  $\text{MAPbI}_3$  thin-films, one of the most vastly studied hybrid perovskite and whose completed devices have achieved most the highest efficiencies reported. Based on appropriate tests to observe the change of behavior of the passivated films at different concentrations in comparison to reference films in terms of their PL and stability response, it was found that the octylamine degrades the perovskite film when applied in high concentrations, and also as time goes by even with low concentrations, in spite of its initial improvement of the PL's response. On the other hand, the treatment with octylammonium proved to be beneficial for the perovskite stability, besides further enhancing the PL's response, which could be translated as an improvement in the device's efficiency.

<b>Resumen</b> .....	<b>1</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>2</b>
<b>Índice</b> .....	<b>3</b>
<b>Índice de Figuras</b> .....	<b>5</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	<b>7</b>
<b>Capítulo 2. Antecedentes</b> .....	<b>11</b>
<b>2.1 Perovskita</b> .....	<b>11</b>
2.1.1 Perovskitas híbridas de haluro de plomo.....	13
2.1.2 Propiedades optoelectrónicas de perovskitas híbridas de haluro de plomo.....	14
<b>2.2 Celdas solares de perovskita</b> .....	<b>17</b>
2.2.1 Semiconductores.....	18
2.2.2 Perovskitas como semiconductores.....	21
2.2.3 Arquitecturas de las celdas solares de perovskita.....	23
2.2.4 Factores limitantes de los materiales de perovskita en celdas solares.....	25
<b>2.3 Pasivación de la capa de perovskita</b> .....	<b>27</b>
2.3.1 Pasivación por ácidos y bases de Lewis.....	30
2.3.2 Pasivación por enlazamiento iónico.....	31
<b>Capítulo 3. Hipótesis y Objetivos</b> .....	<b>33</b>
<b>3.1 Objetivos</b> .....	<b>33</b>
3.1.1 Objetivo general.....	33
3.1.2 Objetivos particulares.....	33
<b>3.2 Hipótesis</b> .....	<b>33</b>
<b>Capítulo 4. Metodología</b> .....	<b>34</b>
<b>4.1 Síntesis de materiales precursores y perovskita</b> .....	<b>34</b>
<b>4.2 Depósito de películas delgadas y fabricación de dispositivos fotovoltaicos</b> .....	<b>35</b>
<b>4.3 Caracterización de películas delgadas y dispositivos</b> .....	<b>37</b>
<b>Capítulo 5. Resultados y Discusión</b> .....	<b>39</b>
<b>5.1 Optimización de películas delgadas de MAPbI<sub>3</sub> y pasivante</b> .....	<b>39</b>
<b>5.2 Morfología</b> .....	<b>42</b>
5.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	42
<b>5.3 Propiedades optoelectrónicas y análisis estructural</b> .....	<b>46</b>
5.3.1 Fotoluminiscencia.....	46
5.3.2 Rayos X.....	50
<b>5.4 Análisis de Estabilidad</b> .....	<b>54</b>
5.4.1 Ángulo de contacto.....	54
5.4.2 UV-Vis.....	57
<b>Capítulo 6. Conclusiones</b> .....	<b>60</b>



<b>Anexos.....</b>	<b>61</b>
<b>A. Fluorescencia .....</b>	<b>61</b>
<b>B. Fotoluminiscencia de películas de MAPbI<sub>3</sub>.....</b>	<b>63</b>
<b>C. Pruebas de fabricación de celdas completas de MAPbI<sub>3</sub>.....</b>	<b>63</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>65</b>

---

## Índice de Figuras

---

<b>Figura 1.1.</b> Eficiencias máximas de celdas solares de perovskita (rojo) y otras tecnologías en años recientes. <sup>6,8</sup> .....	8
<b>Figura 2.1.</b> Arreglo cristalino que adopta una perovskita ABX <sub>3</sub> .....	11
<b>Figura 2.2.</b> Representación de las distintas dimensionalidades en la estructura de perovskitas. <sup>16</sup> .....	13
<b>Figura 2.3.</b> Diagrama de bandas teórico de la perovskita MAPbI <sub>3</sub> en donde el catión A es metilamonio (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ). .....	15
<b>Figura 2.4.</b> Defectos típicos en una estructura cristalina a) vacancias, b) intersticiales, c) sustitucionales. <sup>26</sup> .....	16
<b>Figura 2.5.</b> Diagrama de bandas para materiales conductores, semiconductores y aislantes con sus respectivos valores de band gap en eV. ....	18
<b>Figura 2.6.</b> Transiciones electrónicas en un semiconductor de banda directa (a) y un semiconductor de banda indirecta (b). <sup>19</sup> .....	19
<b>Figura 2.7.</b> Esquema general del funcionamiento de un dispositivo fotovoltaico. Electrones: azules, huecos: rojos. ....	20
<b>Figura 2.8.</b> Representación esquemática de las técnicas de fabricación de películas delgadas de perovskita en un dispositivo fotovoltaico. <sup>6</sup> .....	23
<b>Figura 2.9.</b> Tipos de arquitecturas de celdas solares de perovskita. a) Arquitectura normal, b) arquitectura invertida.....	24
<b>Figura 2.10.</b> Representación de la descomposición de una perovskita MAPbX <sub>3</sub> . <sup>43</sup> .....	25
<b>Figura 2.11.</b> Defectos calculados para las vacancias de iones e intersticiales de MAPbI <sub>3</sub> . <sup>6,46,47</sup> .....	28
<b>Figura 2.12.</b> Imperfecciones en la superficie de una perovskita híbrida (MAPbI <sub>3</sub> ) y su pasivación mediante enlaces iónicos, de coordinación y la supresión de la migración de iones en defectos extendidos. <sup>14</sup> .....	29
<b>Figura 2.13.</b> Representación del efecto de la pasivación por ácidos de Lewis en el transporte de huecos hacia una capa transportadora de huecos (Spiro-OMeTAD). c) y d) Pasivación superficial de átomos Pb <sup>2+</sup> con una base de Lewis (tiofeno). <sup>12,13,49</sup> .....	30
<b>Figura 4.1.</b> Representación de el depósito de octilamina sobre la capa de MAPbI <sub>3</sub> . ....	36
<b>Figura 5.1.</b> Comparación de películas delgadas de MAPbI <sub>3</sub> utilizando tolueno (izq.) y acetato de etilo (der.).....	39
<b>Figura 5.2.</b> a) Imágenes de sustratos de MAPbI <sub>3</sub> referencia y pasivados con octilamonio (0.0232 M), octilamina 3 mg/mL y 20 mg/mL respectivamente. b) Comparación entre una película sin pasivar (referencia) y la segunda pasivada con una solución 20 mg/mL de octilamina. ....	41
<b>Figura 5.3.</b> Micrografía SEM que muestran la superficie de las películas a) referencia y b) pasivada con octilamina.....	42
<b>Figura 5.4.</b> Imagen de SEM de la superficie de una película pasivada con octilamina. Se enmarcaron con líneas punteadas cristales con forma elongada o de hojuela. ....	43
<b>Figura 5.5.</b> Imágenes SEM de vista transversal de una película MAPbI <sub>3</sub> pasivada sobre PEDOT:PSS y un sustrato de ITO/vidrio. ....	44
<b>Figura 5.6.</b> Imágenes de SEM de la superficie de una película pasivada con octilamonio. Se señalan dentro de círculos punteados los granos con forma alterada. ....	45
<b>Figura 5.7.</b> Esquema de recombinaciones posibles de un par electrón hueco; directa, por estados intermedios (morado) y por estados prohibidos (verde). ....	46

<b>Figura 5.8.</b> Espectros de fotoluminiscencia de muestras pasivadas con octilamina a distintas concentraciones a una longitud de onda de excitación de 480 nm. ....	47
<b>Figura 5.9.</b> a) Comparación entre el efecto de las distintas concentraciones de octilamina en la respuesta en fotoluminiscencia de MAPbI <sub>3</sub> . b) PL normalizadas. ....	48
<b>Figura 5.10.</b> Respuesta de fotoluminiscencia de muestras pasivadas con octilamonio y referencia. ....	49
<b>Figura 5.11.</b> Difractogramas de muestras con películas de MAPbI <sub>3</sub> de referencia y pasivadas con octilamina a distintas concentraciones. ....	51
<b>Figura 5.12.</b> Difractogramas de películas de MAPbI <sub>3</sub> referencia y pasivadas con una solución 0.0232 M de octilamina y octilamonio. ....	52
<b>Figura 5.13.</b> DRX de una película de la perovskita 2D con octilamonio. ....	53
<b>Figura 5.14.</b> Comparación de mediciones de ángulos de contacto inicial entre gotas de agua y la superficie de las películas de perovskita a) referencia, b) pasivada con octilamina y c) pasivada con octilamonio. ....	54
<b>Figura 5.15.</b> Fotografías de los ángulos de contacto del agua sobre películas de MAPbI <sub>3</sub> con y sin tratamiento, con respecto al tiempo. ....	56
<b>Figura 5.16.</b> Espectros UV-Vis de muestras pasivadas con octilamina a distintas concentraciones. ....	57
<b>Figura 5.17.</b> Espectros de absorbancia comparando muestras pasivadas con octilamina y octilamonio (solución 0.0232 M), una película de la perovskita 2D con octilamonio y una referencia. ....	58
<b>Figura A.1.</b> Un ejemplo de un diagrama de Jablonski. ....	62

---

# Capítulo 1. Introducción

---

La creciente conciencia sobre los problemas irreversibles que llegaría a suponer el cambio climático ocasionado por el calentamiento global ha conducido a la búsqueda actual de soluciones que detengan o contrarresten sus efectos negativos.

Una de las principales causas de los problemas ambientales que se viven actualmente es la quema de combustibles fósiles para satisfacer la demanda energética mundial que ha ido creciendo rápidamente debido a la industrialización e implementación de la tecnología. La quema de combustibles libera grandes cantidades de CO<sub>2</sub> quien es un importante gas de efecto invernadero causante del calentamiento global.<sup>1</sup> Por esto, la búsqueda e implementación de alternativas energéticas sostenibles está en auge y una de las candidatas mas atractivas es la energía solar.

La energía solar es especialmente prometedora debido a que es un recurso natural prácticamente inagotable y renovable, además de ampliamente accesible a la mayor parte del planeta. Otro dato adicional y sorprendente que motivaría a emplear la energía solar como fuente principal es tal que si pudiésemos coleccionar tan sólo el 1% de la energía que llega a la superficie terrestre diariamente, podría satisfacer la demanda energética mundial<sup>1,2</sup>.

La forma de convertir energía solar en eléctrica es mediante dispositivos fotovoltaicos mejor conocidos como paneles solares. Los primeros paneles solares fueron fabricados en 1954 a base de silicio cristalino, mismo material que actualmente domina en el mercado fotovoltaico.<sup>3</sup>

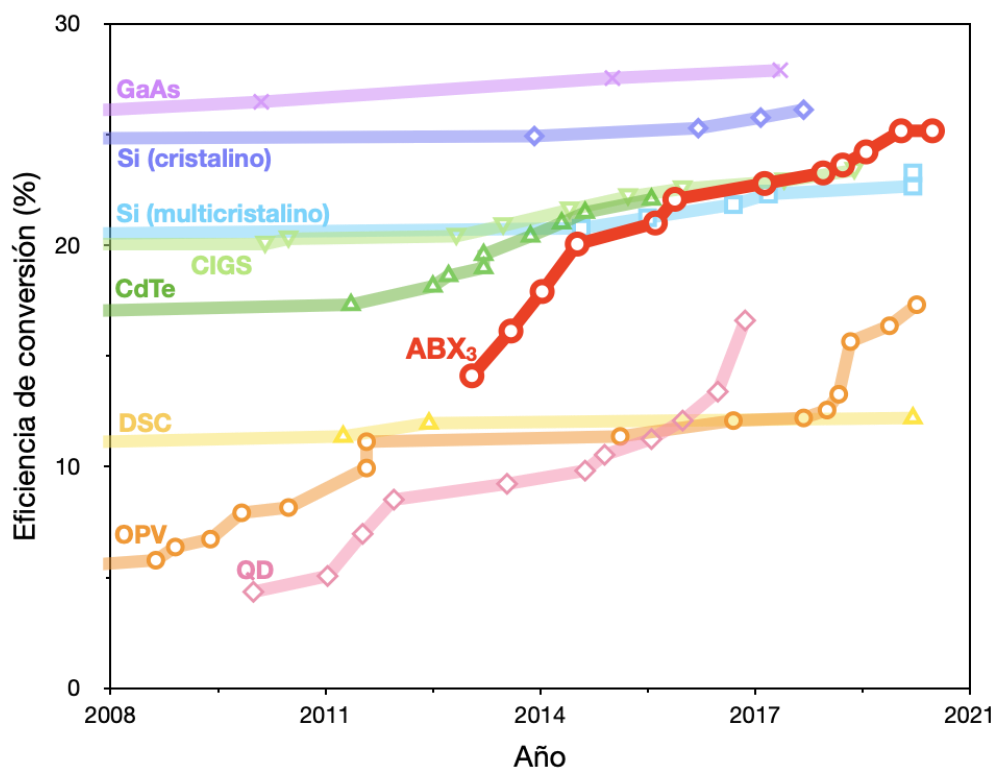
Su eficiencia de conversión de potencia (PCE) se encuentra actualmente en 26.1% en escala laboratorio<sup>4</sup> y en paneles comerciales se encuentra alrededor de 22.6%<sup>5</sup>.

Sin embargo sus elevados costos de producción hacen que su implementación a gran escala, como el deseable reemplazo total de la obtención de energía por métodos no sostenibles, sea impráctico.

A pesar de que con el tiempo los costos de producción han disminuido grandemente, eso es solo una parte de los costos totales que implican una instalación de paneles de silicio, además de que por un tiempo considerable, no han habido avances significativos en las eficiencias de este tipo

de celdas (**Figura 1.1**) sugiriendo que ya han alcanzado o se encuentran cerca de su límite de eficiencia teórico.<sup>6</sup>

Por lo tanto, se ha buscado reemplazar el silicio como material activo e implementar una nueva generación de dispositivos fotovoltaicos que sean más eficientes, accesibles y amigables con el ambiente que los anteriores. Una atractiva alternativa, que corresponde a la cuarta generación de paneles solares, son las celdas de perovskitas de haluro, las cuales han tenido un progreso exponencial desde su primera implementación en paneles de estado sólido en 2012<sup>7</sup> con una eficiencia de alrededor del 10% empleando la perovskita triyodoplumbato de metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) hasta el actual récord de eficiencia de 25.2%<sup>8</sup> en 2019, valor que ya es muy cercano al las eficiencias más altas de los paneles de silicio (**Figura 1.1**). La rápida evolución de las celdas solares de perovskita es debida a sus excelentes propiedades optoelectrónicas como un alto coeficiente de absorción, altas longitudes de difusión de cargas, así como a un fácil y accesible procesamiento.



**Figura 1.1.** Eficiencias máximas de celdas solares de perovskita (rojo) y otras tecnologías en años recientes.<sup>6,8</sup>

A pesar del gran avance que han mostrado estos materiales en dispositivos, su implementación a gran escala está siendo limitado por algunos factores, el principal entre ellos siendo la

inestabilidad de la perovskita en condiciones ambientales como la exposición a la luz (visible y UV), humedad y oxígeno, resultando en una degradación estructural que afecta la eficiencia de la celda<sup>9</sup>. Los módulos fotovoltaicos comerciales de silicio cuentan con una estabilidad de más de 20 años mientras que las celdas de perovskita encapsuladas tienen una duración de un poco más de 6 meses.<sup>10</sup>

Para mitigar este problema se han propuesto una gran variedad de soluciones y una de las más atractivas es la pasivación. La pasivación consiste en la aplicación de una capa externa de un material protector que impida que exista una reacción con el medio ambiente para degradarse. Se puede hablar de dos tipos de pasivación para celdas solares de perovskitas: el físico, que consiste en el aislamiento de las capas funcionales del dispositivo y el químico, proceso en el cual se lleva a cabo una reacción entre la superficie de la perovskita y el material pasivante para disminuir sitios activos propensos a degradación y defectos que impiden un transporte óptimo de cargas entre las fronteras de las capas.<sup>11</sup>

Centrándonos en pasivaciones de tipo químicas, existe una amplia variedad de materiales pasivantes que han sido empleados y el tratamiento de pasivación puede ser empleado en todas las interfaces entre capas de la arquitectura del dispositivo, siendo las más comunes, las capas transportadoras, la superficie de la perovskita así como las fronteras de grano de la perovskita. La superficie de la perovskita tiene una alta densidad de defectos debido a la presencia de enlaces sueltos, estos siendo iones sin coordinación completa de átomos de Pb o aniones de haluro que se comportan como defectos y centros de recombinación de cargas en las celdas solares.<sup>12,13</sup>

Una de las estrategias para pasivar los defectos en las superficies es mediante el uso de ácidos o bases de Lewis así como cationes y aniones con el propósito de llenar vacancias de átomos en la superficie de la red cristalina que se comportan como sitios activos.<sup>14</sup> Estas estrategias han probado ser eficientes ya que posterior al tratamiento, resulta un aumento en la eficiencia y estabilidad del dispositivo.

Si bien queda claro que la pasivación es un método eficaz para solucionar el problema de estabilidad de las celdas de perovskita, al día de hoy, no queda del todo claro cómo se lleva a cabo tal proceso, por lo que el estudio y comprensión de su mecanismo sería útil para optimizar el tratamiento y lograr que sea reproducible para ser implementado a nivel industrial.

Por lo tanto, el presente trabajo busca estudiar el proceso de pasivación de la superficie de la perovskita triyodoplumbato de metilamonio,  $\text{MAPbI}_3$ , empleando octilamina como base de Lewis

y su respectiva sal de amonio, yoduro de octilamonio a partir de distintas técnicas espectroscópicas y observar su desempeño en una celda completa después del tratamiento.

---

## Capítulo 2. Antecedentes

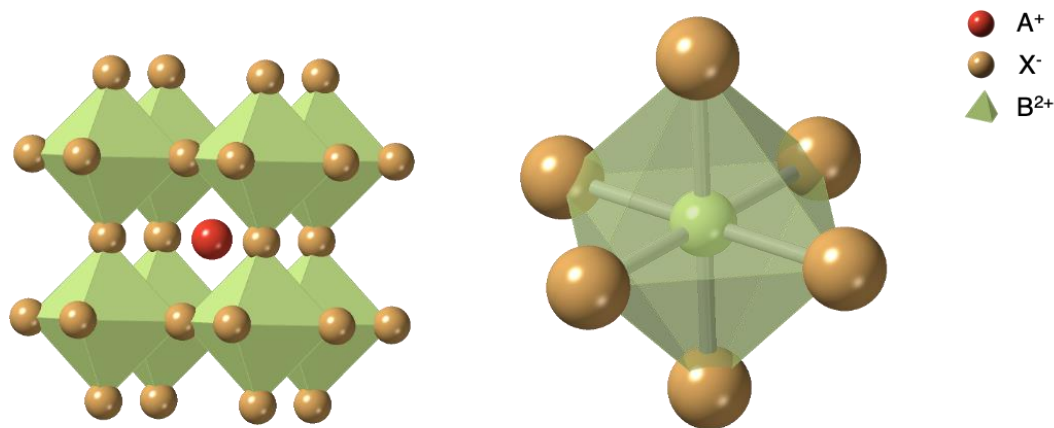
---

### 2.1 Perovskita

El término perovskita fue acuñado por el geólogo alemán, Gustav Rosé, quién después de descubrir el mineral  $\text{CaTiO}_3$  en 1839, lo nombró en honor al mineralogo ruso Lev Alekseyevich von Perovski. Fue hasta 1926 que se comenzó a emplear como un término general para una estructura cristalina con arreglo similar a la del titanato de calcio por Victor Goldschmidt<sup>15</sup>.

La estructura general de una perovskita entonces, es representada por la fórmula  $\text{ABX}_3$ , dónde A es un catión mono- o divalente, B un catión di- o tetravalente y X un anión mono- o divalente. Para el caso particular de las perovskitas de haluro, que serán uno de los temas centrales de este trabajo, las valencias serán mono (A) di (B) y monovalentes (X) respectivamente.

El arreglo cristalino de una perovskita tradicional se puede apreciar en la **Figura 2.1** en el cual el catión B y el catión A forman octaedros  $[\text{BX}_6]$  que se conectan por los vértices para formar una red tridimensional (3D), mientras que el catión A estabiliza la estructura quedando entre los huecos de los octaedros.



