



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE POSGRADO EN INGENIERÍA
FUENTES RENOVABLES
ENERGÍA**

**“Estudio de las propiedades electrónicas de la
película de CsPbBr₃”**

TESIS

QUE PARA OPTAR EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN INGENIERÍA

P R E S E N T A:

JULIETA LANDA BAUTISTA

TUTORES PRINCIPALES:

Dr. Xavier Mathew (IER)

Dr. Jesús Muñoz Soria (IER)

MIEMBROS DELCOMITÉ TUTOR

Dra. Mathews Nini Rose (IER)

Dr. Fernández Madrigal Arturo (IER)

Dra. Pal Mou (BUAP)

Temixco, Morelos diciembre 2022



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.

Integración de Jurado para Examen de Grado de Maestro.

Nombre	Entidad Académica o Institución
Dr. Mathew Xavier	Instituto de Energías Renovables
Dr. Muñiz Soria Jesús	Instituto de Energías Renovables
Dra. Mathews Nini Rose	Instituto de Energías Renovables
Dr. Fernández Madrigal Arturo	Instituto de Energías Renovables
Dra. Pal Mou	Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

DEDICATORIA

**A DIOS POR DARME LA FUERZA NECESARIA DURANTE TODA MI
FORMACIÓN Y EN TODO MOMENTO.**

A mi MADRE MARÍA SANTOS BAUTISTA PACHECO.

Que me dio la vida y me ama con todo su ser, ¡Gracias por tu Amor!,

**Por contar con su apoyo, porque a usted le debo todo lo que soy. Admiro
su valor y coraje de una MADRE responsable.**

Por inspirarme a ser mejor cada día y creer en mí.

**También por tu apoyo moral en cada meta en mi vida, por todas tus
bendiciones, porque siempre encuentro un alivio entre tus brazos.
¡GRACIAS POR SER EL PILAR DE MI VIDA! y la fuerza para salir adelante.**

¡TE AMO MAMI!

A mi padre Artemio Landa Villalobos.

¡GRACIAS!

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Energías Renovables (IER – UNAM), por permitirme trabajar en sus instalaciones y equipos.

Al apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) para realizar mis estudios.

A los proyectos PAPIIT-UNAM IT100221 y Texas A&M-CONACyT collaborative grant 19-20-027.

Quiero agradecer a mis directores y supervisores de tesis al Dr. Xavier Mathew y al Dr. Jesús Muñiz Soria, por compartir conmigo sus conocimientos, paciencia, exigencia y la confianza que depositaron en mí, por brindarme un tema de tesis, también por todas las atenciones brindadas a lo largo de este proyecto para poder lograr con satisfacción la culminación mi tesis y permitirme formar parte de su equipo de trabajo en esta comunidad académica.

A la Dra. Nini Rose Mathew por brindarme apoyo incondicional académico.

Estoy profundamente agradecida con el Dr. Eulises Regalado Pérez, debido a que, además de ser el mejor compañero de trabajo en el laboratorio de celdas solares (por su disposición a colaborar y el apoyo incondicional), ayudándome en diversas investigaciones, también por su guía y asesoría en este proyecto de investigación.

Al Dr. Oscar Flores y la Dra. Rubí Gisel Sotelo, por su colaboración en mediciones en distintos equipos.

A los técnicos académicos por el apoyo brindado como en los análisis realizados en este proyecto, M.I María Luisa Ramón García y a la Dra. Patricia Aluza, por el apoyo en la caracterización de las muestras por difracción de rayos X, Dr. Rogelio Moran Elvira por análisis de microscopia eléctrica de barrido y análisis elemental y al M.C Gildardo C. Segura por el apoyo brindado como técnico académico del IER (UNAM).

A la Dra. Marisol Hernández Gutiérrez y a la Dra. Rubí Gisel Sotelo, gracias por su amistad conmigo, por su confianza y amistad incondicional, estando siempre a mi lado compartiendo sus enseñanzas en el uso de equipos y trabajar conjuntamente durante este proyecto de investigación colaborando en todo momento en los procesos experimentales como lo son en la aportación de material y películas, a través de la técnica de sublimación y evaporación, para sus caracterizaciones y análisis.

A la M.C. Yuri Ramos Reynoso, gracias por tu amistad y ser parte de este logro; siempre confiaste en mí, brindándome tu apoyo incondicional.

A todos ustedes ¡MUCHAS GRACIAS!