**Figura 2.1.** Arreglo cristalino que adopta una perovskita  $\text{ABX}_3$ .

Uno de los principales atractivos que se ven en este tipo de materiales, es que las propiedades optoelectrónicas del material son fácilmente variables dependiendo de los sustituyentes que se

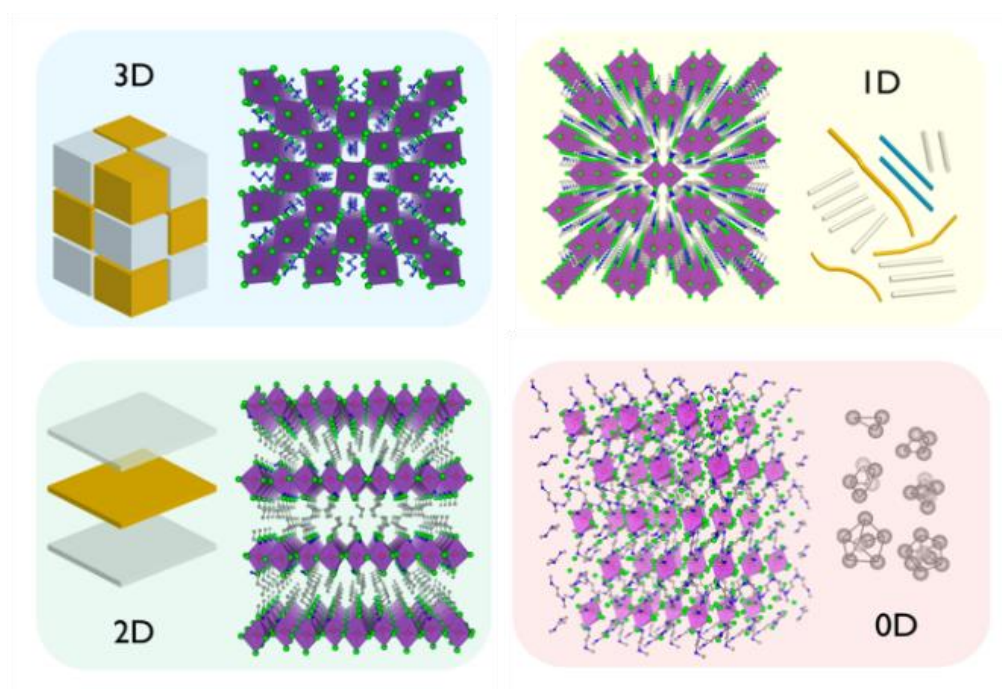


decidan poner en las posiciones A, B y X. Cuando el catión  $A^+$  se trata de una molécula orgánica y  $B^{2+}$  un metal, reciben el nombre de perovskitas híbridas, por su naturaleza orgánico-inorgánica.

También, en estos materiales, se puede hablar de distintas dimensionalidades en un material tipo perovskita, refiriéndose al arreglo espacial que adoptan los octaedros de haluro metálico  $[MX_6]$ .

Al escoger haluros metálicos y ligantes orgánicos apropiados, las estructuras cristalográficas de las perovskitas híbridas puede ser moduladas para exhibir distintas dimensionalidades a nivel molecular con los octaedros formando estructuras 0D, 1D, 2D y 3D (**Figura 2.2**).<sup>16</sup> La reducción dimensional suele darse cuando el catión A es lo suficientemente grande para separar los octaedros que compartían completamente los vértices entre ellos, generando láminas separadas orientadas en direcciones cristalográficas específicas. A estos materiales se les conoce como perovskitas 2D que tienen la fórmula general:  $A_{n-1}A'_2B_nX_{3n+1}$ . El cambio en la estructura y fórmula de estos materiales resulta en propiedades distintas a las perovskitas 3D, que pueden ser aprovechadas dependiendo de la aplicación que se le busque dar.<sup>17</sup>

En las perovskitas 1D, los octaedros comparten vértice, borde o caras para formar un nanoalambre rodeado por los cationes orgánicos y para las 0D, aniones o clústeres de octaedros de haluro metálico se encuentran completamente aislados y rodeados por los cationes orgánicos. Estas perovskitas de dimensionalidad 1D y 0D no han sido investigadas tan ampliamente como las 2D y las 3D (Figura 2.2).



**Figura 2.2.** Representación de las distintas dimensionalidades en la estructura de perovskitas.<sup>16</sup>

### 2.1.1 Perovskitas híbridas de haluro de plomo

El subgrupo de las perovskitas que son ampliamente utilizadas en dispositivos fotovoltaicos se conoce como perovskitas de haluro, las cuales como su nombre lo indica, se encuentran haluros en los sitios X como aniones ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ). La posición B es ocupada por lo general por metales divalentes  $\text{Pb}^{2+}$  o  $\text{Sn}^{2+}$  y el sitio A por cationes grandes monovalentes que pueden ser de naturaleza inorgánica ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ) u orgánica como el metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) o el formamidinio ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}=\text{NH}_2^+$ ).<sup>15</sup>

#### 2.1.1.1 $\text{MAPbI}_3$

Las perovskitas de haluro de plomo fueron las primeras en ser utilizadas en celdas solares, entre ellas la perovskita triyodoplumbato de metilamonio ( $\text{MAPbI}_3$ ), por sus excelentes propiedades optoelectrónicas, como un *band gap* directo de 1.57 eV<sup>18</sup>, similar al valor de silicio de 1.11 eV,<sup>19</sup> larga longitud de difusión de portadores de carga, una baja energía de unión de excitones con un valor de 12 meV<sup>20</sup> y un alto coeficiente de absorción en el espectro visible, llegando a ser tan alto como  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  a 2.5 eV que es casi un orden de magnitud mayor al del silicio cristalino.<sup>1,21</sup> Se hablará con más detalle de estas propiedades en la sección de Celdas solares de perovskita.

Sin embargo, este tipo de perovskitas de haluro de plomo 3D presentan algunas desventajas, entre las cuales se encuentran una baja estabilidad frente a la humedad.

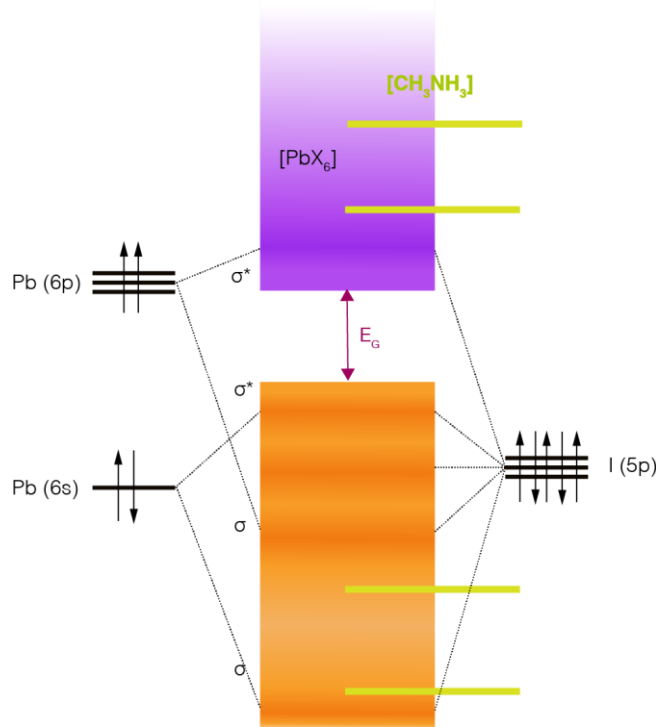
## 2.1.2 Propiedades optoelectrónicas de perovskitas híbridas de haluro de plomo

### 2.1.2.1 Estructura electrónica

Como se dijo anteriormente, según la mezcla de componentes A, B y X, es posible modificar propiedades del material. Una de estas propiedades es el *band gap* electrónico, relacionado con la absorción de la perovskita y al modularlo, se pueden variar las aplicaciones de este material. De acuerdo a un estudio de bandas electrónicas de MAPbI<sub>3</sub> realizado por Im *et al.*<sup>22</sup> utilizando cálculos *ab initio* y después corroborado por un estudio del *band gap* en MAPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I)<sup>23</sup> se logró definir la estructura electrónica de perovskitas de haluro de plomo.<sup>1</sup>

Con ello fue visible que el catión A no contribuye mayormente al *gap* electrónico al estar sus bandas situadas lejos de las bandas de conducción y de valencia, ya que el catión A solamente presenta interacciones débiles de tipo Van der Waals con los octaedros [PbX<sub>6</sub>] y genera bandas lejos del *band gap*. Entonces las propiedades electrónicas de las perovskitas de haluro de plomo están determinadas por los orbitales del plomo y los halógenos.

La banda de valencia está conformada principalmente por la combinación lineal de los orbitales atómicos 6p del Pb y los 5p del I, formando una banda profunda con orbitales 5p dominantes mientras que la frontera de la banda de conducción a su vez tiene un carácter 6p dominante. Tal arreglo se puede ver en la **Figura 2.3** Por lo tanto, la interacción de enlace cuenta con un transporte de carga alto entre el orbital 6p (Pb) y el orbital 5p (I).<sup>6</sup>



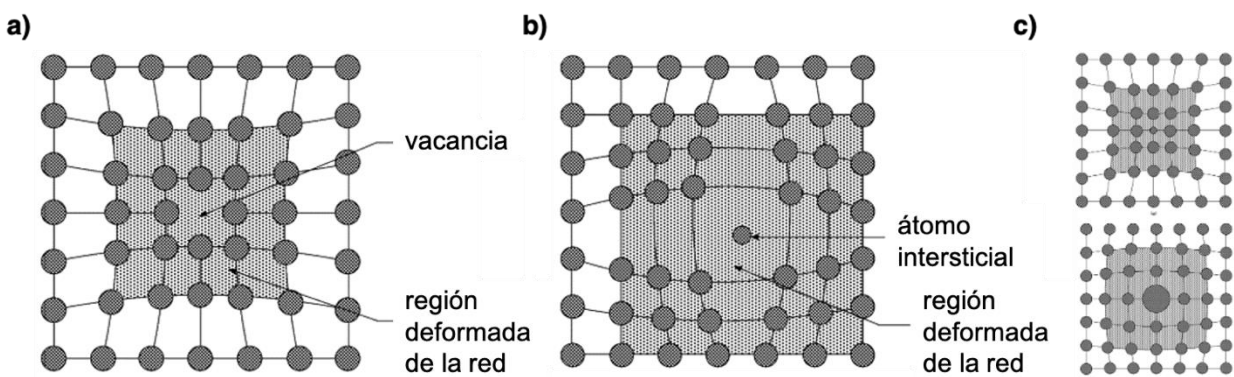
**Figura 2.3.** Diagrama de bandas teórico de la perovskita MAPbI<sub>3</sub> en donde el catión A es metilamonio (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>).

Entonces con base en este estudio, los sustituyentes en las posiciones B y X son los que van a determinar el *band gap* del material de acuerdo con el tamaño y composición de los octaedros [MX<sub>6</sub>]. Al introducir halógenos de mayor peso atómico, la distorsión de la estructura cristalina será mayor y por consiguiente, aumenta el tamaño del *band gap* y la capacidad de transporte de carga.<sup>24</sup> Aunque el catión A no afecta directamente al valor del gap electrónico, éste determina la distancia entre los octaedros de haluro de plomo y por lo tanto puede tener un efecto importantes en los niveles energéticos.

Debido a esta estructura de bandas, las vacancias e intersticiales causadas por defectos en la estructura cristalina con mayor contribución estarían en resonancia con la banda de conducción o la de valencia, o bien son energéticamente poco profundos que no facilitan las recombinaciones de tipo no radiativas. Esta característica es por la que se llega a referir a las perovskitas como materiales con alta tolerancia a los defectos, que quiere decir que las propiedades optoelectrónicas del material no son afectadas negativamente por los defectos dominantes en el material. Esta alta tolerancia a defectos surge de la alta iconicidad de los enlaces plomo-halógeno

causando que su ruptura sea heterolítica y por lo tanto previene enlaces “suelos” formando únicamente defectos poco profundos.<sup>25</sup>

Existen tres tipos principales de defectos puntuales en una estructura cristalina; las vacancias, los intersticiales y los defectos sustitucionales que se muestran en la **Error! Reference source not found.** Se habla de una vacancia cuando un átomo no se encuentra presente en su sitio normal de la estructura, generando una deformación de la red hacia la vacancia. El defecto de un intersticial se da cuando un átomo está presente en un punto de la estructura que se encuentra normalmente desocupado, distorsionando la red ya que por lo general el átomo intersticial es más grande que el sitio que ocupa. El último de estos defectos se lleva a cabo cuando un átomo distinto de los presentes en la estructura cristalina toma el lugar de uno de éstos últimos, ocasionando nuevamente una deformación en la red dependiendo de su tamaño.<sup>26</sup>



**Figura 2.4.** Defectos típicos en una estructura cristalina a) vacancias, b) intersticiales, c) sustitucionales.<sup>26</sup>

### 2.1.2.2 Aplicaciones de las perovskitas con propiedades optoelectrónicas

Dadas las favorables propiedades ópticas y electrónicas que presentan este tipo de materiales, ha sido posible su aplicación en distintos dispositivos optoelectrónicos como los que se listan a continuación.

**Diodos emisores de luz (LEDs).** De manera similar a las celdas solares, los LEDs hacen uso de materiales semiconductores en su estructura que consta de dos electrodos haciendo contacto con el semiconductor; uno inyectando electrones y otro huecos para que ocurra su recombinación y por consiguiente, una emisión de luz en un fenómeno conocido como electroluminiscencia.

Las perovskitas, siendo materiales semiconductores y con una buena absorción de luz, deberían ser también buenos emisores de luz de acuerdo al tratamiento de Shockley-Queisser en el que toda recombinación es radiativa.<sup>27</sup> Los LEDs que han sido fabricados implementando perovskitas híbridas de haluros metálicos como  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ,  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}$  y  $\text{MAPbBr}_3$  han exhibido una fotoluminiscencia fuerte y ajustable a temperatura ambiente con altas eficiencias cuánticas externas.<sup>28</sup>

**Láseres.** Los láseres basados en perovskitas son una tecnología reciente que aprovecha algunas de sus propiedades como lo son los largos tiempos de vida de los acarreadores de carga, eficiencias cuánticas de fotoluminiscencia de aproximadamente 40% para nanopartículas y 90% para películas en bulto, su fácil procesamiento en solución entre otras cosas. Se utilizan mayormente perovskitas híbridas de tipo  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) en forma de nanoalambres<sup>29</sup> cuyo fenómeno de confinamiento cuántico les permite comportarse como emisores de luz de bajo límite como sistemas de láseres de múltiples colores.<sup>30</sup>

**Fotodetectores.** Se han utilizado perovskitas del tipo  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  para su implementación en fotodetectores, dispositivos que se encargan de capturar señales ópticas para convertirlas en señales eléctricas. Los fotodetectores de estas perovskitas han presentado respuestas rápidas de conversión, comparables con los equipos fabricados con materiales puramente inorgánicos, pudiendo presentar ventaja sobre ellos ya que su costo sería menor.<sup>30,31</sup>

**Celdas solares.** Quizá su más notable y estudiada aplicación, ya que se han obtenido dispositivos con una alta eficiencia como ya se había mencionado, además de un prominente progreso desde su primera implementación. Las perovskitas híbridas de haluro de plomo poseen un carácter semiconductor, teniendo un rango aproximado de 1.55-1.62 eV en su ancho de banda prohibida,<sup>32</sup> por lo que pueden ser aprovechables como material activo en una celda solar, además de sus excelente respuesta optoelectrónica.<sup>27</sup> En la sección a continuación se profundizará en este tema.

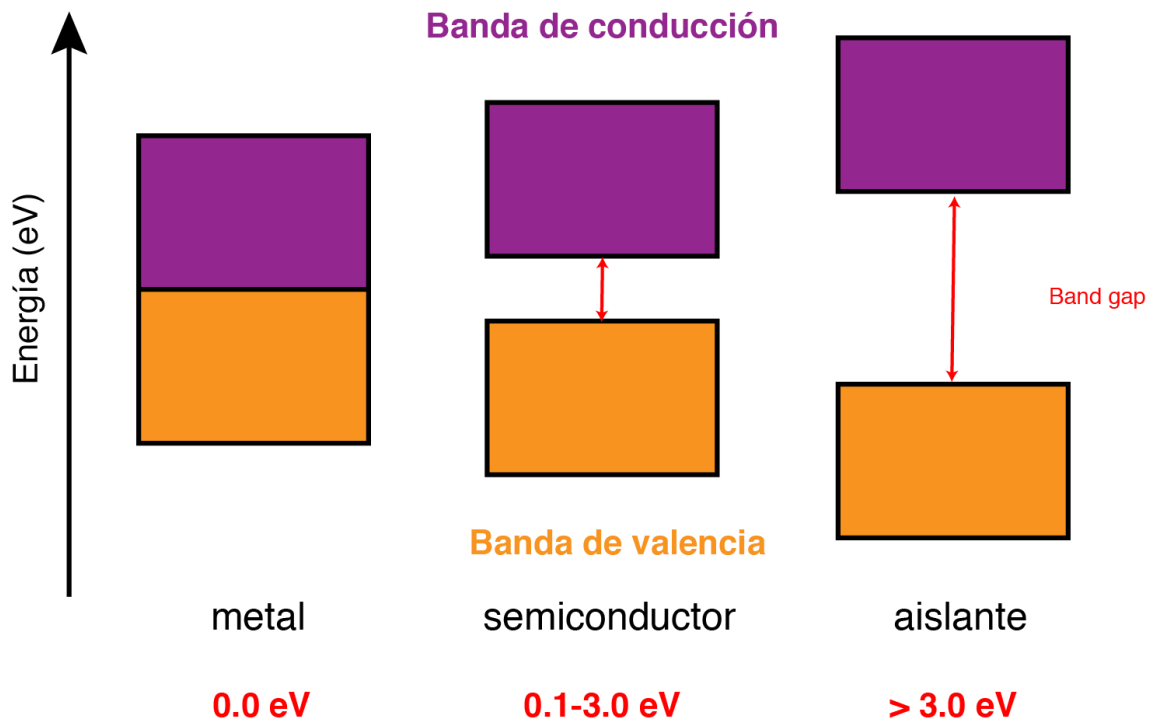
## 2.2 Celdas solares de perovskita

Una celda solar es un dispositivo capaz de transformar la energía solar en energía eléctrica, proceso que requiere de un material semiconductor para su funcionamiento.

## 2.2.1 Semiconductores

La diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y el punto más alto de la banda de valencia de un material se le denomina *band gap* y representa la energía mínima necesaria para que un electrón de la banda de valencia pueda pasar a un estado excitado en la banda de conducción y así participar en la conducción.

El valor de el *band gap* que tome un material se puede emplear para clasificarlo como un metal, un semiconductor o un aislante principalmente.<sup>19</sup> Estos valores se muestran en la **Figura 2.5** y esto les confiere propiedades específicas.



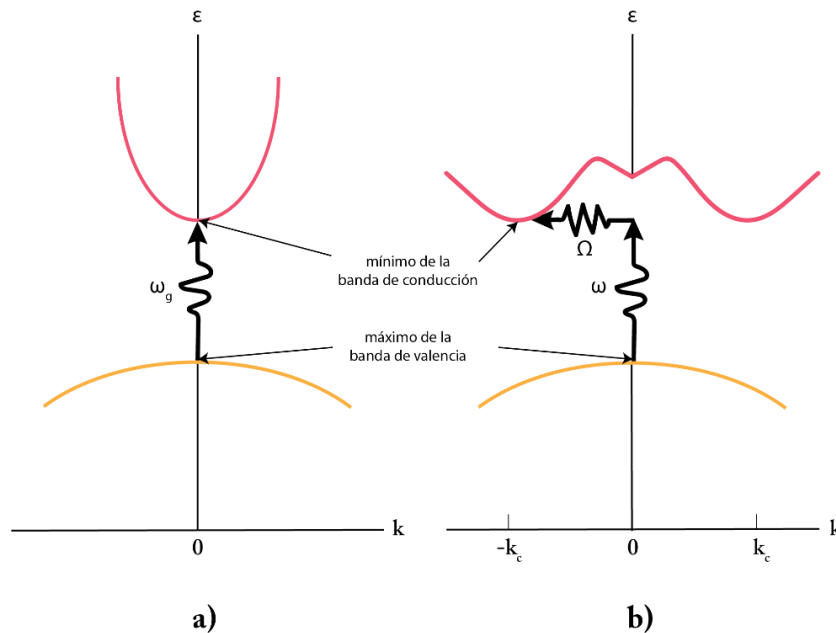
**Figura 2.5.** Diagrama de bandas para materiales conductores, semiconductores y aislantes con sus respectivos valores de *band gap* en eV.

Los materiales semiconductores son excelentes candidatos para incorporar en un dispositivo fotovoltaico ya que al contar con un intervalo de *band gap* de 0.1 a 3.0 eV, facilita la excitación de un electrón de valencia a un nivel energético más alto, dejando atrás una deficiencia electrónica, la cual llamaremos hueco y ambos pueden participar en la conducción y se les denomina portadores o acarreadores de carga. Los metales, que tienen un *band gap* nulo no

permitirían una generación del par electrón-hueco, mientras que los materiales con un valor mayor a 3.0 eV conocidos como aislantes, requerirían una mayor cantidad de energía para promover un electrón de su estado basal a uno excitado.

Los semiconductores se pueden clasificar como semiconductores de banda directa y semiconductores de banda indirecta. Se habla de una banda directa cuando el estado mínimo de la banda de conducción y el estado máximo de la banda de valencia tienen el mismo valor del vector  $k$  de la zona de Brillouin el cual está relacionado con el momento del cristal. En este caso, un electrón es excitado a la banda de conducción únicamente asistido por la energía y momento de un fotón.

Un material de banda indirecta en cambio, no posee los mismos valores del vector  $k$  en el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, por lo que la transición de un electrón de la banda de valencia a la de conducción requiere no solo de la energía del fotón incidente, sino también de una transición vibracional asistida por un fonón de la red para ganar o perder momento.<sup>33</sup>



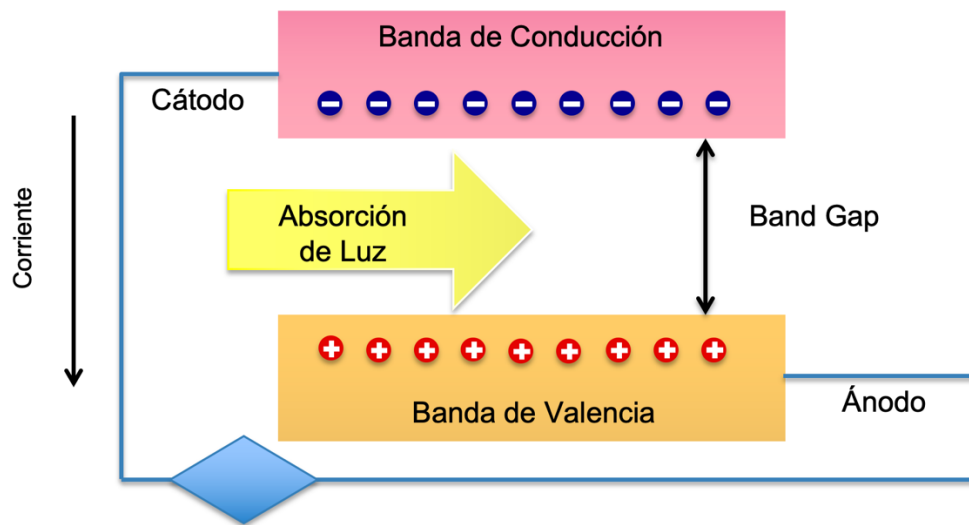
**Figura 2.6.** Transiciones electrónicas en un semiconductor de banda directa (a) y un semiconductor de banda indirecta (b).<sup>19</sup>

En semiconductores con un rango aproximado de 1.0 a 1.8 eV en su *band gap* se puede promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción con la energía de un fotón incidente proveniente de la luz solar, y estos son los que se pueden emplear en las celdas



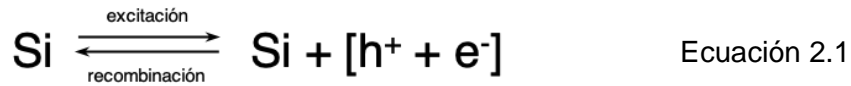
fotovoltaicas. Este rango es relevante ya que alrededor del 55% de la energía proveniente de la luz solar no es aprovechable dentro de una celda ya que es mayor o menor al *band gap* del material y se pierde en forma de calor y el rango sugerido disminuye tales pérdidas.<sup>34</sup>

La **Figura 2.7** muestra un esquema de una celda solar y su funcionamiento. Cuando un fotón de la luz solar de energía mayor o igual a la del *band gap* incide sobre el material semiconductor, ocurrirá la formación de un par electrón-hueco, generado por la excitación de un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción y dejando atrás en la banda de valencia una deficiencia de carga conocida como hueco, la cual se trata como una pseudopartícula cargada positivamente que será móvil por compensación de carga. Al extraer los electrones hacia un cátodo y los huecos hacia un ánodo, al pasar los electrones por un circuito externo, generarán una corriente eléctrica. A su vez, la diferencia de cargas entre los electrodos generan un voltaje que en conjunto con la corriente eléctrica, producirá una potencia.<sup>35</sup>



**Figura 2.7.** Esquema general del funcionamiento de un dispositivo fotovoltaico. Electrones: azules, huecos: rojos.

La ecuación 2.1 muestra el proceso de excitación para la generación de un electrón y un hueco utilizando como ejemplo el silicio y su proceso reversible que es la recombinación de este par. La recombinación es indeseable en una celda solar, ya que impediría el transporte de los acarreadores de carga hacia sus respectivos electrodos y disminuirá la eficiencia de conversión de energía de la celda.



Las celdas solares se basan en dispositivos de unión bipolar PN (p: material con exceso de huecos, n: material con exceso de electrones) y se consideran diodos grandes optimizados para la absorción de luz.

## 2.2.2 Perovskitas como semiconductores

Como se mencionó anteriormente, un tipo de celdas solares de nueva generación que han surgido son aquellas basadas en perovskitas como material semiconductor. Las perovskitas híbridas de plomo tienen un rango (1.55-1.62 eV) casi ideal para aplicaciones en fotovoltaicos de unión sencilla y MAPbI<sub>3</sub> con 1.57 eV es muy cercana al valor óptimo para celdas fotovoltaicas dado por Shockley-Queisser de 1.42 eV<sup>36</sup>.

Las perovskitas a diferencia del silicio son semiconductores de banda directa por lo que la generación de los portadores de carga se lleva a cabo con mayor facilidad y esto mismo implica que no se necesita una gran cantidad de este material para lograr buenas eficiencias, permitiendo a las celdas solares de perovskita estar compuestas de películas delgadas que no superan los 500 nm.

### 2.2.2.1 Métodos de preparación de películas delgadas

Existen dos mecanismos principales para la preparación de películas delgadas y uniformes de perovskitas para su ensamblaje en una celda fotovoltaica que son el depósito por vacío y procesamiento en solución. Este último método tiene a su vez distintas técnicas algunas de las que se enlistarán a continuación y los procesamientos en solución se prefieren sobre la deposición por vacío ya que tiene un costo menor y mayor compatibilidad con el actual proceso de producción de celdas.<sup>18</sup>

### 2.2.2.2 Solución precursora

La solución precursora que se utilizará para la formación de películas delgadas será aquella que contenga a las sales precursoras (haluros de alquilamonio [AX] y haluros metálicos [BX<sub>2</sub>]) disueltas en un disolvente polar aprótico o una mezcla de ellos.<sup>37</sup> Ejemplos de los disolventes más utilizados para soluciones de perovskita de haluro de plomo incluyen DMF, DMSO, acetonitrilo, en los cuales los haluros de plomo presentan solubilidad a una concentración máxima de 1 M. Estos disolventes de tipo base de Lewis competirán con los halogenuros para coordinarse con el plomo y formar un aducto, por lo que deben ser bases de Lewis débiles con débil coordinación con el metal para mantener las especies en disolución pero de igual forma facilitar su evaporación y la cristalización de la perovskita.<sup>6,38</sup>

La síntesis de “auto-ensamblaje” característica de las perovskitas híbridas altamente cristalinas a partir de sus sales iónicas en solución o por co-evaporación es posible gracias a la baja entalpía de formación ( $\Delta H_f$ ) que tienen. La entalpía de formación es un parámetro termodinámico que representa el cambio de entalpía al formarse un producto con respecto a los reactivos. Como ejemplo, la perovskita MAPbI<sub>3</sub> tiene una entalpía de formación cercana o hasta sobrepasando 0 kcal mol<sup>-1</sup> relativa a sus precursores PbI<sub>2</sub> y MAI. Esto hace que el procesamiento de películas delgadas cristalinas sea sencillo y accesible, requiriendo de temperaturas bajas y condiciones fácilmente obtenibles.<sup>6,39,40</sup>

Además de la síntesis por disolución precursora, las perovskitas también se pueden formar por una depósito secuencial, primero depositando una capa de el haluro metálico para posteriormente sumergir la película en una solución del haluro de alquilamonio o exponiéndola a sus vapores.

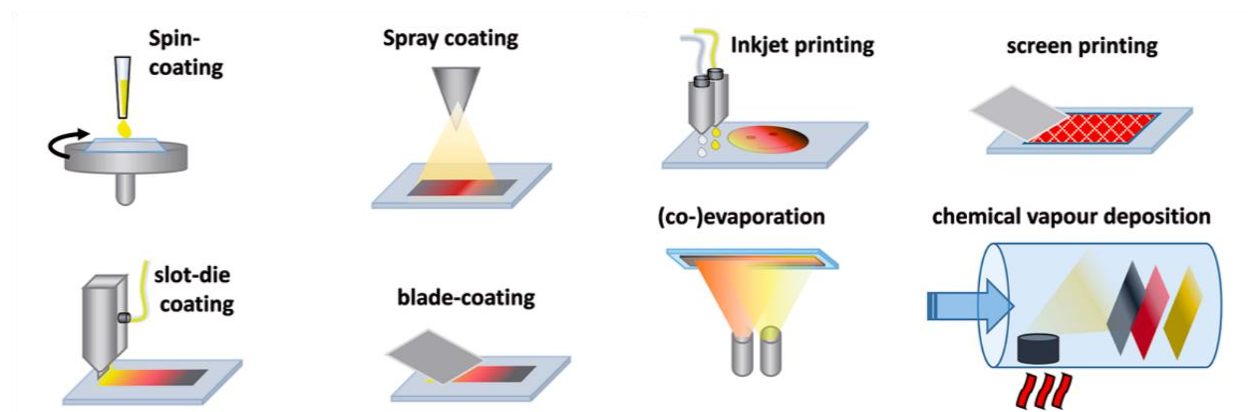
### 2.2.2.3 Depósito de películas delgadas

#### ***Spin-coating***

El método que es actualmente más utilizado y eficiente a nivel laboratorio para la fabricación de películas delgadas a partir de una solución precursora es el *spin-coating*. Consiste en depositar una cantidad de esta solución sobre un sustrato fijado por vacío en el *spin-coater* y rotado a altas velocidades para que la solución se distribuya uniformemente al mismo tiempo que se evaporan los disolventes. Es muy común que antes de terminar el programa de revoluciones, se induzca la cristalización depositando un segundo disolvente sobre el sustrato llamado “antisolvente”. Este

antisolvente debe ser capaz de disolver los solventes de la solución precursora pero no disolver la perovskita y ejemplos de estos son clorobenceno, tolueno y anilina. Al caer sobre el sustrato con la disolución precursora, ocasionará una sobresaturación que fomentará la nucleación y crecimiento de los cristales.<sup>1</sup>

El espesor de la película resultante depende de la concentración de los precursores en la solución, la viscosidad de la solución, la velocidad de rotación y la temperatura. Además del *spin-coating* existen otras técnicas para la formación de películas delgadas de perovskita que se muestran a continuación en la **Figura 2.8**.



**Figura 2.8.** Representación esquemática de las técnicas de fabricación de películas delgadas de perovskita en un dispositivo fotovoltaico.<sup>6</sup>

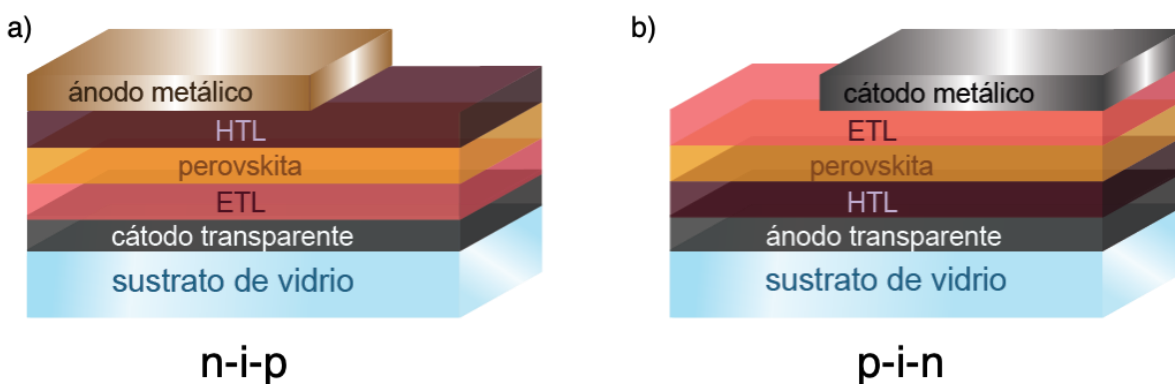
### 2.2.3 Arquitecturas de las celdas solares de perovskita

Una característica relevante y propia de las perovskitas es que poseen un transporte de carga ambipolar, por lo que dependiendo del material con el que esté interactuando, pueden actuar como un semiconductor tipo *p* o un semiconductor tipo *n*. Esto permite su empleo en diversas arquitecturas en celdas solares.<sup>41</sup>

Las celdas solares de perovskita constan esencialmente de la película fotoactiva de perovskita entre dos electrodos. Para facilitar el transporte de cargas hacia los electrodos, se colocan capas intermedias; una capa transportadora de electrones (ETL: por sus siglas en inglés *Electron Transport Layer*) entre el material activo y el cátodo y una capa transportadora de huecos (HTL:

*Hole Transport Layer*) entre el material activo y el ánodo. En principio, uno de los electrodos deberá ser un óxido transparente conductor, con el propósito de que la luz incidente llegue hasta la capa de perovskita, tales como óxidos de estaño dopados con indio (ITO) o flúor (FTO). El otro electrodo es metálico que puede ser de aluminio, oro o plata.<sup>18</sup>

Existen dos tipos principales de arquitectura de celdas solares de perovskita que se muestran en la **Figura 2.9** en términos de la dirección del flujo de corriente eléctrica: la normal o n-i-p y la invertida p-i-n, donde las letras se refieren a los materiales tipo *p*, tipo *n* e intrínsecos de la estructura. La luz solar entrará por “debajo” de esta representación pasando a través del sustrato de vidrio, el electrodo transparente y la capa transportadora que de igual forma deben absorber lo mínimo posible.



**Figura 2.9.** Tipos de arquitecturas de celdas solares de perovskita. a) Arquitectura normal, b) arquitectura invertida.

Las capas transportadoras entre la perovskita, ayudan a alinear los niveles de energía entre la función trabajo de los electrodos y el material activo, mejorando el proceso de transporte de carga. La capa transportadora de huecos debe tener como características una alta selectividad y movilidad de huecos, estabilidad térmica y un nivel de energía HOMO alineado al de la perovskita para un bloqueo eficiente de electrones. Como ejemplos de esta capa se encuentran las moléculas orgánicas Spiro-MeOTAD (2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-metoxifenil)amino]-9,9'-spirobifluoreno), PEDOT:PSS (Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato)), PTAA (Poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)amina]) entre otros. La capa transportadora de electrones a su vez deberá tener una alineación entre su nivel LUMO y el de la perovskita.<sup>18,42</sup>

**Tabla 2.1.** Ejemplos de los materiales más utilizados como electrodos y capas transportadoras en los dos tipos de arquitecturas de celdas solares de perovskita.

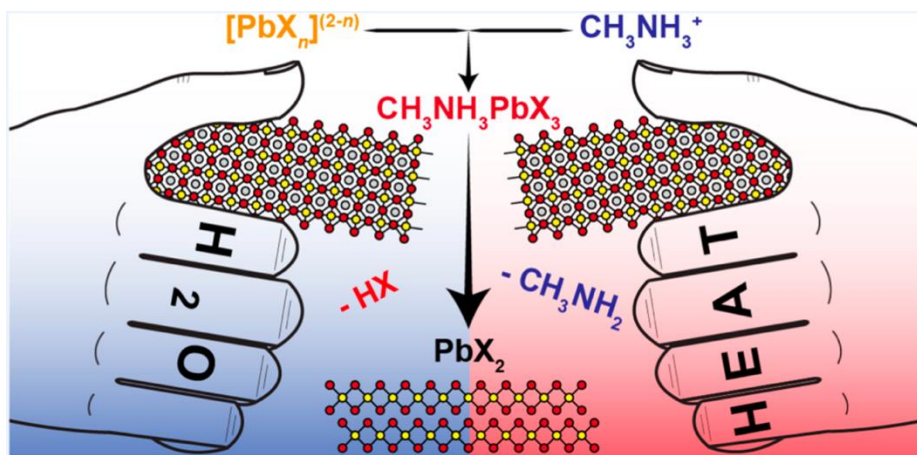
Capas	Normal	Invertida
cátodo	FTO	ITO
ETL	TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub>	PCBM
HTL	Spiro-MeOTAD	PEDOT:PSS
ánodo	Au, Ag	Al, Field's Metal

## 2.2.4 Factores limitantes de los materiales de perovskita en celdas solares

A pesar de los excelentes resultados que se han obtenido con esta nueva generación de celdas solares a nivel laboratorio, su comercialización se ha visto impedida por una pobre estabilidad y consiguiente descomposición de las perovskitas frente a condiciones ambientales.

La comprensión de los mecanismos de descomposición de las perovskitas híbridas es relevante para así encontrar soluciones eficientes y a largo plazo para su implementación a gran escala y que su estabilidad sea comparable a las tecnologías fotovoltaicas actuales.

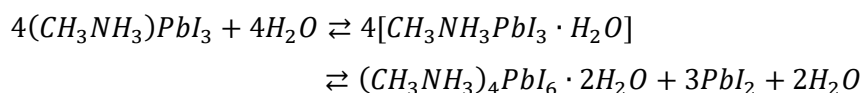
Como se habló anteriormente, las perovskitas híbridas como MAPbI<sub>3</sub> poseen una muy baja entalpía de formación que por un lado es muy ventajoso para una síntesis sencilla, esto mismo implica que su descomposición es tan sencilla como su fabricación. Existen varias rutas de descomposición, entre las cuales destacan el calor, luz incidente y humedad ambiental degradándose en cuestión de semanas o días a partir de exposición ambiental.<sup>43</sup>



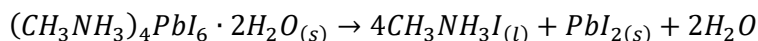
**Figura 2.10.** Representación de la descomposición de una perovskita  $\text{MAPbX}_3$ .<sup>43</sup>

Al exponer el material a la humedad ambiental ocurren reacciones químicas de degradación debido a que el catión orgánico se encuentra tan débilmente unido por medio de enlaces de hidrógeno a la caja iónica de plomo y haluro que una molécula de agua puede romper fácilmente estos enlaces. El catión orgánico solubilizado tendrá un incremento en la movilidad en la estructura, desestabilizando el material y otros factores como luz o calor pueden remover este componente volátil, resultando en la descomposición a yoduro de plomo.

La reacción de hidratación de la perovskita frente a la humedad ambiental resulta en dos tipos de hidratos que se muestran a continuación.<sup>44</sup>

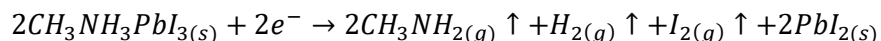


A una humedad ambiental más alta la perovskita se disuelve y se descompone en:

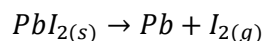


Otra ruta de degradación es mediante la descomposición térmica de la perovskita, MAPbI<sub>3</sub> se descompone a temperaturas mayores a 148 °C debido a la alta volatilidad del yoduro de metilamonio. Para solucionar esto, se han incorporado parcialmente cationes inorgánicos tales como Cs o Rb que les da una mayor estabilidad.

También existe la degradación por exposición a la luz, provocando migración de iones y una foto-disociación del catión orgánico a energías de fotón  $E_{ph} \geq 2.7 \text{ eV}$ <sup>45</sup>:



A una prolongada iluminación el yoduro de plomo se degrada a:



Adicional a la evidente disminución en eficiencia de la celda que provoca una degradación del material activo, existe también el peligro ambiental y a la salud que representa la alta toxicidad del plomo en su forma metálica o en un halogenuro de plomo que son productos de las reacciones de degradación.

Para solucionar el problema relacionado con la estabilidad de las perovskitas se han estudiado varias propuestas y entre ellas se encuentra el aislamiento del material activo del medio ambiente, el cual puede ser físico por medio de encapsulamientos o químico que consiste en un tratamiento de la superficie del material con otro que lo vuelva pasivo, acción de la cual toma su nombre el proceso llamado pasivación.

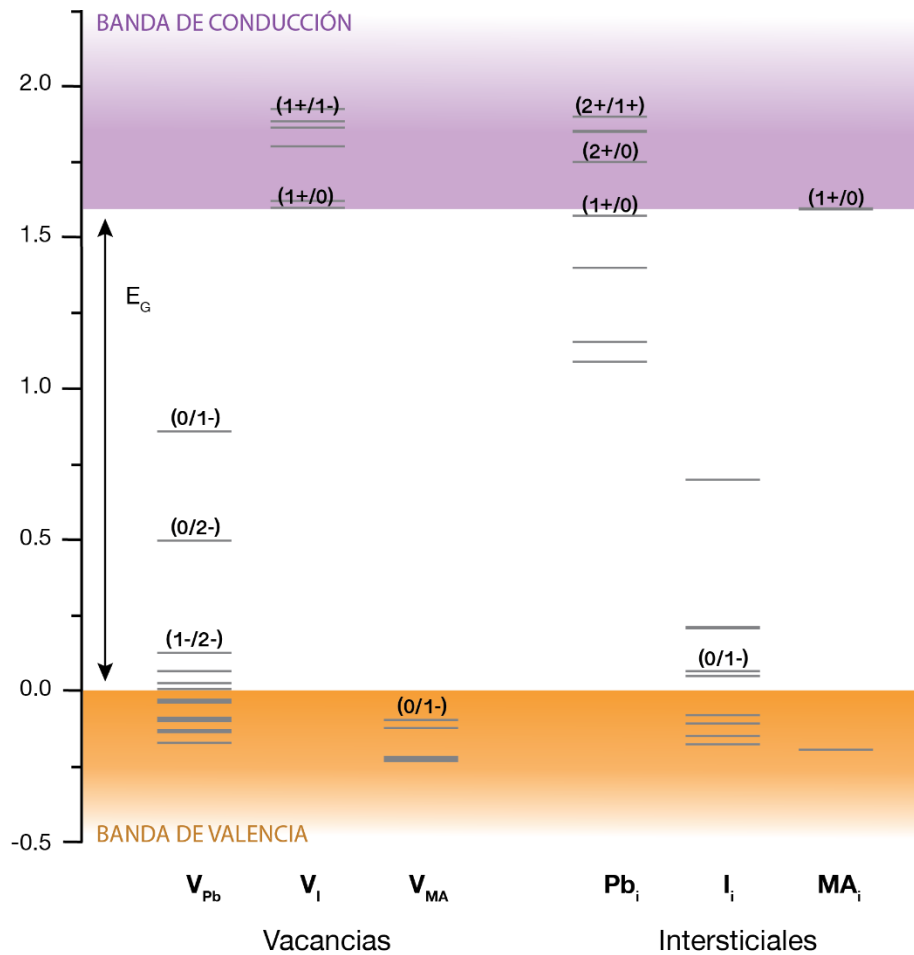
### 2.3 Pasivación de la capa de perovskita

El proceso de pasivación se refiere a la disminución de la actividad o interacción de la superficie de un material con su entorno, la cual puede ser alcanzada mediante la aplicación de un material externo denominado como “pasivante” sobre el sitio “activo”. Para celdas solares de perovskita, la pasivación química busca además de aislar la capa del ambiente mediante compuestos hidrofóbicos, reducir los niveles de defectos superficiales que actúan como “trampas” para los acarreadores de carga y resultan en su recombinación indeseable.<sup>11</sup>

Es muy común que en las películas de perovskita depositadas haya una formación de defectos ya sea en la superficie, en las fronteras de grano o en menor cantidad aquellos dentro del material.