RESUMEN

En este proyecto de investigación se reportan hechos en la síntesis y estudio de propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de películas delgadas del compuesto de perovskita, aplicando en dispositivo del mismo compuesto CsPbBr_3 . Se obtuvo una eficiencia a del 22.7%. Actualmente, el récord en las celdas solares de perovskita es de 25.8%, obteniendo en fecha del mes de octubre 2021, (*Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO_2 electrodes*, <https://www.nature.com/articles/s41586-021-03964-8>), por lo que decimos que el alto rendimientos de las celdas solares de perovskita, se debe a las propiedades excepcionales del material, tales como su alta absorción en el espectro visible. Las Perovskitas, presentan algunos problemas de inestabilidad y en materia ambiental, además que, a largo plazo, son sensibles a la humedad y contienen plomo.

En esta investigación se reportan aportes y resultados en la síntesis de material, a través del depósito de las películas de perovskita, donde se estudia las propiedades ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales de películas delgadas del compuesto CsPbBr_3 crecido con estructura Perovskita, usando tres técnicas de depósito (Spin-Coating), evaporación y sublimación (CCS), con el propósito de que este material, sea aplicado como capa activa de celdas solares. En primer lugar, se realizó estudio de tratamiento posdepósito de la Perovskita inorgánica CsPbBr_3 , donde se valora el comportamiento de la fotosensibilidad y fotoluminescencia; estas películas de CsPbBr_3 fueron depositadas sobre capa de óxido de estaño (SnO_2) o en vidrio normal o cubierto con una capa conductora, lo que permitió estudiar y analizar el efecto sobre las propiedades ópticas, morfológicas, estructurales y electrónicas.

Este estudio, se realizó a partir de una caracterización del material por Fotoluminiscencia (PL). Espectrofotometría (UV-Vis), XRD, AFM y/o SEM, permitiéndome determinar cuáles son las condiciones idóneas para la síntesis de la Perovskita. Mediante caracterización y evaluación realizada por difracción de rayos X en muestras preparadas CsPbBr_3 , se obtuvo su fase propia; por otro lado, a través de medidas de reflectancia y transmitancia, se determinó que el

coeficiente de absorción α y el gap de energía (E_g), presentan un orden de valores de 10^4 cm^{-1} y 2.3 eV; finalmente, después de ser optimizados los parámetros de síntesis del compuesto CsPbBr_3 , se fabricaron celdas solares con arquitectura (FTO/ SnO_2 / CsPbBr_3 /Au), y se evaluó su desempeño.

Palabras clave: Películas delgadas de CsPbBr_3 , Perovskitas, Propiedades ópticas, propiedades electrónicas y Celdas Solares.

Abstract

In this research project, facts are reported in the synthesis and study of optical, electrical and structural properties of thin films of the perovskite compound, applying the same compound CsPbBr₃ in a device. An efficiency of 22.7% was obtained. Currently, the record in perovskite solar cells is 25.8%, obtaining as of October 2021 (021-03964-8), so we say that the high performance of perovskite solar cells is due to the exceptional properties of the material, such as its high absorption in the visible spectrum. The perovskites, presenting some instability and in environmental matters, besides that, in the long term, they are sensitive to humidity problems and contain lead. In this research, contributions and results are reported in the synthesis of material, through the deposition of perovskite films, where the optical, electrical, morphological properties and structures of thin films of the CsPbBr₃ compound grown with Perovskite structure are studied, using three techniques: deposit (Spin-Coating), evaporation and sublimation (CCS), with the purpose that this material is applied as an active layer of solar cells. In the first place, a post-deposition treatment study of the inorganic perovskite CsPbBr₃ was carried out, where the behavior of photosensitivity and photoluminescence was assessed; These CsPbBr₃ films were deposited on a tin oxide layer (SnO₂) or on normal glass or covered with a conductive layer, which allowed the study and analysis of the effect on the optical, morphological, structural and electronic properties. This study was carried out from a characterization of the material by Photoluminescence (PL). Spectrophotometry (UV-Vis), XRD, AFM and/or SEM, allowing me to determine the ideal conditions for Perovskite synthesis. Through characterization and evaluation carried out by X-ray diffraction in prepared samples CsPbBr₃, its own phase was obtained; on the other hand, through reflectance and transmittance measurements, it is shown that the absorption coefficient α and the energy gap (E_g), presenting an order of values of 10⁴ cm⁻¹ and 2.3 eV; Finally, after optimizing the synthesis parameters of the CsPbBr₃ compound, solar cells with architecture (FTO/SnO₂/CsPbBr₃/Au) were fabricated, and their performance was evaluated.