Como se había hablado en la sección 2.1.2.1 en cuanto a estructura electrónica de los perovskitas, los defectos puntuales en la red cristalina crean niveles de energía profundos en el *band gap* electrónico. Estos defectos son principalmente vacancias o intersticiales de átomos que conforman la estructura como se muestra en la **Figura 2.11** la cual ilustra los niveles de defectos para la perovskita  $\text{MAPbI}_3$  de los cuales los más prominentes son las vacancias de Pb y los intersticiales de Pb y I. El metilamonio, como se dijo también anteriormente, tiene una participación muy pequeña en la estructura de bandas y por lo tanto, los defectos que podría generar no son profundos.<sup>6</sup>



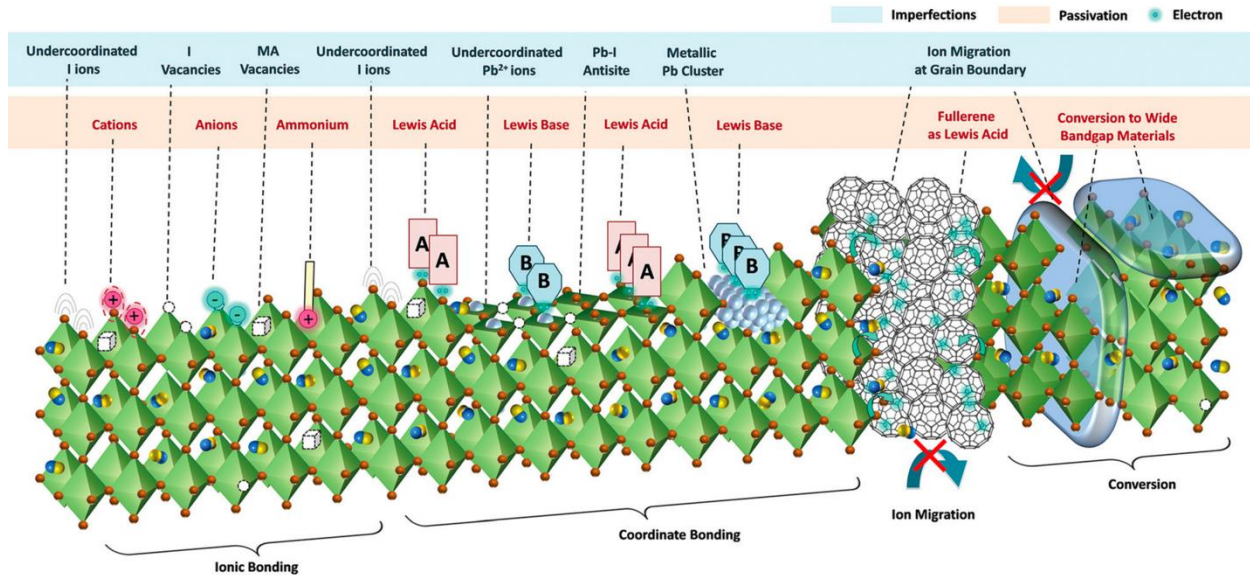


**Figura 2.11.** Defectos calculados para las vacancias de iones e intersticiales de MAPbI<sub>3</sub>.<sup>6,46,47</sup>

Los niveles energéticos generados por defectos que se encuentran profundos en el *band gap* son centros de recombinación de los pares electrón-hueco no deseables ya que actúan como trampas de los acarreadores de carga y estos generan recombinaciones de tipo no radiativas de las que se habla con más detalle en la sección de A. Fluorescencia en los Anexos.

Las imperfecciones superficiales principales que ocasionan niveles energéticos (trampas) profundos son iones haluro sin coordinación completa, iones Pb<sup>2+</sup> sin coordinación, clústeres de plomo y en ocasiones algunos defectos puntuales intrínsecos tales como defectos de anti-sitio Pb-I (Pb-I<sub>3</sub><sup>-</sup>). Otros tipos de defectos puntuales son las vacancias de I o MA (o el catión orgánico en cuestión) pero estos defectos generan niveles energéticos poco profundos por lo que no son perjudiciales para el desempeño fotovoltaico de las perovskitas. Entonces, esta naturaleza iónica que tienen los materiales tipo perovskitas permite el empleo de métodos de pasivación como

enlazamiento coordinado o iónico con el fin de neutralizar o desactivar los sitios activos con carga.<sup>14</sup>

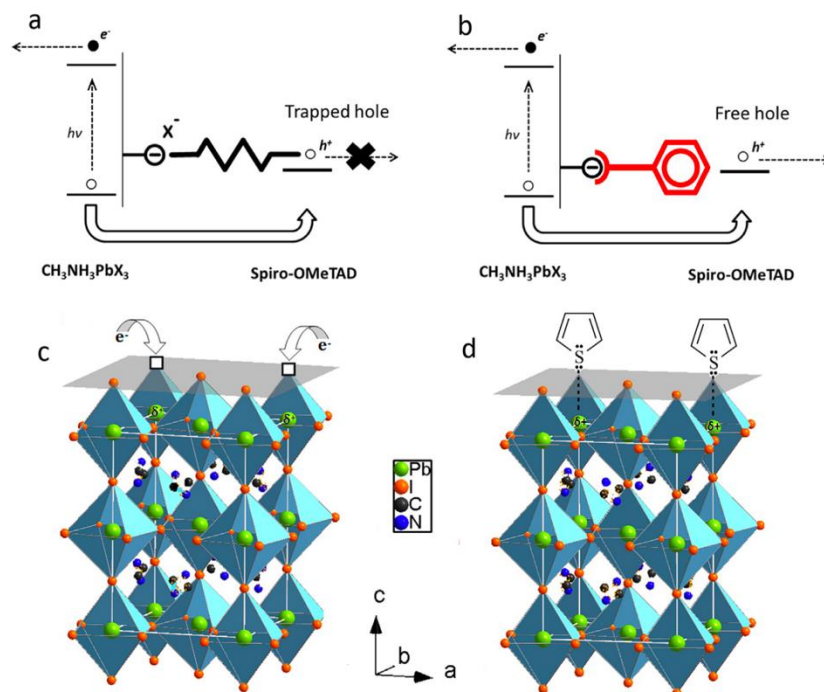


**Figura 2.12.** Imperfecciones en la superficie de una perovskita híbrida ( $\text{MAPbI}_3$ ) y su pasivación mediante enlaces iónicos, de coordinación y la supresión de la migración de iones en defectos extendidos.<sup>14</sup>

Como se habló en la sección anterior, la evaporación de los cationes orgánicos es una causante de la aparición de iones  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{X}^-$  sin coordinar en las superficies. Estos iones  $\text{Pb}^{2+}$  tienen un carácter tipo ácido de Lewis que se caracterizan por ser especies que pueden aceptar un par de electrones, mientras que los iones halogenuros tendrán características de bases de Lewis, especies capaces de donar un par de electrones libres y tendrán una carga formal negativa. Es importante pasivar estos sitios activos para evitar que lleven a cabo reacciones redox a las que son altamente susceptibles; el  $\text{Pb}^{2+}$  se puede reducir a  $\text{Pb}^0$  (metálico) y el haluro  $\text{I}^-$  se puede oxidar a su gas  $\text{I}_2$  causando una descomposición irreversible de la perovskita.<sup>48</sup>

### 2.3.1 Pasivación por ácidos y bases de Lewis

La adición de un aditivo de tipo ácido o base de Lewis para la pasivación de sitios activos del mismo carácter ha probado ser un método de pasivación eficiente al formarse aductos de Lewis estables que mejoran la eficiencia y estabilidad de la celda solar.<sup>14</sup>



**Figura 2.13.** Representación del efecto de la pasivación por ácidos de Lewis en el transporte de huecos hacia una capa transportadora de huecos (Spiro-OMeTAD). c) y d) Pasivación superficial de átomos  $\text{Pb}^{2+}$  con una base de Lewis (tiofeno).<sup>12,13,49</sup>

#### Pasivación por ácidos de Lewis

Especies tipo ácido de Lewis se pueden emplear para pasivar sitios tipo bases de Lewis tales como  $\text{X}^-$  y el anti-sitio  $\text{PbX}_3^-$ , especies ricas en electrones. Entre algunos ejemplos de estos compuestos pasivantes que han sido utilizados se encuentra el fullereno ( $\text{C}_{60}$ ) y sus derivados como PCBM y ICBA al tener una capacidad de aceptar electrones muy buena.<sup>50</sup> Otro ejemplo que ha tenido buenos resultados es el uso del yodopentafluorobenceno para pasivar los halógenos sin coordinar mediante un enlace de halógenos como se muestra en la **Figura 2.13** a) y b)<sup>49</sup>. El halógeno sin coordinar es un centro de carga negativa que funciona como trampa para los huecos cargados positivamente, lo que les impide su transporte hacia la capa

transportadora Spiro-OMeTAD. Al estabilizarse este sitio por la formación de un aducto con el yodopentafluorobenceno, los huecos son libres para pasar hacia la capa transportadora.

#### *Pasivación por bases de Lewis*

Los sitios activos en la superficie de la perovskita que podrá pasivar una base de Lewis al donar un par de electrones son los iones  $Pb^{2+}$  sin coordinar o clústeres de Pb para formar un aducto estable. Las moléculas con un par de electrones disponibles que han sido mayormente empleadas son aquellas que contienen nitrógeno (aminas, piridina), azufre(tioles, tiofeno) como se muestra en la **Figura 2.13**, al igual que oxígeno y fósforo presentes en óxidos de alquifosfinas y se han reportado resultados muy positivos al emplear estos compuestos, desde una mejora en la eficiencia y estabilidad debido a la reducción de defectos superficiales.<sup>14</sup>

Además de remover los defectos superficiales, la pasivación se puede utilizar al mismo tiempo para la estabilización frente a la humedad al contar con grupos hidrofóbicos en la estructura del pasivante como cadenas alquílicas, fenil-alquilos, etc.<sup>13</sup>

### **2.3.2 Pasivación por enlazamiento iónico**

Este tipo de enlazamiento involucra la transferencia completa de electrones de valencia entre especies de carga complementaria para generar una interacción de tipo electrostática. Gracias nuevamente a que los defectos superficiales de una perovskita son de naturaleza cargada, es posible pasivar estos sitios con especies catiónicas o aniónicas.

#### *Pasivación por cationes*

Se han utilizado cationes metálicos y moléculas orgánicas para pasivar los haluros sin coordinar  $X^-$ , antisitios como  $PbI_3^-$  y también vacancias de moléculas orgánicas de la estructura de la perovskita como el  $MA^+$ . Algunos ejemplos de iones metálicos que ya se han implementado son el  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$  y  $Rb^+$  que al unirse con los haluros suprimen la migración iónica.

Por el lado de las moléculas orgánicas catiónicas, han habido estudios significativos en torno a especies funcionalizadas con amonio ( $NH_3^+$ ) que pasivan por interacciones electrostáticas y puentes de hidrógeno. De las especies que han sido exploradas se encuentran el butilamonio ( $BA^+$ ), el octilamonio ( $OA^+$ ) y el feniletilamonio ( $PEA^+$  por sus siglas en inglés). Además de las interacciones superficiales que se plantea que tengan estas moléculas, también se ha observado que cationes pequeños como el  $BA^+$  y  $PEA^+$  son capaces de incorporarse al sitio  $A^+$  de la

estructura cristalina, obteniendo una capa superficial de menor dimensión que el material en bulto 3D. Esto dificulta una clara determinación del mecanismo de pasivación y si su contribución es meramente superficial, en las fronteras de grano o también por la incorporación a su estructura, además de que no es correcto suponer o generalizar que los alquilamonios “grandes” no se incorporarán al sitio  $A^+$  aunque hay estudios que no tienen una formación de una fase adicional. En un estudio realizado por Jung *et al.* en el que emplean  $OA^+$  no hay evidencia de alguna fase atribuible a una capa 2D en la superficie, sin embargo reportan un aumento en eficiencia de más de 2% y menores recombinaciones lo que sugiere que la pasivación electrostática superficial es efectiva por si sola.<sup>14,51</sup>

#### *Pasivación por aniones*

A diferencia de la pasivación por cationes, la que emplea aniones para pasivar sitios  $Pb^{2+}$  sin coordinación completa o vacancias de haluros no ha sido estudiada tan extensamente. Algunos reportes son los que emplean iones  $Cl^-$  que también tiene una influencia en la morfología de la superficie, haciéndola mas lisa en las fronteras de grano. Otros ejemplos son la introducción de exceso de yoduro en especies como KI y MAI y grupos carboxilatos ( $COO^-$ ).<sup>11,14</sup>

---

## Capítulo 3. Hipótesis y Objetivos

---

### 3.1 Objetivos

#### 3.1.1 Objetivo general

Estudiar el mecanismo de pasivación superficial de una celda solar de perovskita utilizando una amina alifática y de su respectiva sal de amonio.

#### 3.1.2 Objetivos particulares

- Desarrollar un método para la fabricación de películas delgadas de la perovskita  $\text{MAPbI}_3$  con y sin de pasivante (octilamina y octilamonio) en su superficie.
- Someter las muestras de referencia y con pasivante a distintas pruebas optoelectrónicas, espectroscópicas y de estabilidad para comparar sus efectos.
- Caracterización de los dispositivos con y sin agente pasivante.

### 3.2 Hipótesis

La implementación de octilamina u octilamonio como agentes pasivantes en películas de  $\text{MAPbI}_3$  modificarán su comportamiento de fotoluminiscencia y estabilidad y en función de el tipo y concentración del pasivante podrá evitarse la degradación del material a fin de poder producir celdas más eficientes.

---

## Capítulo 4. Metodología

---

### 4.1 Síntesis de materiales precursores y perovskita

#### *Síntesis de Yoduro de Metilamonio (MAI).*

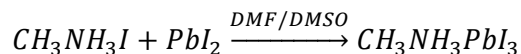
Para la síntesis de uno de los precursores de la perovskita que se usará para estas pruebas (MAPbI<sub>3</sub>), se hicieron reaccionar cantidades estequiométricas de una solución acuosa de CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> 40% y HI concentrado 57% y MeOH en un baño de hielo, agitando vigorosamente por 2 horas y bajo una atmósfera de N<sub>2</sub>. Después se evaporan los volátiles en un rotavapor y al sólido se le realizan 3 lavados con dietil éter y se deja secando al vacío durante una noche.

#### *Síntesis del yoduro de octilamonio*

La sal de yoduro de octilamonio (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>I<sup>-</sup>) fue preparada añadiendo gotas de ácido iodhídrico acuoso al 57% (1 mmol) a una mezcla de octilamina (1 mmol) y metanol en un baño de hielo y bajo agitación vigorosa y se deja agitando por 2 horas. Después se evaporan los disolventes y el precipitado se recristalizó con lavados de éter para después secarla al vacío durante la noche.

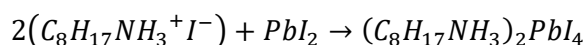
#### *Síntesis de la solución precursora de la perovskita (MAPbI<sub>3</sub>).*

Se empleó una proporción 1:1.05 de los precursores PbI<sub>2</sub> y MAI respectivamente para una disolución de aproximadamente 0.88 M. Se pesaron 461 mg de PbI<sub>2</sub> 99% (1 mmol) y 167 mg de MAI (1.05 mmol) previamente sintetizado. Se transfirió el PbI<sub>2</sub> a un vial limpio de 4 mL y se le agregaron 71 µL de DMSO anhidro (0.99 mmol) y 625 µL (8 mmol) de DMF anhidro y se agitó brevemente. Posteriormente se agrega al vial el MAI pesado y se deja la solución agitando por 2 horas con calentamiento a 70 °C y finalizando, se filtró la solución con un filtro de jeringa de 0.2 µm.



### *Síntesis perovskita 2D bis(octilamonio)tetrayodoplumbato(ii) ( $[C_8H_{17}NH_3]_2PbI_4$ )*

La solución de perovskita 2D que también se depositará en película se preparó añadiendo cantidades molares 2:1 del yoduro de octilamonio y yoduro de plomo respectivamente y disolviéndolas en DMF y dejando bajo agitación y calentamiento ligero (~ 70 °C) por 1 hora.



## 4.2 Depósito de películas delgadas y fabricación de dispositivos fotovoltaicos

### *Limpieza de sustratos.*

Los sustratos de vidrio con ITO (2.5 x 2.5 cm) se limpian con lavados de los siguientes disolventes por 15 minutos en un baño ultrasónico.

- I. Solución de detergente Hellmanex III con agua destilada.
- II. Agua destilada.
- III. Acetona.
- IV. Etanol.
- V. Isopropanol.

Una vez terminados los lavados, se secan los sustratos con ayuda de una pistola presurizada de N<sub>2</sub> y finalmente se dejan por 15 min en un limpiador de ozono UV Ossila (modelo E511).

Se eligió trabajar con una arquitectura invertida empleando sustratos de vidrio con una capa de ITO (óxido de indio-estaño) ya depositada como ánodo, PEDOT:PSS como capa transportadora de huecos, la perovskita ampliamente estudiada MAPbI<sub>3</sub>, [70]PCBM como capa transportadora de huecos y la aleación de Field's Metal (Bi, In, Sn) como cátodo.

### *Depósito de películas delgadas.*

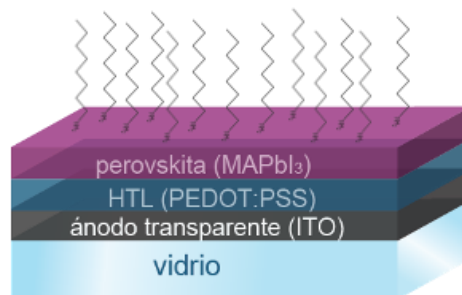
**Depósito de la capa transportadora de huecos (PEDOT:PSS)** Una disolución acuosa de PEDOT:PSS (Clevios PVP Al 4083), Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) se esparce sobre un sustrato de ITO limpio que a su vez se encuentra fijado con vacío en el spincoater y se inicia un programa de 4500 rpm por 1 min. Terminado el programa, se realiza un tratamiento térmico a 100 °C por 15 min.



Siempre se depositó PEDOT:PSS en todas las muestras aunque no se realizara el dispositivo completo porque se buscó mantener las mismas condiciones que serían utilizadas para una celda completa y eliminar variables en la reproducibilidad.

**Depósito de la capa activa (MAPbI<sub>3</sub>)** 50  $\mu$ L de disolución precursora de MAPbI<sub>3</sub> recién preparada se deposita en dinámico (sobre el spincoater) sobre un sustrato de ITO con PEDOT:PSS en un programa de 2500 rpm por 35 s. Acetato de etilo anhidro el cual es empleado como anti-solvente, se deposita transcurridos 25 s del programa. Al finalizar el programa se realiza un tratamiento térmico sobre una parrilla de calentamiento a 100 °C por 10 min y se observará el cambio de color de las películas de amarillo transparente a café oscuro.

**Depósito de pasivante (octilamina/octilamonio)** Se depositan 50  $\mu$ L de una solución de octilamina u octilamonio en iPrOH anhidro preparada previamente sobre la capa activa en estático para después iniciar un programa de 3500 rpm por 30 s. Finalizando, se realiza un tratamiento térmico sobre una parrilla de calentamiento a 100 °C por 10 min.



**Figura 4.1.** Representación de el depósito de octilamina sobre la capa de MAPbI<sub>3</sub>.

A partir de el depósito de esta capa, se realizaron las pruebas de fotoluminiscencia, rayos X, absorbancia, ángulo de contacto, etc, para observar y comparar el efecto del pasivante y sus distintas concentraciones con respecto a muestras sin pasivante (sustratos cuya última capa es la de perovskita). Una vez que se tenga seleccionado el mejor pasivante y su concentración óptima, se podrá proceder en el depósito de las capas restantes de la arquitectura para ensamblar el dispositivo completo y poder determinar su eficiencia de conversión.

**Depósito de la capa transportadora de electrones ([70]PCBM) [6,6]fenil-C<sub>71</sub>-ácido butírico metil éster.**

50  $\mu$ L de una disolución de C<sub>71</sub> en cloro benceno a concentración 20 mg/mL previamente preparada se depositan en estático sobre un sustrato de ITO con PEDOT:PSS y la perovskita y pasivante si es el caso, siguiendo un programa de 1000 rpm por 1 min. Posteriormente se lleva a un tratamiento térmico a 80 °C por 15 min.

Para completar el dispositivo fotovoltaico, la capa transportadora de electrones se enmascara con MagicTape que tiene 4 agujeros previamente perforados. Sobre esos agujeros se deposita Field's Metal fundido y se deja secar.

### 4.3 Caracterización de películas delgadas y dispositivos

*Medición de las curvas J/V.*

Se utilizó una fuente de voltaje-corriente KEITHLEY-2450 y la medición se llevó a cabo en un rango de voltaje de -0.5 a 1.5 V, step-size de 10 mV y source-limit de 100 mA.

*Mediciones de fotoluminiscencia.*

Se llevaron a cabo en un equipo Horiba FluoroMax-4 con lámpara continua de arco de Xe libre de ozono de 150W y con software de análisis FluorEscence.

Las muestras medidas fueron referencias (sustratos de ITO/PEDOT:PSS/MAPbI<sub>3</sub>), pasivadas con octilamonio (ITO/PEDOT:PSS/MAPbI<sub>3</sub>/OctHI) y pasivadas con ocitlamina (ITO/PEDOT:PSS/MAPbI<sub>3</sub>/Oct). También se realizaron mediciones de una muestra con película de la perovskita 2D de octilamonio (ITO/PEDOT:PSS/(Oct)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>).

Para las mediciones de los espectros de emisión se emplearon tres longitudes de onda distintas de excitación: 480, 560 y 640 nm utilizando un filtro “band-pass” de estas mismas longitudes y con una apertura de slit de 5 nm. Antes del detector se colocó otro filtro “long-pass” de 590 nm.

*Mediciones de rayos X.*

Los difractogramas de las películas delgadas fueron determinados con un equipo Rigaku modelo Ultima IV con lámpara de Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.54183$  Å) y un detector D/tex en modo haz rasante. Los patrones se obtuvieron a temperatura ambiente en un rango de 3 a 50 ° (2 $\theta$ ).

También se utilizó un equipo Bruker ASX D8 Advance con lámpara de Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.54183$  Å).

*Mediciones de espectro UV-Vis.*

Los espectros se obtuvieron de un espectrofotómetro SHIMADZU UV-2600 equipado con una esfera de integración ISR-2600 Plus, colectados a partir de datos de absorción en un rango de longitudes de onda de 300-900 nm de las películas delgadas. Se utilizó como blanco un sustrato de vidrio con ITO y una capa de PEDOT:PSS.

*Mediciones de microscopía electrónica de barrido (SEM).*

Las imágenes superficiales y transversales de las películas delgadas depositadas fueron obtenidas por medio de un microscopio SEM JEOL 7600.

*Mediciones de ángulo de contacto.*

Las mediciones se llevaron a cabo en un goniómetro Ossila, modelo L2004A1. Se utilizó agua destilada como gota sobre los sustratos la cual se depositaba con ayuda de una jeringa de 2.0 mL y las mediciones se hacían a 5 cuadros por segundo en un tiempo de 30 segundos.

---

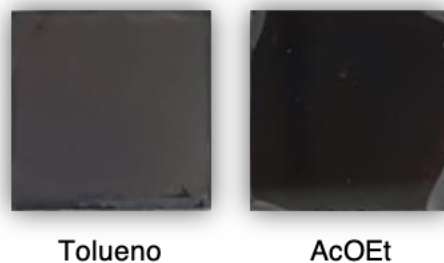
## Capítulo 5. Resultados y Discusión

---

### 5.1 Optimización de películas delgadas de MAPbI<sub>3</sub> y pasivante

Se comenzó optimizando el método de fabricación de las películas delgadas de perovskita de MAPbI<sub>3</sub>. Se decidió trabajar en condiciones ambientales y no bajo una atmósfera de nitrógeno (caja de guantes) debido a que el objetivo de este trabajo no es obtener las máximas eficiencias, sino observar el efecto del pasivante sobre referencias controladas. Por lo tanto, se buscó que el depósito de películas delgadas fuera lo más reproducible posible.

Inicialmente, observábamos las películas opacas cuando deberían verse de un color café brillante o reflectiva aún haciendo distintas variaciones en las concentraciones, proporción de DMF/DMSO, el antisolvente utilizado, etc. En la literatura, J. Troughton reporta un estudio en el procesamiento de películas delgadas de MAPbI<sub>3</sub> en aire del ambiente.<sup>52</sup> Ellos encontraron que el antisolvente ideal para la fabricación de películas delgadas fabricadas a condiciones ambientales es el acetato de etilo ya que sirve como absorbente del agua (humedad) del ambiente y previene que el agua se involucre en el proceso de cristalización del material y resulte en una película opaca y no lisa. En la Figura 5.1 se puede ver la comparación de películas de MAPbI<sub>3</sub> empleando distintos antisolventes.



**Figura 5.1.** Comparación de películas delgadas de MAPbI<sub>3</sub> utilizando tolueno (izq.) y acetato de etilo (der.)

De acuerdo con los resultados obtenidos por las mediciones de rayos X y fotoluminiscencia, determinamos que el depósito de películas era reproducible por lo que se procedió a pasivar con una solución de octilamina sobre de la película del material activo. Al desconocer la

concentración ideal de esta solución, se comenzó haciendo un barrido general de soluciones de octilamina en isopropanol anhidro de 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 10.0, 15.0 y 20.0 mg/mL. Se seleccionó como disolvente el isopropanol, ya que la octilamina presenta buena solubilidad en este disolvente, con un bajo punto de ebullición (82.5° C) suficientemente lejano al de la amina (176 °C). Adicionalmente es frecuentemente empleado como disolvente de aminas para la pasivación por bases de Lewis.

Las películas obtenidas fueron analizadas, inicialmente, realizando mediciones de fotoluminiscencia a cada una de ellas (**Figura 5.8**). En dichos experimentos, se utilizó la fotoluminiscencia como un proxy para la pasivación, siendo la hipótesis que las películas mejor pasivadas mostrarán una mayor intensidad de fotoluminiscencia, como se explicará a mayor detalle en la sección de resultados de Fotoluminiscencia y en los anexos (A. Fluorescencia). De esta manera, según los resultados de fotoluminiscencia, la concentración ideal para pasivar con octilamina es de 3 mg/mL, que en términos de concentración molar corresponde a 0.0232 M. Después de estos experimentos y para poder hacer una mejor comparación, se empleó esta misma concentración (0.0232 M) para el depósito de la solución del octilamonio, de igual manera, en isopropanol.

La Figura 5.2 muestra imágenes de sustratos sobre los cuales se depositó la misma solución precursora de MAPbI<sub>3</sub> con distintos tratamientos de pasivación. Es apreciable en las imágenes que no hay una diferencia visible entre la referencia y una muestra pasivada con octilamonio (OctHI) que sigue siendo una película café oscuro brillante y traslúcida. Las muestras pasivadas con octilamonio a partir de una solución de 3 mg/mL en isopropanol (0.0232 M) presentan un ligero cambio con respecto a la referencia en cuanto al tinte de la película, mostrando un color un poco más claro. Aún más notables son las diferencias cuando se aumenta la concentración de la solución de octilamina a 20 mg/mL, la película se vuelve opaca y blanquecina, sugiriendo a primera instancia una degradación de la perovskita.



**Figura 5.2.** a) Imágenes de sustratos de MAPbI<sub>3</sub> referencia y pasivados con octilamonio (0.0232 M), octilamina 3 mg/mL y 20 mg/mL respectivamente. b) Comparación entre una película sin pasivar (referencia) y la segunda pasivada con una solución 20 mg/mL de octilamina.

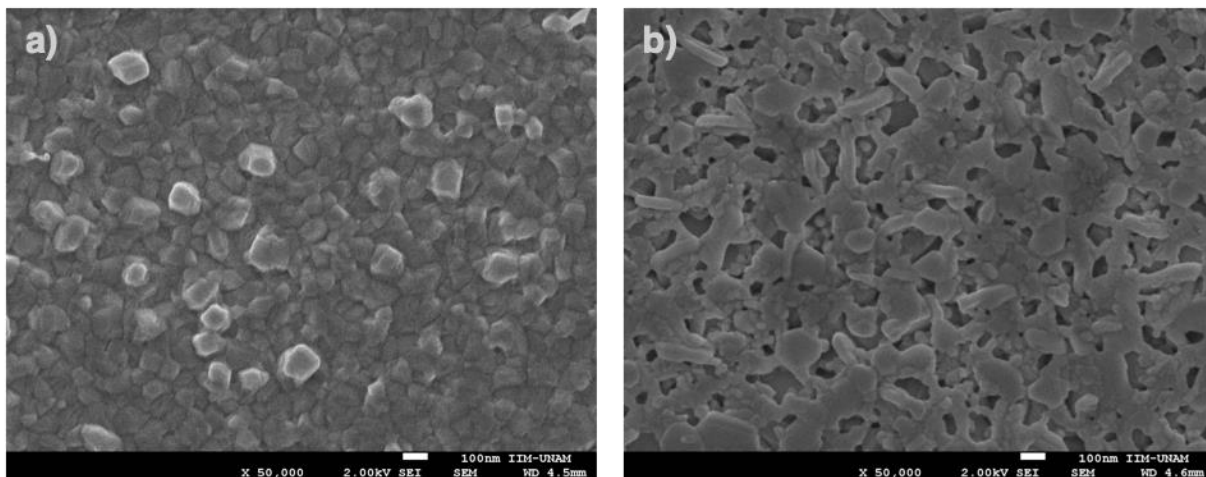
A pesar de que no hay diferencias significativas a simple vista en las concentraciones 0.0232 M de pasivante, se encontró que existe una diferencia en cuanto a morfología y esto pudo ser determinado por imágenes de SEM, como se discutirá en el siguiente capítulo (Capítulo 5.2. Morfología).

## 5.2 Morfología

### 5.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A través de imágenes obtenidas por SEM podemos tener una idea más clara de la morfología de las películas y el depósito de los cristales de perovskita.

La Figura 5.3 muestra una comparación de la superficie de las películas de MAPbI<sub>3</sub> con y sin octilamina, se puede ver claramente que hay una diferencia en cuanto a morfología de las superficies. La primera imagen correspondiente a una película de referencia, es decir, sin tratamiento de pasivación y la segunda a una película con octilamina en la superficie empleando una solución a concentración 0.0232 M (3 mg/mL).

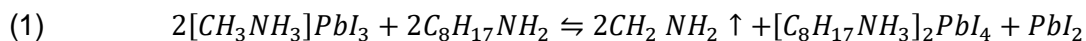


**Figura 5.3.** Micrografía SEM que muestran la superficie de las películas a) referencia y b) pasivada con octilamina.

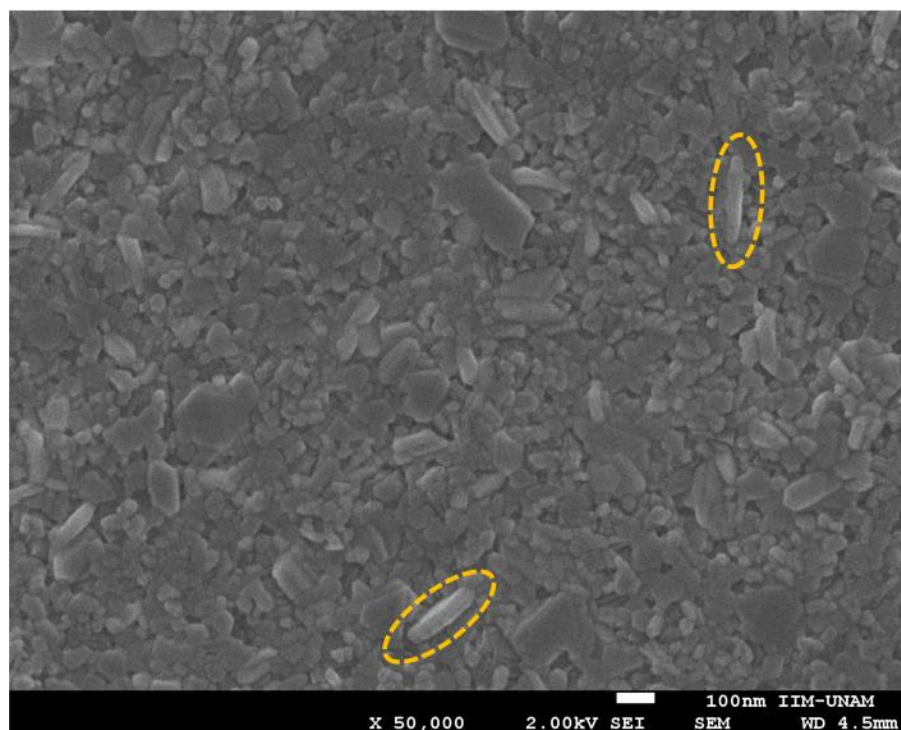
En la primera imagen que muestra a la película de referencia podemos ver una superficie más o menos lisa, exceptuando algunos gránulos que sobresalen y los granos tienen un tamaño y forma similar entre ellos de un valor cercano a 80 nm a lo largo. En segunda imagen que muestra la película de MAPbI<sub>3</sub> pasivada, podemos ver la aparición de cristales en forma de “hojuelas” además de una apariencia más lisa de los granos superficiales.

Los cristales en forma de hojuela que se ven más claramente en la **Figura 5.4** que podrían ser atribuidos a la formación de una perovskita 2D en la superficie como lo reportan P. Li *et al.*<sup>53</sup>. Una segunda explicación de estos cristales es que sean cristales de PbI<sub>2</sub> como reportan C. Ma

*et al.*<sup>54</sup> al fabricar una película de MAPbI<sub>3</sub> con exceso de yoduro de plomo. La formación de ambas fases adicionales podría ser explicada a partir de la siguiente reacción:



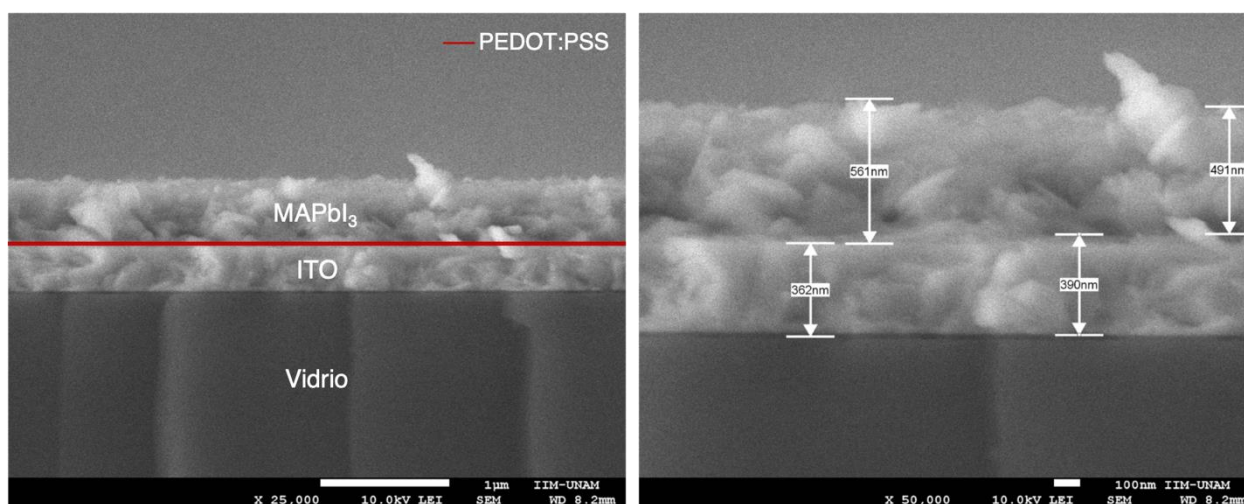
De acuerdo con la reacción propuesta, se formaría tanto la perovskita 2D como yoduro de plomo a partir de la “mezcla” de MAPbI<sub>3</sub> y la octilamina, sin embargo, la reacción no es muy factible ya que el intercambio de catión A en la perovskita (de metil a octilamonio) a partir de octilamina no es favorecido, esto siendo porque la diferencia de pka entre la metilamina (pka: 10.60) y la octilamina (pka:10.65) es muy pequeña. Se esperaría que la octilamina fuera una base mas fuerte y podría aceptar un protón del metilamonio, pero sería un proceso lento y no favorecido. Estas imágenes microscópicas son la primera evidencia de que existe un cambio en la forma de cristalización de los granos superficiales al pasivar depositando una amina sobre MAPbI<sub>3</sub> y al mismo tiempo hace que la superficie sea más homogénea y lisa y con una menor cantidad de defectos en la superficie, por lo que podría presentar mejor contacto con la capa transportadora de acarreadores de carga y esto resultar en una mejora en la eficiencia total de un dispositivo completo.



**Figura 5.4.** Imagen de SEM de la superficie de una película pasivada con octilamina. Se enmarcaron con líneas punteadas cristales con forma elongada o de hojuela.



En una vista transversal de la película sobre un sustrato de vidrio e ITO y una delgada capa de PEDOT:PSS, podemos observar en la Figura 5.5 que el espesor de las capas no es completamente uniforme, sin embargo, las variaciones son pequeñas. El grosor aproximado de la película de MAPbI<sub>3</sub> es de 500 nm que es un grosor utilizado normalmente en dispositivos fotovoltaicos para un óptimo funcionamiento. La película de PEDOT:PSS es muy delgada y apenas apreciable de aproximadamente 20 nm, sin embargo, sabemos que está presente ya que es notoria a simple vista y las celdas armadas completamente, presentan un efecto fotovoltaico. La capa de octilamina (o de perovskita 2D formada, en todo caso) tampoco es lo suficientemente gruesa para ser visible y esto es algo favorable ya que, al ser demasiado gruesa, impediría un buen transporte de los acarreadores de carga a través de la siguiente capa transportadora al cátodo.



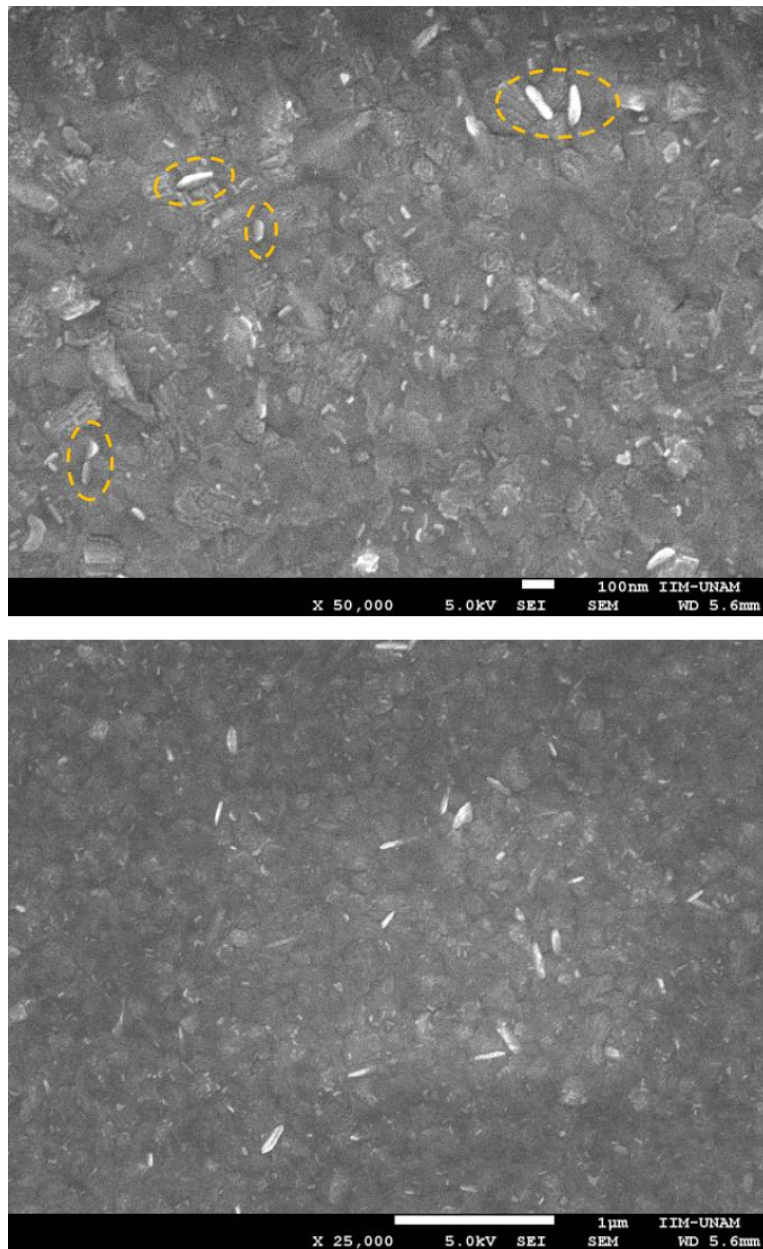
**Figura 5.5.** Imágenes SEM de vista transversal de una película MAPbI<sub>3</sub> pasivada sobre PEDOT:PSS y un sustrato de ITO/vidrio.

Las imágenes superficiales de las películas de MAPbI<sub>3</sub> pasivadas con octilamonio (Figura 5.6) vuelven a mostrar un cambio en la morfología, junto con la aparición de granos alargados en forma de hojuela, algunos más alargados que otros y se muestran protuberantes en relación con la superficie. Nuevamente, éste cambio en la forma del grano puede deberse a la formación de una fase de menor dimensión, a la presencia de PbI<sub>2</sub> en la película, o bien, una mezcla de ambas, lo cual se terminará de discutir en la sección de Rayos X.

No obstante, las superficies de las películas pasivadas con octilamonio, muestran una apariencia más lisa con respecto a la película referencia, lo que supondría nuevamente, un aumento en el

área de contacto entre la capa activa y la capa transportadora, mejorando el transporte de cargas dentro del dispositivo.