Keywords: CsPbBr₃ thin films, Perovskites, Optical properties, electronic properties and Solar cells.

OBJETIVOS

Este trabajo considera los objetivos siguientes:

1. Depositar películas delgadas de aproximadamente de 500 nm de perovskita CsPbBr₃.
2. En tres métodos de depósito, (Evaporación, Sublimación y Recubrimiento por rotación (Spin Coating)).
3. Estudiar tratamientos posdepositos y caracterizar la película.
4. Fabricar un prototipo de celda solar basado en CsPbBr₃.
5. Obtener resultado de celda solar basado en CsPbBr₃. Por el método químico (Recubrimiento por rotación Spin Coating).

ÍNDICE GENERAL

Integración de Jurado para Examen de Grado de Maestro.	i
DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS.....	iii
RESUMEN	v
Abstract.....	vii
Este trabajo considera los objetivos siguientes:	viii
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
ANTECEDENTES.....	4
Celdas solares de perovskita	4
FUNCIONAMIENTO DE CELDAS SOLARES.....	5
Energía del Fotón	7
ARQUITECTURA DE LAS CELDAS BASADAS EN PEROVSKITA	7
Principios básicos de celdas solares fotovoltaicas.....	10
Capítulo 2.....	11
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	11
2.1. Fabricación de dispositivo y técnica de depósito en película	11
2.1.1 Limpieza de sustrato	11
2.1.2 Depósito de óxido de estaño SnO₂.....	12
Preparación de solución.....	12
Depósito de película.....	12
2.1.3 Depósito de película CsPbBr ₃ por método químico (spin-coating).....	13
Preparación y depósito de varios pasos de solución de CsPbBr₃.....	13
2.1.4 Preparación de cristales de CsPbBr ₃ para depósito por sublimación y evaporación.	14
2.1.5 Depósito de película CsPbBr ₃ por sublimación.	15
2.1.3.3 Depósito de película CsPbBr ₃ por evaporación.....	15
2.1.4. Tratamiento de películas.....	16
2.1.5. Caracterización de películas.....	16

2.1.6. Elaboración de dispositivo con películas depositada por spin Coating de CsPbBr ₃ ..	17
2.1.7. Caracterización del dispositivo.....	19
2.1.8. Técnicas de Caracterización para película y dispositivo.	19
2.1.8.1 Espectrofotometría UV-Vis	19
2.1.8.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	21
2.1.8.3 Espectro se dispersión de energía (EDS).....	22
2.1.8.4 Difracción de rayos X. (XRD).....	22
2.1.8.5 Fotoluminiscencia (PL)	25
2.1.8.6 Fotoconductividad.....	26
2.1.8.7 Curvas J-V (Curva de corriente-Voltaje).	28
CAPITULO 3.....	30
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
3.1. Caracterización físico-química para Propiedades estructurales	30
3.1.1 Difracción de rayos x (XRD)	30
3.2. Propiedades morfológicas y composición (SEM).....	32
3.2.1 Espectro de dispersión de energía (EDS).....	36
3.3. Caracterización óptica.....	37
3.3.1 Espectroscopia UV-Vis.....	37
3.4. Caracterización eléctrica.....	40
3.4.1. Fotoresopuesta	40
3.5. Caracterización de fotoluminiscencia.....	43
3.5.1 Propiedades luminiscentes	43
3.6. Resultados preliminares del desempeño de la celda solar.....	45
3.6.1 Por el método de spin-Coating CsPbBr ₃	45
CONCLUSIONES	48
BIBLIOGRAFÍA	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolución en el tiempo de la eficiencia de conversión de celdas solares basadas en Perovskita híbridas. El recuadro muestra el avance en el tiempo de la eficiencia de celdas basadas en Perovskita completamente inorgánicas.	3
Figura 2. Estructura atómica general de la Perovskita.	4
Figura 3. Diagrama de bandas de energía de una celda híbrida basada en Perovskita con estructura p-i-n.....	6
Figura 4. a) Arquitectura de una celda solar basada en CsPbBr ₃ , b) Arquitectura de celda solar de Perovskita típica.....	7
Figura 5: Proceso de depósito de baño químico de SnO ₂	12
Figura 6: Equipo utilizado para llevar a cabo el depósito de la película delgada de CsPbBr ₃ por el método químico y una foto de película obtenido.	13
Figura 7: Cristales de CsPbBr ₃ crecidos a temperatura de 35°C/72h, aproximadamente 1 gr.	14
Figura 8: película depositada por proceso de sublimación con cristales de CsPbBr ₃ , con aproximadamente 500 nm.....	15
Figura 9: película depositada por evaporación de polvo de cristales de CsPbBr ₃ con aproximadamente 500 nm.....	15
Figura 10: Horno tubular horizontal, se utilizó para hacer tratamiento térmico de las películas depositadas de CsPbBr ₃ de las tres técnicas.....	16
Figura 11: dispositivo finalizado con la estructura (FTO/SnO ₂ /CsPbBr ₃ /Au).	18
Figura 12: Equipo de espectroscopía UV-Vis.	19
Figura 13: Equipo de SEM HITACHI S- 5500.	21
Figura 14: Equipo de SEM-EDS HITACHI SUI 510.	22
Figura 15: Equipo de XRD RIGAKU DMAX-2200.....	25
Figura 16: Diagrama del proceso de la fotoluminiscencia (PL)	26