El cambio en la morfología puede traer consecuencias notables en la respuesta en la fotoluminiscencia. En un estudio realizado por D'Innocenzo *et al.* encontraron que los cristales alargados presentan mayor tiempo de vida del par electrón-hueco, resultando en una disminución en el coeficiente de recombinación radiativa bimolecular.<sup>55</sup>

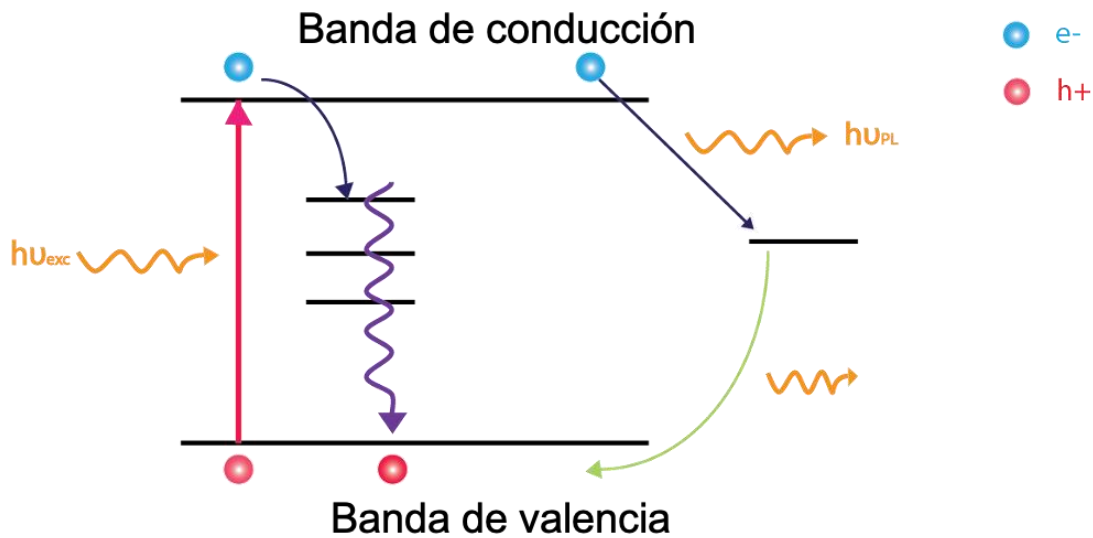


**Figura 5.6.** Imágenes de SEM de la superficie de una película pasivada con octilamonio. Se señalan dentro de círculos punteados los granos con forma alterada.

## 5.3 Propiedades optoelectrónicas y análisis estructural

### 5.3.1 Fotoluminiscencia

Una primera aproximación para determinar qué tan eficiente está siendo la pasivación a distintas concentraciones de solución de octilamina en iPrOH fue mediante mediciones de fotoluminiscencia que como se explicó en los antecedentes, esperamos que aumente al pasivar.

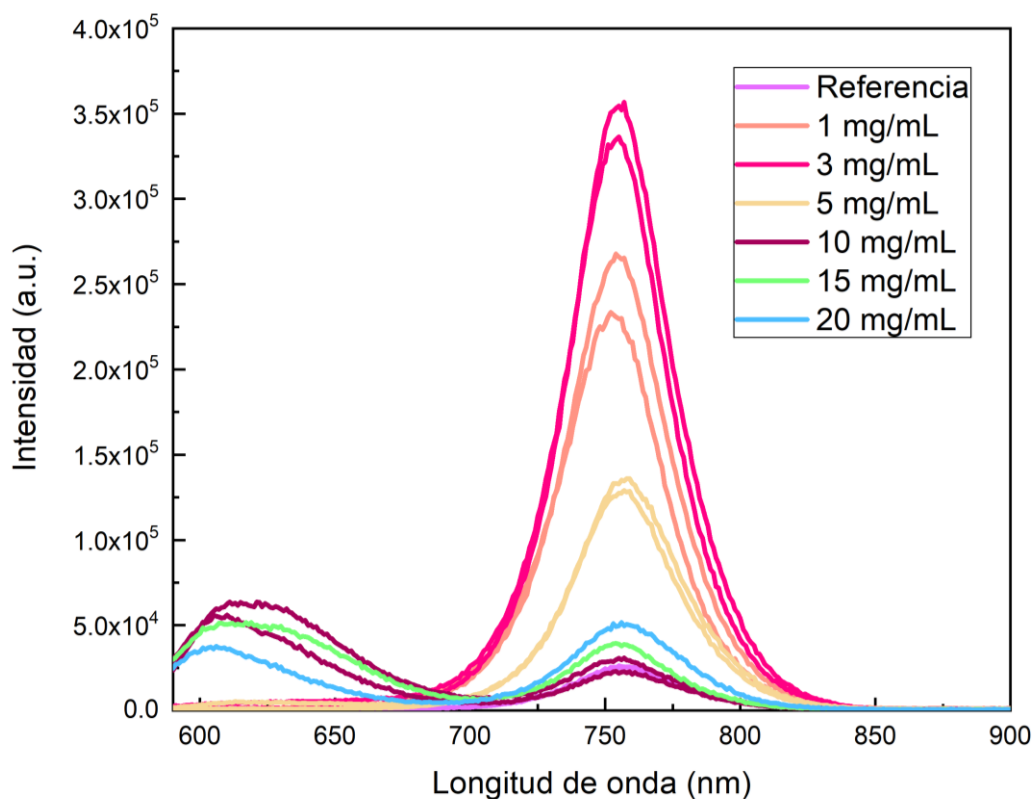


**Figura 5.7.** Esquema de recombinaciones posibles de un par electrón hueco; directa, por estados intermedios (morado) y por estados prohibidos (verde).

La razón por la que se espera un aumento en la intensidad de emisión de la fotoluminiscencia con la pasivación es por la eliminación de los niveles profundos en el *band gap* ocasionados por vacancias y defectos discutidos anteriormente, algunos de los cuales se pasivarán con la octilamina o el octilamonio. Hay varios tipos de recombinaciones posibles de un par electrón-hueco dentro de una perovskita, las cuales condensaremos simplemente en radiativas o no radiativas que se muestran en la Figura 5.7. Cuando un electrón de la banda de valencia absorbe la energía de un fotón, se puede excitar a la banda de conducción dejando atrás un hueco (línea roja). La primera recombinación posible es la directa, en la que el electrón regresa a la banda de valencia liberando un fotón ( $h\nu$ ) convirtiéndose en una recombinación de tipo radiativa. Otra recombinación radiativa que puede ocurrir es a través de un estado prohibido, donde el electrón

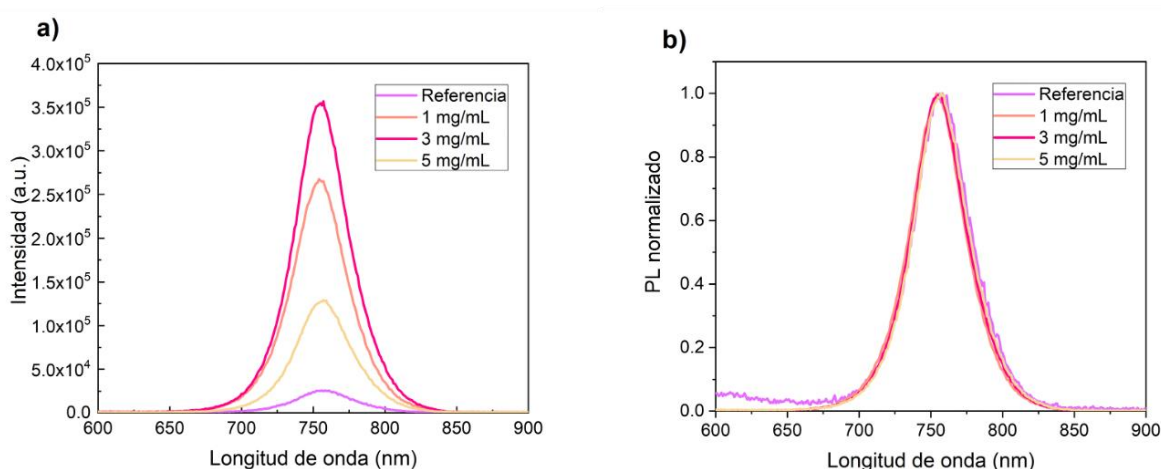
se quedará un tiempo en este estado para después regresar a la banda de valencia. La recombinación no radiativa ocurrirá a través de estados intermedios del *band gap* generados por defectos en la red y se trata más bien de una relajación vibracional del electrón en la que no libera energía ( $h\nu$ ). Entonces si es posible la eliminación de estos estados intermedios mediante la pasivación, las recombinaciones de tipo radiativas aumentarían y por consecuencia, también la intensidad en la respuesta de fotoluminiscencia.

Los primeros resultados que se obtuvieron al hacer un barrido de concentraciones de solución de octilamina de 1.0, 3.0, 5.0, 10.0, 15.0 y 20.0 mg/mL se muestran en la Figura 5.8. La emisión de todas las muestras se encuentra alrededor de 760 nm, valor cercano al reportado para MAPbI<sub>3</sub> de aproximadamente 750 nm<sup>56</sup> y se observa el aumento esperado en la fotoluminiscencia que es gradual a medida que incrementamos la concentración de la octilamina hasta la concentración de 3 mg/mL. Después de esta concentración, la fotoluminiscencia comienza a disminuir, hasta estar en el mismo rango de valor de intensidad que la referencia. Además, a partir de la concentración de 10 mg/mL, comienza a aparecer una señal adicional a la de 760 nm cercana a 610 nm, sugiriendo la formación de otra fase o nuevamente, una degradación por la amina.



**Figura 5.8.** Espectros de fotoluminiscencia de muestras pasivadas con octilamina a distintas concentraciones a una longitud de onda de excitación de 480 nm.

En la siguiente Figura 5.9 se puede observar con mayor claridad el efecto de la concentración de pasivante en la fotoluminiscencia, llegando a un máximo en la concentración de 3 mg/mL para después disminuir. A concentración de 5 mg/mL sigue habiendo un incremento en la intensidad con respecto a la referencia y sin una aparición del pico adicional en 610 nm. De acuerdo con la gráfica de intensidades de PL normalizadas, no hay un cambio en la forma de los picos ni las posiciones de longitud de onda al variar estas concentraciones lo que nos indica que la amina no tiene ninguna contribución en la respuesta de fotoluminiscencia además del aumento en intensidad.

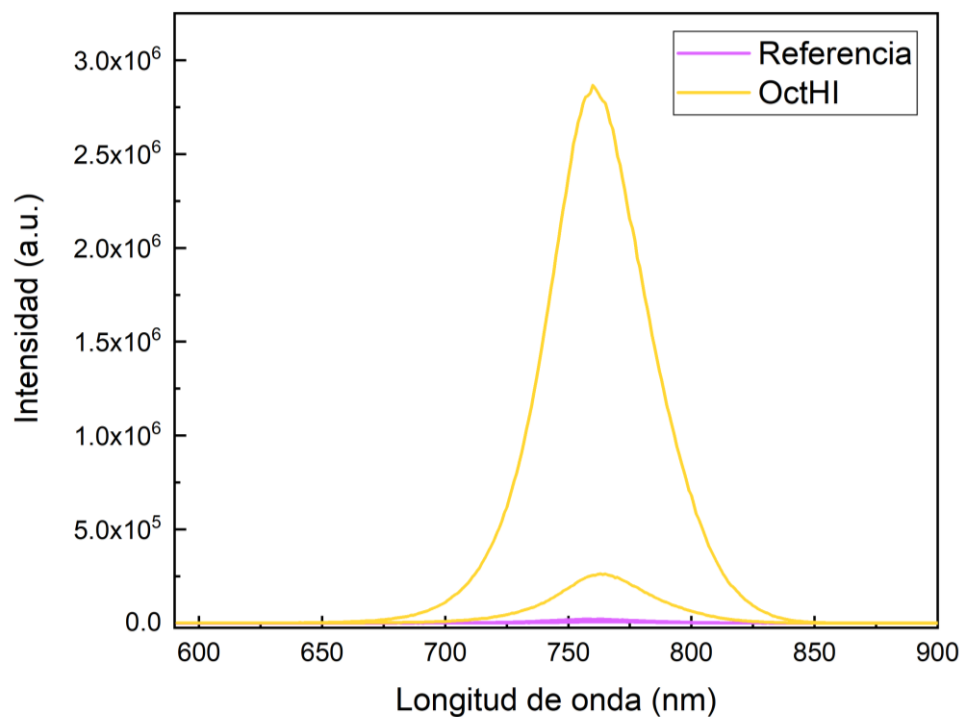


**Figura 5.9.** a) Comparación entre el efecto de las distintas concentraciones de octilamina en la respuesta en fotoluminiscencia de MAPbI<sub>3</sub>. b) PL normalizadas.

Después de realizar el estudio de concentraciones con la octilamina, se seleccionó a 3 mg/mL como la concentración ideal para pasivar que podría ser el límite entre una muestra estable y una degradación por la amina y en la que se obtiene la mejor respuesta. Por lo mismo se decidió trabajar a esa concentración que traducida a molar resulta en 0.0232 M para la solución de octilamonio como pasivante.

Los resultados se muestran en la Figura 5.10 y al igual que con las pruebas con octilamonio, es notable el incremento considerable en la fotoluminiscencia con respecto a una referencia. La diferencia entre las dos muestras pasivadas se puede atribuir al hecho de que son muestras preparadas y medidas en distintos días y en esto puede influir la humedad relativa del día en específico, la temperatura y el transporte de las películas para realizar las mediciones. Sin

embargo, es consistente que siempre existe un aumento con respecto a las referencias las cuales cuentan con una reproducibilidad consistente en su respuesta en fotoluminiscencia como se puede revisar en los Anexos.



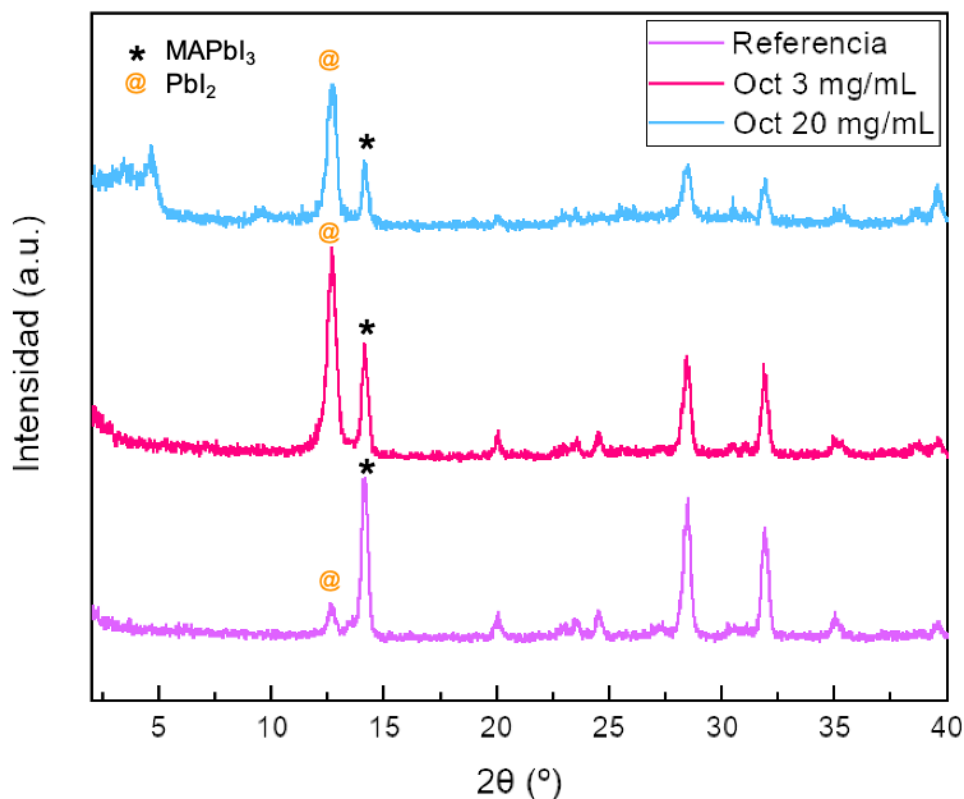
**Figura 5.10.** Respuesta de fotoluminiscencia de muestras pasivadas con octilamonio y referencia.

### 5.3.2 Rayos X

Se realizaron mediciones de rayos X a las muestras pasivadas y referencias para caracterizar la perovskita como  $\text{MAPbI}_3$  comparándola con difractogramas ya reportados y al mismo tiempo observar si existe un cambio estructural al hacer tratamientos con los pasivantes.

Los primeros resultados se muestran en la Figura 5.11 en los cuales se buscó comparar una muestra de referencia con muestras pasivadas con octilamina a diferentes concentraciones. Cabe recalcar que todas las muestras que se muestran en las Figuras 5.10 y 5.11 fueron fabricadas con la misma solución precursora de  $\text{MAPbI}_3$ . Primero que nada, se comprobó la formación de la perovskita  $\text{MAPbI}_3$  al observar en el difractograma de la referencia los picos característicos en  $14.13^\circ$ ,  $28.43^\circ$  y  $31.84^\circ$  correspondiendo a los planos (110), (220) y (114) de la perovskita respectivamente.<sup>57,58</sup> Sin embargo, en todos los patrones se observa un pico en  $12^\circ$  correspondiente al yoduro de plomo ( $\text{PbI}_2$ ). La presencia de yoduro de plomo se podría deber al hecho de las películas se realizaron a condiciones ambientales, mientras que la mayoría de las síntesis de películas delgadas de perovskitas se suelen realizar bajo atmósfera inerte.

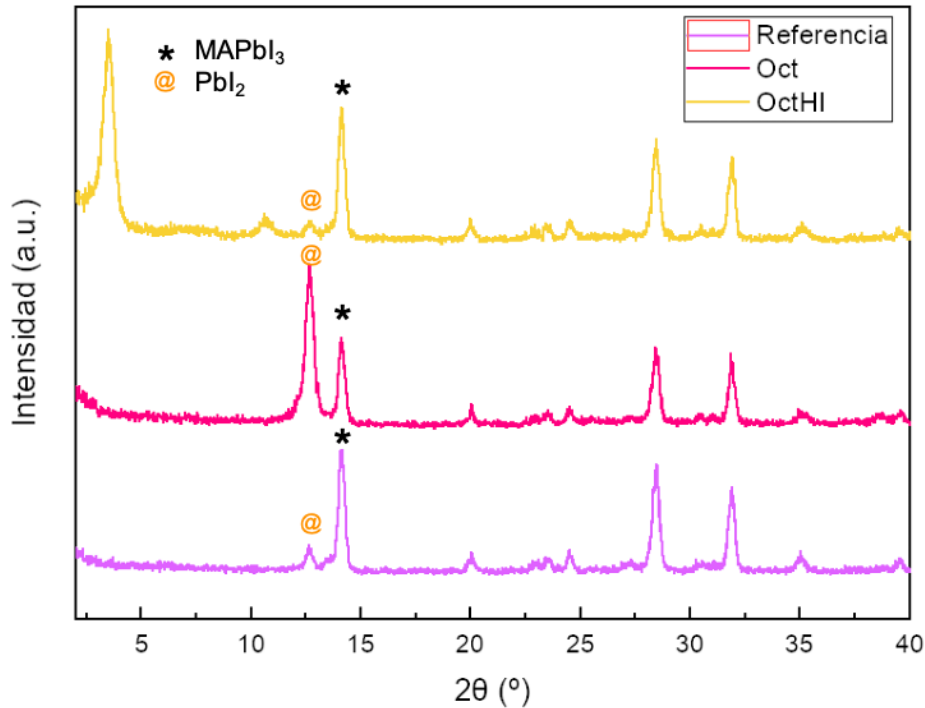
Por otro lado, al comparar los difractogramas de las muestras pasivadas con octilamina (Oct), salta a la vista que hay un incremento drástico en la señal del yoduro de plomo y la desaparición de otros picos. Eso sugiere fuertemente que existe una degradación de la perovskita debido a la adición de la amina, que aumenta con la concentración ya que vemos en el patrón de la muestra pasivada a concentración 20 mg/mL la mayor disminución del pico característico de la perovskita  $\text{MAPbI}_3$  en  $14^\circ$  y la aparición de un pico adicional en  $5^\circ$ .



**Figura 5.11.** Difractogramas de muestras con películas de MAPbI<sub>3</sub> de referencia y pasivadas con octilamina a distintas concentraciones.

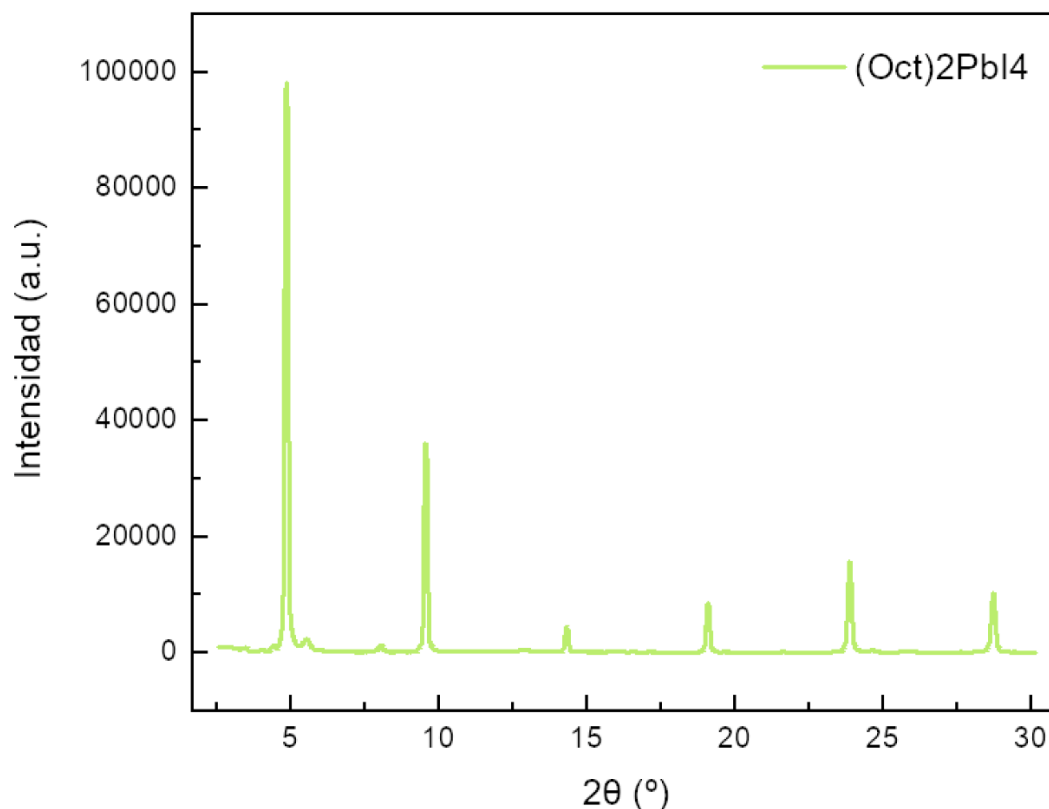
La Figura 5.12 muestra una comparación de los patrones de referencia y pasivados con octilamonio y octilamina empleando una solución 0.0232 M de pasivante. Como se vio en la figura anterior, la muestra pasivada con octilamina presenta señales de una degradación de la perovskita, pero por otro lado, la muestra pasivada con octilamonio (OctHI) no presenta un aumento en la señal de yoduro de plomo con respecto a la referencia y los picos principales de MAPbI<sub>3</sub> se mantienen invariables. Sin embargo, la muestra pasivada con octilamonio presenta dos señales adicionales en su patrón de difracción en las posiciones de 3.48° y 10.60°. Estos picos nuevos a ángulos más bajos podrían corresponder a la formación de una capa de perovskita 2D en la superficie al insertarse el octilamonio dentro de la estructura como se discutió en la sección de pasivación por cationes en el capítulo de Antecedentes.





**Figura 5.12.** Difractogramas de películas de MAPbI<sub>3</sub> referencia y pasivadas con una solución 0.0232 M de octilamina y octilamonio.

Para descartar o confirmar la formación de una fase adicional en la superficie debido a las pasivaciones, se sintetizó la disolución precursora de la perovskita 2D que se formaría con el catión octilamonio en la posición A; el bis(octilamonio)tetrayodoplumbato(ii) ([C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>). La solución se depositó en película sobre un sustrato de vidrio/ITO y a ésta se le realizaron mediciones de DRX que se muestra a continuación en la Figura 5.13.



**Figura 5.13.** DRX de una película de la perovskita 2D con octilamonio.

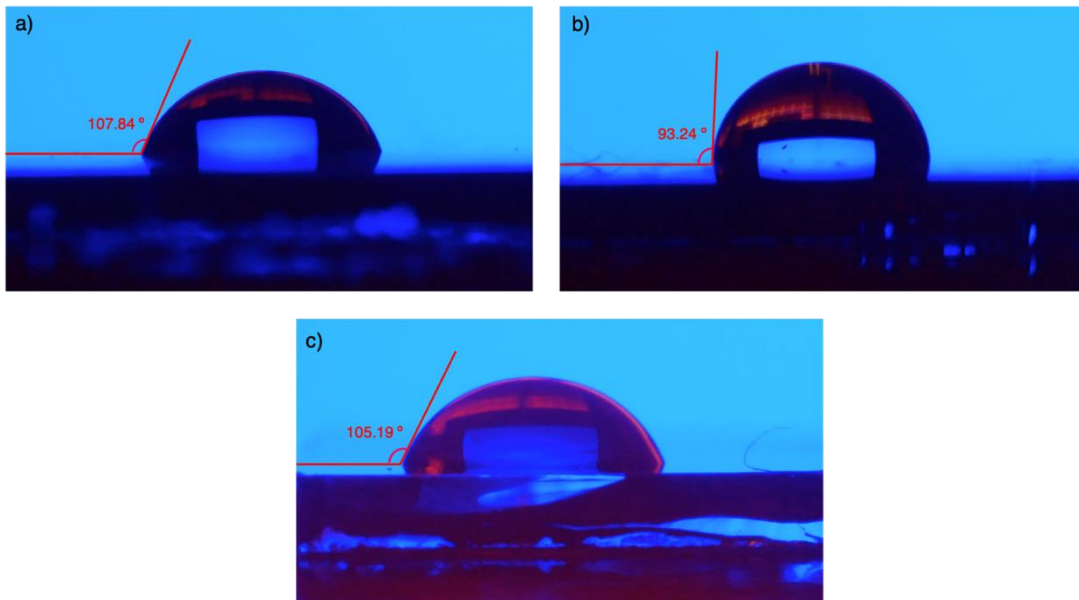
El patrón de la perovskita 2D muestra una alta cristalinidad, sus picos con mayor intensidad en  $4.84^\circ$  y  $9.55^\circ$  son cercanos a los ángulos que observamos en la muestra pasivada con octilamonio en  $3.48^\circ$  y  $10.60^\circ$ , que nos lleva a pensar que sí existe una formación de una perovskita de menor dimensionalidad al pasivar a esa concentración de octilamonio.

A partir de esto, se puede constatar que el cambio en la forma de los granos vista en la sección de Microscopía electrónica de barrido (SEM), es atribuida a la presencia de  $\text{PbI}_2$  en ambas muestras pasivadas con octilamonio y octilamina. En el caso de la muestra pasivada con octilamonio, algunos de esos granos en forma de hojuela corresponderían a la formación de la perovskita 2D en la superficie.

## 5.4 Análisis de Estabilidad

### 5.4.1 Ángulo de contacto

Una forma de determinar el cambio en la estabilidad que ocasiona la pasivación con la octilamina es mediante mediciones de ángulo de contacto entre una gota de agua y la superficie de la capa delgada de perovskita pasivada y sin pasivar. En otras palabras, el ángulo de contacto es una medida de la hidrofobicidad de las películas, lo que a su vez es un proxy a la estabilidad frente a la humedad de las mismas.



**Figura 5.14.** Comparación de mediciones de ángulos de contacto inicial entre gotas de agua y la superficie de las películas de perovskita a) referencia, b) pasivada con octilamina y c) pasivada con octilamonio.

Para el estudio se depositaron películas delgadas de  $\text{MAPbI}_3$  sobre 3 sustratos de los cuales, 2 fueron pasivados con una solución 0.0232 M de octilamina y octilamonio y el restante serviría de referencia. Lo que se hizo después fue hacer mediciones de ángulo de contacto a las 3 muestras el mismo día de su fabricación, depositando sobre las películas una gota de agua destilada y observar el cambio en la hidrofobicidad que pudiese conferir la pasivación en 30 segundos de medición. La **Figura 5.14** muestra imágenes de la gota de agua sobre las distintas muestras al inicio de la medición.

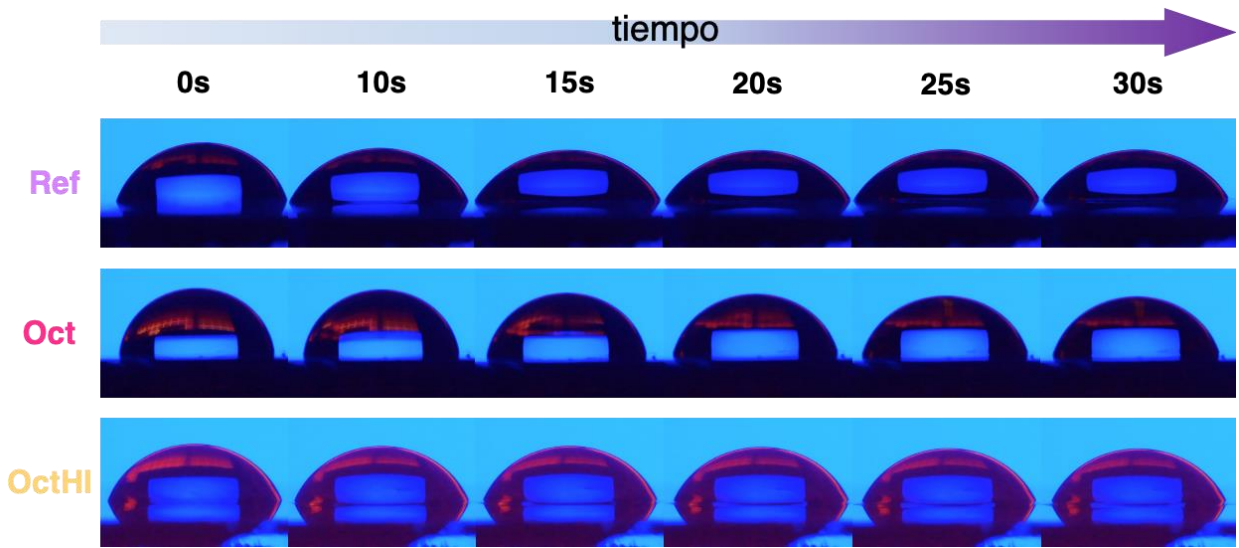
A continuación, la Tabla 5.1 muestra los resultados de ángulo de contacto al inicio y al final de las mediciones en las 3 muestras. Analizando primeramente el efecto de la octilamina con

respecto a la referencia, es evidente tanto en la **Figura 5.14** como en los resultados de la tabla, que hay una aparente mejoría en la hidrofobicidad de las películas después del tratamiento de pasivación al presentar menores ángulos de contacto que la referencia, que probablemente se deba al efecto de la cadena hidrocarbonada presente en la superficie. En estas mediciones, el ángulo de contacto de la referencia y la muestra pasivada tuvieron un aumento muy similar de alrededor de 14 y 12% respectivamente para el final de la medición, significando que aún con el tratamiento, una exposición prolongada no mantiene una estabilidad constante.

**Tabla 5.1.** Resultados de las mediciones de ángulo de contacto en las diferentes muestras al inicio de la medición y al finalizar la misma (30 segundos).

Muestra	$\bar{\theta}_i$ (°)	$\bar{\theta}_f$ (°)
Referencia	107.84	123.33
Octilamina	95.65	107.82
Octilamonio	112.06	114.81

En cuanto a la muestra pasivada con octilamonio, su ángulo de contacto inicial es mayor al de la referencia, sin embargo, el aumento que ambas tienen en su ángulo para el final de la medición es de 14 y 2% respectivamente. Lo que quiere decir que, aunque el octilamonio no aumente inicialmente la hidrofobicidad de la película como lo hace el tratamiento con octilamina, sí presenta una mejora en la estabilidad del material aún a exposición prolongada. La hidrofobicidad no es muy distinta a la referencia en un inicio y esto podría sugerir que la cadena hidrocarbonatada no se encuentra muy expuesta en la superficie y más bien se encuentra dentro de la estructura cristalina en la capa 2D formada en la superficie que tendría un ángulo de contacto cercano a uno reportado para una película 2D/3D de 108.7<sup>054</sup>. La formación de una perovskita de menor dimensionalidad sería una de las principales contribuciones al aumento en la estabilidad de la muestra ya que estas presentan una tolerancia mayor a la humedad del ambiente<sup>13</sup>.

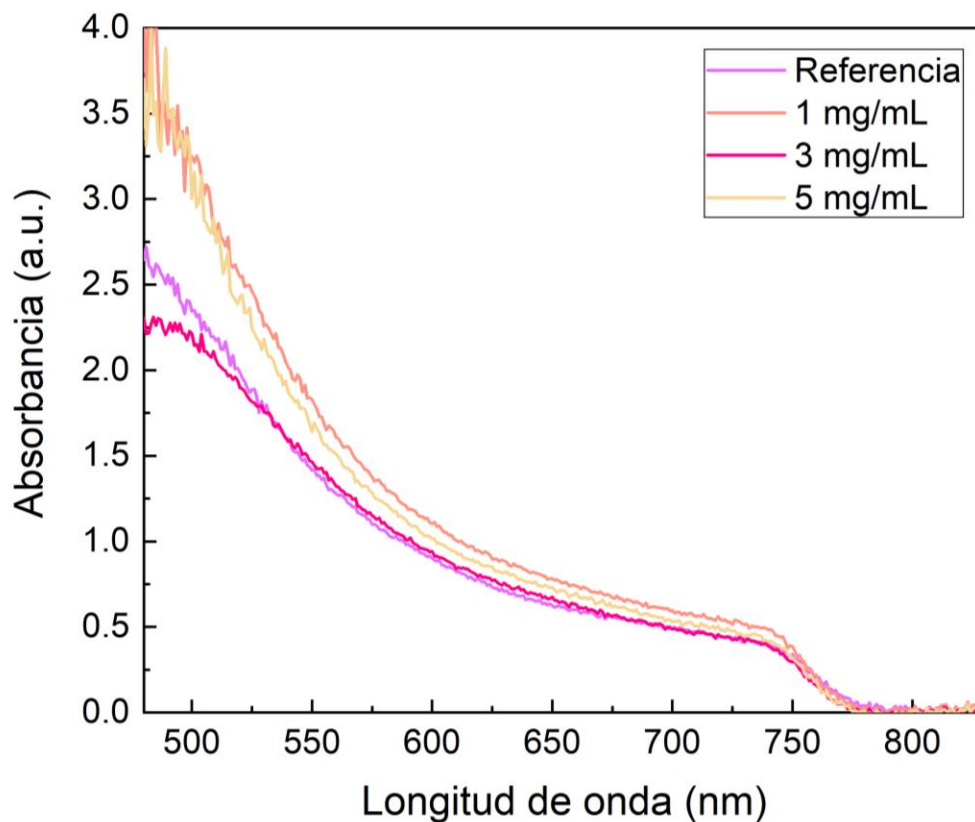


**Figura 5.15.** Fotografías de los ángulos de contacto del agua sobre películas de MAPbI<sub>3</sub> con y sin tratamiento, con respecto al tiempo.

### 5.4.2 UV-Vis

Las primeras mediciones se realizaron en muestras pasivadas a las distintas concentraciones de solución de octilamina para observar su influencia y comportamiento de sus espectros de absorción que se muestran en la Figura 5.16. Los resultados no presentan una correlación entre el aumento en la concentración de la octilamina ni un cambio significativo entre muestras pasivadas y la referencia. La referencia de MAPbI<sub>3</sub> tiene una absorción consistente a la reportada por otros grupos de investigación, con un comienzo en la absorción en 780 nm, que es equivalente a 1.59 eV; valor del *band gap* reportado para tal perovskita.<sup>59</sup>

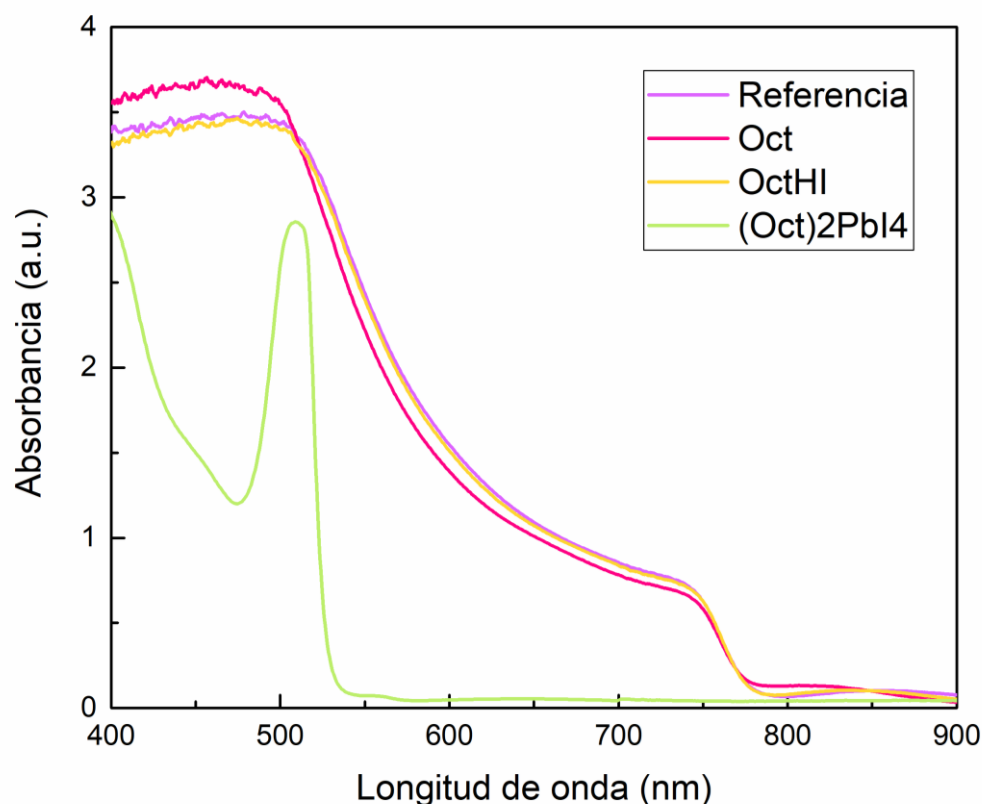
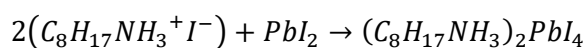
Las muestras pasivadas presentan un espectro de absorción similar a la referencia, con ligeros aumentos en la absorbancia por parte de las muestras de concentración 1.0 y 5.0 mg/mL.



**Figura 5.16.** Espectros UV-Vis de muestras pasivadas con octilamina a distintas concentraciones.

Al comparar los espectros de absorción de los diferentes pasivantes, se puede apreciar en la Figura 5.17 que nuevamente, no hay un cambio en la absorción entre la referencia de MAPbI<sub>3</sub> ni las muestras con tratamiento. Especialmente, el espectro de la muestra con octilamonio (OctHI) es prácticamente igual a la referencia. Esto indica que no se llevó a cabo una reacción entre el octilamonio y la perovskita en bulto 3D, ya que esto se vería reflejado en un cambio en el *band gap* del material y en consecuencia su espectro de absorción.

Entonces tendría que haber ocurrido una reacción entre el octilamonio y el PbI<sub>2</sub> en exceso que se ve desde los patrones de rayos X de la referencia para formar la perovskita 2D (Oct)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>. En los mismos patrones de rayos X de las muestras pasivadas con octilamonio se puede ver una ligera disminución en la señal correspondiente al yoduro de plomo, lo cual complementa la propuesta de que la perovskita 2D se forma gracias a una reacción entre el pasivante y el yoduro de plomo en exceso, de acuerdo con la siguiente ecuación.



**Figura 5.17.** Espectros de absorción comparando muestras pasivadas con octilamina y octilamonio (solución 0.0232 M), una película de la perovskita 2D con octilamonio y una referencia.

En la misma figura se muestra el espectro de absorción de una película de la perovskita 2D de octilamonio sintetizada la cual muestra un pico intenso de absorción en 509 nm no es visible en los espectros de las muestras pasivadas. Este pico corresponde a los estados de excitón más bajo que resultan del potencial electrónico y el confinamiento dieléctrico de las capas inorgánicas. La razón por la que aparece a longitudes de onda mas bajas es debido al aumento del confinamiento cuántico y en la energía de enlazamiento del excitón.<sup>60</sup>



---

## Capítulo 6. Conclusiones

---

A partir de las distintas pruebas de pasivación y las mediciones realizadas para observar su efecto en las propiedades optoelectrónicas y la estabilidad, se encontró que la variación del tipo y concentración del pasivante modifica dichas propiedades significativamente.

Es claro que a partir de los tratamientos con octilamina, ocurre una degradación de la película de perovskita  $\text{MAPbI}_3$  que se incrementa con el aumento en la concentración aplicada sobre la superficie. A pesar de que en la concentración ideal de 0.0232 M se vio el aumento máximo en la fotoluminiscencia de las películas, a medida que pasa el tiempo, la amina comienza a degradar la película poco a poco. Por lo tanto, la pasivación con aminas alifáticas no es la opción más eficiente para la estabilidad y eficiencia de celdas solares y en todo caso, se recomendaría trabajar a concentraciones más bajas de amina; lo que por su parte sería contraproducente puesto que la mejora en fotoluminiscencia e hidrofobicidad serían aún menores, lo que a su vez limitarían las posibles ganancias en eficiencia y estabilidad de las celdas solares correspondientes.

Por otro lado, demostramos que la pasivación con octilamonio es beneficiosa para la estabilidad de las películas de  $\text{MAPbI}_3$  y al mismo tiempo, también mejora la fotoluminiscencia, lo que sugiere un probable aumento en la eficiencia en un dispositivo completo. La pasivación con octilamonio a concentración 0.0232 M funciona a través de la formación de una capa de la perovskita 2D bis(octilamonio)tetrayodoplumbato(ii) en la superficie. En trabajos futuros será necesario corroborar que las conclusiones de este trabajo en efecto son relevantes para dispositivos funcionales (celdas solares).