Figura 17: películas delgadas de CsPbBr₃ para hacer caracterización de fotorespuesta y sus cálculos.	27
Figura 18. Componentes del simulador solar y curva J-V general y parámetros característicos.....	27
Figura 19. Patrones de difracción de rayos x de la película de CsPbBr₃, depositada en por las tres técnicas a) por técnica de Spin-Coating, b) Técnica de sublimación c) técnica de evaporación en comparación.....	31
<i>Figura 20. La morfología de películas delgadas de CsPbBr₃ depositadas antes de hornear Spin Coating, b) técnica sublimación y c) técnica evaporación con histogramas de la variación del tamaño de grano.....</i>	32
Figura 21. La morfología de películas de CsPbBr₃ depositadas en tres técnicas, a) Spin-Coating b) sublimación y c) evaporación con Histogramas de la variación del tamaño de grano sometidas posteriormente a condiciones óptimas de tratamiento térmico 300°C/1	34
Figura 22. Resultado de las caracterizaciones de UV-Vis en comparativa de las tres técnicas de depósito de la película de CsPbBr₃.	38
Figura 23. Resultado de las caracterizaciones de UV-Vis en comparativa de las tres técnicas de depósito de la película de CsPbBr₃ con y sin temperatura.....	38
Figura 24. Brechas de Energía	39
Figura 25. Resultados de fotorespuesta de Conductividad de las tres técnicas de depósito antes mencionados a) Spin-Coating, b) Sublimación y c) Evaporación.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 26. Resultados de fotorespuesta de conductividad de fotosensibilidad del dispositivo fabricado por el método químico Spin-Coating mediante CsPbBr₃.....	42
Figura 27. Resultado de fotoluminiscencia de las tres técnicas en comparación con y sin temperatura.....	44
Figura 28. Comparativa de las tres técnicas de depósito de la película de CsPbBr₃ con y sin temperatura de fotoluminiscencia.	44

Figura 29. dispositivo finalizado con la estructura (FTO/SnO₂/CsPbBr₃/Au).	45
Figura 30. a) Resultado de caracterización de J-V en oscuridad y en luz b) Eficiencia de varias mediciones a diferentes contactos del dispositivo...	46
Figura 31. a) Esquema de la celda solar de perovskita de CsPbBr₃, b) imagen de microscopia electrónica de barrido de sección transversal para el dispositivo de CsPbBr₃.	47

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tabla de caracterización de películas por las tres técnicas estudiadas en este trabajo de investigación.	17
Tabla 2. Las tarjetas que se usaron como referencia son del programa JADE con el cual se trabajan los difractogramas del equipo XRD en el (IER-UNAM).	24
Tabla 3. En (a) sin temperatura y (b) con temperatura, se muestran porcentajes de concentración atómico de resultado de EDS de películas delgadas de CsPbBr₃.	36
Tabla 4. Resultados de fotorespuesta (Resistividad, Resistencia, Conductividad y fotosensibilidad).....	42
Tabla 5. Resultados de fotorespuesta (Resistividad, Resistencia, Conductividad y fotosensibilidad) del dispositivo.....	43

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Debido al impacto sobre el medio ambiente y sobre el cambio climático asociado al calentamiento global, tiene el excesivo uso de combustibles fósiles, muchos gobiernos a nivel mundial han dado prioridad al desarrollo de tecnologías que aprovechan las energías renovables para generar energía limpia [1]. Dentro de estas tecnologías, se encuentra la solar fotovoltaica que ha demostrado ser una excelente alternativa de generación de electricidad limpia, debido a que permite convertir la energía solar directamente en electricidad a través del uso de dispositivos fotovoltaicos comúnmente conocidos como celdas solares.