### A. Fluorescencia

La luminiscencia es el fenómeno de la emisión de luz de una sustancia que ocurre a partir de estados electrónicos excitados y se divide en dos categorías: la fluorescencia y la fosforescencia, dependiendo de la naturaleza del estado excitado.

Si la excitación de un par de electrones se lleva a cabo entre dos estados, basal y excitado, de tipo singuletes (el par de electrones tiene espines opuestos), el regreso al estado basal liberando energía en forma de fotones es permitida por espín y por lo tanto ocurre rápidamente, con una velocidad de emisión de alrededor de  $10^8 \text{ s}^{-1}$ . Por otro lado, se le llama fosforescencia a la emisión de luz a partir de un estado excitado triplete, en el que los electrones de los estados basal (singulete) y excitado (triplete) tienen la misma orientación de espín, volviendo prohibida a la transición hacia el estado basal con velocidades de emisión lentas, en el orden de  $10^3 \text{ s}^{-1}$ .<sup>61</sup>

Los procesos de absorción y emisión de luz del fenómeno de fotoluminiscencia se ilustran en diagramas de Jablonski, nombrados en honor al padre de la espectroscopía de fluorescencia, Alexander Jablonski y la forma de estos diagramas variará dependiendo de los procesos que podrían ocurrir en los estados excitados. Un tipo de estos diagramas se ilustra en la figura a continuación.

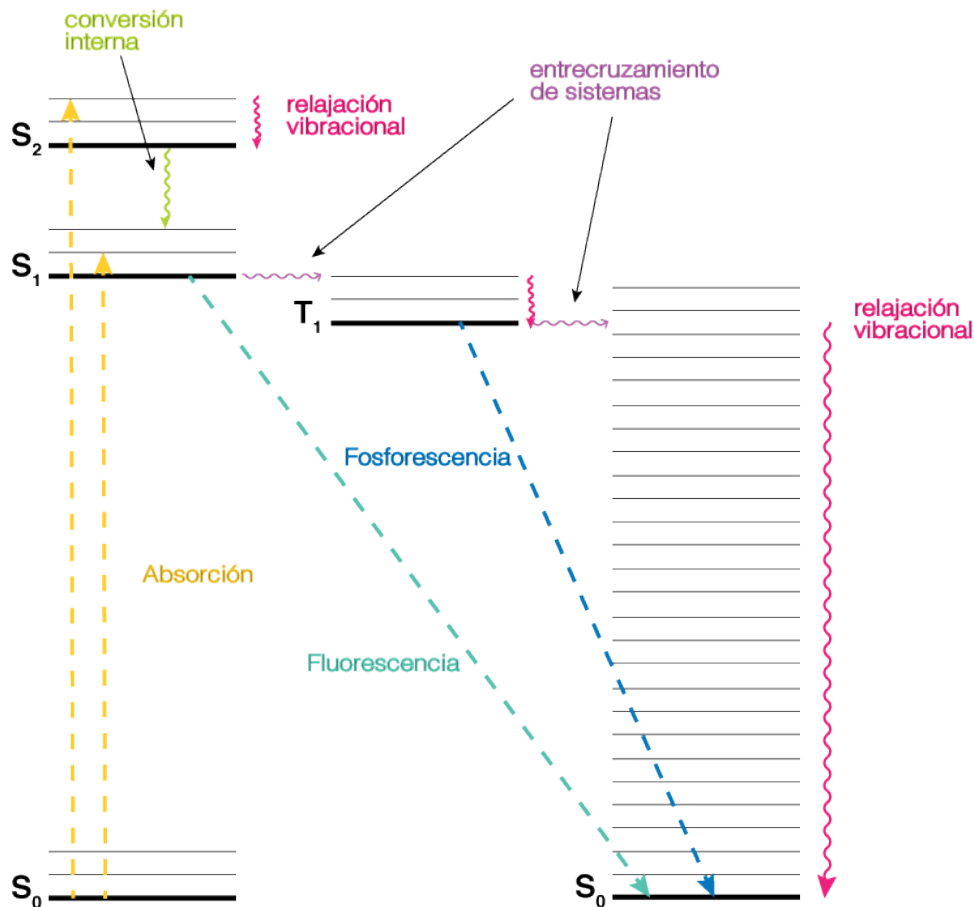
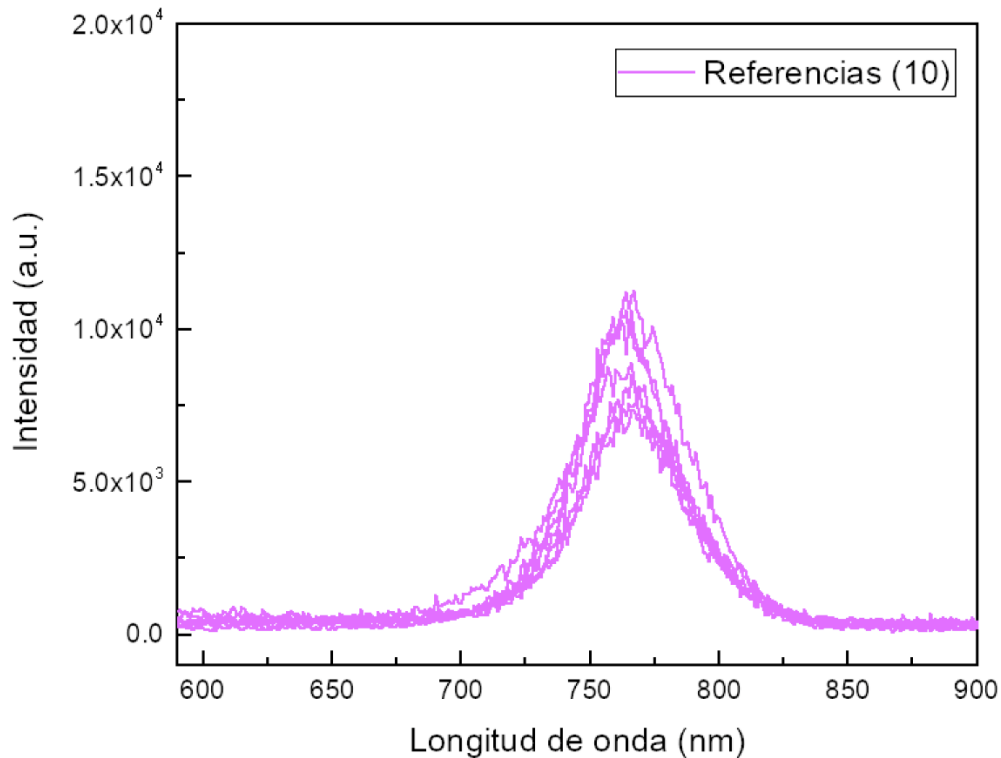


Figura A.1. Un ejemplo de un diagrama de Jablonski.

Los estados singuletes se denotan como  $S_n$  ( $n=0$ : estado basal) y en ellos los electrones pueden existir en niveles vibracionales o rotacionales. Las transiciones a un estado excitado inducidas por la absorción de energía ( $h\nu$ ) lleva al electrón a un estado electrónico de mayor energía ( $S_1$ ,  $S_2$ ) llegando al nivel más bajo del estado excitado por medio de una relajación vibracional; proceso conocido como conversión interna. Al llegar a este nivel el electrón puede volver directamente al estado basal ( $S_0$ ) emitiendo un fotón, pero también existen otros caminos posibles para la relajación del electrón. Los electrones del nivel  $S_1$  pueden llevar a cabo un entrecruzamiento de sistemas al sufrir una conversión de espín hacia un estado triplete ( $T_1$ ) normalmente prohibido y el regreso al estado basal emitiendo un fotón desde este nivel sería más lento como se explicó anteriormente produciendo tiempos de vida más largos. También puede ocurrir un entrecruzamiento de sistemas entre los niveles  $S_1$  o  $T_1$  con estados energéticos intermedios y la transición al estado basal a partir de ellos sería una relajación vibracional sin la liberación de fotones.<sup>61</sup>

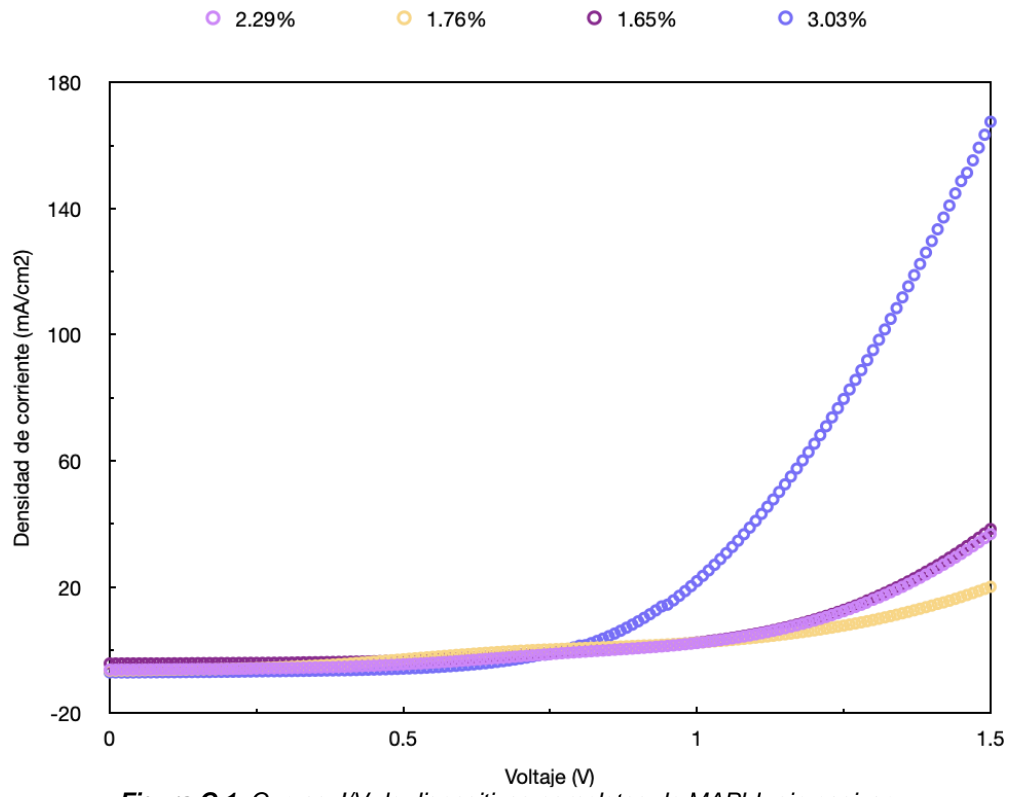
## B. Fotoluminiscencia de películas de MAPbI<sub>3</sub>



**Figura B.1.** Respuesta de fotoluminiscencia de 10 muestras de referencia (MAPbI<sub>3</sub>).

## C. Pruebas de fabricación de celdas completas de MAPbI<sub>3</sub>

A inicios del proyecto se realizaron pruebas de fabricación de dispositivos completos de MAPbI<sub>3</sub> empleando la arquitectura propuesta en Metodología. La manera de determinar la eficiencia de conversión de una celda solar es a partir de sus curvas J/V (J: densidad de corriente [mA/cm<sup>2</sup>], V: voltaje [V]). Ejemplos de estas curvas correspondientes a los dispositivos con mejores resultados, se muestran en la Figura C.1 de los cuales se obtuvo un máximo de 3.03% de eficiencia de conversión. Las eficiencias son bajas con respecto a las eficiencias máximas reportadas para ésta perovskita (25%) al haber sido fabricadas fuera de una atmósfera inerte y las condiciones relativamente altas de humedad ambiental.



**Figura C.1.** Curvas J/V de dispositivos completos de MAPbI<sub>3</sub> sin pasivar.

---

## Bibliografía

---

1. Wang, Q. & Abate, A. Perovskite Solar Cells: Promises and Challenges. in *Emerging Photovoltaic Materials* 261–356 (John Wiley & Sons, Inc., 2018).
2. Klahr, B., Gimenez, S., Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J. & Hamann, T. W. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of water oxidation with hematite electrodes. *Energy Environ. Sci.* **5**, 7626–7636 (2012).
3. Mir Artigues, P. & Río, P. del. *The economics and policy of solar photovoltaic generation*. (Springer, 2016).
4. Yoshikawa, K. *et al.* Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nat. Energy* **2**, 1–8 (2017).
5. Kurinec, S. K. *Emerging Photovoltaic Materials: silicon & beyond*. (John Wiley & Sons, Incorporated, 2018).
6. Unger, E. L., Shargaieva, O., Braunger, S. & Docampo, P. CHAPTER 4. Solution-processed Solar Cells: Perovskite Solar Cells. in 153–192 (2019).
7. Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. & Snaith, H. J. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science* (80). **338**, 643–647 (2012).
8. NREL. Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190802.pdf> (2019), Visitada el 23 de febrero, 2020.
9. Ouedraogo, N. A. N. *et al.* Stability of all-inorganic perovskite solar cells. *Nano Energy* **67**, 104249 (2020).
10. Park, N. G., Grätzel, M., Miyasaka, T., Zhu, K. & Emery, K. Towards stable and commercially available perovskite solar cells. *Nature Energy* **1** 1–8 (2016).
11. Zhao, P., Kim, B. J. & Jung, H. S. Passivation in perovskite solar cells: A review. *Mater. Today Energy* **7**, 267–286 (2018).
12. Noel, N. K. *et al.* Enhanced photoluminescence and solar cell performance via Lewis base passivation of organic-inorganic lead halide perovskites. *ACS Nano* **8**, 9815–9821 (2014).
13. Kim, J., Ho- Baillie, A. & Huang, S. Review of Novel Passivation Techniques for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Sol. RRL* **3**, 1800302 (2019).
14. Chen, B., Rudd, P. N., Yang, S., Yuan, Y. & Huang, J. Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 3842–3867 (2019).

15. De, W. & Perovskite, H. What Defines a Halide Perovskite? *ACS Energy Lett.* **5**, 604-610 (2020).
16. Lin, H., Zhou, C., Tian, Y., Siegrist, T. & Ma, B. Low-Dimensional Organometal Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* **3**, 54–62 (2018).
17. Dou, L. *et al.* Atomically thin two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites. *Science* (80). **349**, 1518–1521 (2015).
18. Tonui, P., Oseni, S. O., Sharma, G., Yan, Q. & Tessema Mola, G. Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **91** 1025–1044 (2018).
19. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics, 8th edition.* Wiley & Sons, New York, NY (2004).
20. Miyata, A. *et al.* Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites. *Nat. Phys.* **11**, 582–587 (2015).
21. De Wolf, S. *et al.* Organometallic halide perovskites: Sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1035–1039 (2014).
22. Im, J., Stoumpos, C. C., Jin, H., Freeman, A. J. & Kanatzidis, M. G. Antagonism between Spin-Orbit Coupling and Steric Effects Causes Anomalous Band Gap Evolution in the Perovskite Photovoltaic Materials  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{S}_{n-1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ . *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3503–3509 (2015).
23. Mosconi, E., Umari, P. & De Angelis, F. Electronic and optical properties of MAPbX<sub>3</sub> perovskites (X = I, Br, Cl): A unified DFT and GW theoretical analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 27158–27164 (2016).
24. Wang, Z., Shi, Z., Li, T., Chen, Y. & Huang, W. Stability of Perovskite Solar Cells: A Prospective on the Substitution of the A Cation and X Anion. *Angew. Chemie Int. Ed.* **56**, 1190–1212 (2017).
25. Kim, J., Lee, S. H., Lee, J. H. & Hong, K. H. The role of intrinsic defects in methylammonium lead iodide perovskite. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1312–1317 (2014).
26. Mouritz, A. Introduction to aerospace materials. in *Introduction to Aerospace Materials* 1–14 (Elsevier, 2012).
27. Zhang, W., Eperon, G. E. & Snaith, H. J. Metal halide perovskites for energy applications. *Nature Energy* **1** 1–8 (2016).
28. Tan, Z. K. *et al.* Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 687–692 (2014).

29. Yu, H. *et al.* Organic-inorganic perovskite plasmonic nanowire lasers with a low threshold and a good thermal stability. *Nanoscale* **8**, 19536–19540 (2016).
30. Das, S., Gholipour, S. & Saliba, M. Perovskites for Laser and Detector Applications. *ENERGY Environ. Mater.* **2**, 146–153 (2019).
31. Miao, J. & Zhang, F. Recent progress on highly sensitive perovskite photodetectors. *Journal of Materials Chemistry C* **7** 1741–1791 (2019).
32. Saliba, M., Correa-Baena, J.-P., Grätzel, M., Hagfeldt, A. & Abate, A. Perovskite Solar Cells: From the Atomic Level to Film Quality and Device Performance. *Angew. Chemie Int. Ed.* **57**, 2554–2569 (2018).
33. Bird, J. P. Semiconductors: An Introduction. *Encycl. Mater. Sci. Technol. (Second Ed.* 1–16 (2002).
34. Yang, X.-Y. *Photoenergy and thin film materials.* (John Wiley & Sons, 2019).
35. Honsberg, C. B. & Bowden, S. G. Photovoltaics Education Website. [www.pveducation.org](http://www.pveducation.org) (2019), Visitada el 14 de mayo, 2020.
36. Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.* **32**, 510–519 (1961).
37. Rong, Y. *et al.* Critical kinetic control of non-stoichiometric intermediate phase transformation for efficient perovskite solar cells. *Nanoscale* **8**, 12892–12899 (2016).
38. Denmark, S. E. & Beutner, G. L. Lewis Base Catalysis in Organic Synthesis. *Angew. Chemie Int. Ed.* **47**, 1560–1638 (2008).
39. Buin, A., Comin, R., Xu, J., Ip, A. H. & Sargent, E. H. Halide-Dependent Electronic Structure of Organolead Perovskite Materials. *Chem. Mater.* **27**, 4405–4412 (2015).
40. Nagabhushana, G. P., Shivaramaiah, R. & Navrotsky, A. Direct calorimetric verification of thermodynamic instability of lead halide hybrid perovskites. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **113**, 7717–7721 (2016).
41. Assadi, M. K., Bakhoda, S., Saidur, R. & Hanaei, H. Recent progress in perovskite solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **81** 2812–2822 (2018).
42. Meng, L., You, J., Guo, T. F. & Yang, Y. Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **49**, 155–165 (2016).
43. Manser, J. S., Saidaminov, M. I., Christians, J. A., Bakr, O. M. & Kamat, P. V. Making and Breaking of Lead Halide Perovskites. *Acc. Chem. Res.* **49**, 330–338 (2016).
44. Leguy, A. M. A. *et al.* Reversible hydration of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> in films, single crystals, and solar cells. *Chem. Mater.* **27**, 3397–3407 (2015).
45. Lang, F. *et al.* Influence of Radiation on the Properties and the Stability of Hybrid



- Perovskites. *Adv. Mater.* **30**, 1702905 (2018).
46. Yin, W. J., Shi, T. & Yan, Y. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance. *Adv. Mater.* **26**, 4653–4658 (2014).
  47. Buin, A. *et al.* Materials processing routes to trap-free halide perovskites. *Nano Lett.* **14**, 6281–6286 (2014).
  48. Wang, S., Jiang, Y., Juarez-Perez, E. J., Ono, L. K. & Qi, Y. Accelerated degradation of methylammonium lead iodide perovskites induced by exposure to iodine vapour. *Nat. Energy* **2**, 1–8 (2017).
  49. Abate, A. *et al.* Supramolecular halogen bond passivation of organic-inorganic halide perovskite solar cells. *Nano Lett.* **14**, 3247–3254 (2014).
  50. Shao, Y., Xiao, Z., Bi, C., Yuan, Y. & Huang, J. Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> planar heterojunction solar cells. *Nat. Commun.* **5**, 1–7 (2014).
  51. Jung, M., Shin, T. J., Seo, J., Kim, G. & Seok, S. II. Structural features and their functions in surfactant-armoured methylammonium lead iodide perovskites for highly efficient and stable solar cells. *Energy Environ. Sci.* **11**, 2188–2197 (2018).
  52. Troughton, J., Hooper, K. & Watson, T. M. Humidity resistant fabrication of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells and modules. *Nano Energy* **39**, 60–68 (2017).
  53. Li, P. *et al.* Phase Pure 2D Perovskite for High-Performance 2D-3D Heterostructured Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.* **30**, 1805323 (2018).
  54. Ma, C. *et al.* 2D/3D perovskite hybrids as moisture-tolerant and efficient light absorbers for solar cells. *Nanoscale* **8**, 18309–18314 (2016).
  55. D’Innocenzo, V., Srimath Kandada, A. R., De Bastiani, M., Gandini, M. & Petrozza, A. Tuning the light emission properties by band gap engineering in hybrid lead halide perovskite. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 17730–17733 (2014).
  56. Kong, W. *et al.* Characterization of an abnormal photoluminescence behavior upon crystal-phase transition of perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 16405–16411 (2015).
  57. Oku, T. Crystal Structures of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells. in *Solar Cells - New Approaches and Reviews* (InTech, 2015).
  58. Chhillar, P., Dhamaniya, B. P., Dutta, V. & Pathak, S. K. Recycling of Perovskite Films: Route toward Cost-Efficient and Environment-Friendly Perovskite Technology. *ACS Omega* **4**, 11880–11887 (2019).
  59. Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N. & Seok, S. II. Chemical management for

- colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Lett.* **13**, 1764–1769 (2013).
60. Hamaguchi, R. *et al.* Formamidinium and cesium-based quasi-two-dimensional perovskites as photovoltaic absorbers. *Chem. Commun.* **53**, 4366–4369 (2017).
61. Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy. Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer, 2006).