Las celdas solares basadas en perovskita, es una de las tecnologías que han aumentado su eficiencia en pocos años. Al inicio de su aplicación se logró una eficiencia de 4%, actualmente se ha logrado un incremento a más de 25%, compitiendo ya con las de celdas establecidas como (Si, CdTe y GaAs). Existen diferentes técnicas para el depósito de perovskita como, por ejemplo, el recubrimiento por la técnica de Spin-Coating, por inmersión y evaporación asistida por alto vacío. Estos procedimientos son compatibles a baja temperatura ($<100^{\circ}\text{C}$) y pueden basarse en soluciones que producen semiconductores de alta calidad con un borde de banda nítido, estado de trampa poco profundo, siendo de gran longitud de difusión en los pares electrón-hueco, y una brecha de energía (E_g), que puede sintonizarse de 1-3 eV por intercambio de los cationes metales o haluros.

Actualmente, el método principal para lograr una celda solar de Perovskita (PCE), donde se obtenga una eficiencia del 20% se aplica la técnica de anti disolvente, usando comúnmente clorobenceno, a través del depósito de en una película húmeda de perovskita. Para obtener películas altamente cristalinas y con una buena superficie, el depósito, ha sido uno de los principales impulsores de los recientes aumentos de eficiencia. Las propiedades de las celdas solares de Perovskita, han permitido que la conversión de energía incremente su eficiencia. El profesor Miyasaka y sus colaboradores en 2009, en su primer informe, respecto del estudio y análisis de una celda solar, donde se incorporó

un absorbedor de perovskita, presento una eficiencia de 3.8% empleando un electrolito líquido; esta eficiencia se incrementó en más de un 6.5%, resultado en Park et al. en 2011, en el 2014, donde los resultados producen un 20.1% de eficiencia, que es comparable a las celdas solares de cobre indio galio diseleniuro (CIGS). En el año 2017. La tecnología de silicio dio lugar a una poderosa industria de manufactura de módulos [2]; sin embargo, esta tecnología tuvo inicialmente limitaciones, debido al alto costo de los módulos solares.

Con el propósito de hacer competitiva la generación fotovoltaica de electricidad, se generó una nueva tecnología denominada de película delgada, con la cual se logró reducir significativamente el costo de manufactura de los módulos solares [3]. En ese contexto, recientemente surgió una nueva familia de materiales con los cuales se espera fabricar celdas que podrían dar solución a las limitaciones de baja eficiencia, costo de fabricación, disponibilidad de elementos y toxicidad de algunos elementos. Estos materiales son compuestos híbridos constituidos por materiales orgánicos e inorgánicos, los cuales crecen con estructura cristalina tipo Perovskita y composición [4] [5].

Cabe mencionar, que el material perovskita no resuelve completamente los problemas antes mencionados, porque las celdas de Perovskitas contienen mayor rendimiento de plomo (Pb), que es su principal componente.

Otra alternativa para mejorar la estabilidad de las celdas de Perovskita, es sustituyendo el catión orgánico R, en el compuesto $RPbX_3$ por el catión inorgánico Cs, donde se elimina de esta forma la presencia del componente orgánico, que es la que es más sensible a descomposición por efecto de humedad, temperatura o iluminación, lo causa la degradación del dispositivo. En particular el compuesto $CsPbBr_3$ exhibe una excelente estabilidad térmica [6].

Las Perovskitas de haluro de plomo y cesio totalmente inorgánicas ($CsPbX_3$, X = I, Br y Cl), han atraído una amplia atención, debido a su estabilidad mejorada y movilidad de portador equilibrada en comparación con sus homólogos híbridos orgánicos-inorgánicos. Sin embargo, las propiedades eléctricas y ópticas de estas Perovskitas inorgánicas están fuertemente determinadas por sus composiciones, morfologías y fases cristalográficas [7]. Las Perovskitas de $CsPbBr_3$, captan el interés de la investigación, derivado que posee una estructura cristalina estable (fase ortorrómbica), dependiendo de su morfología, ya que

puede retener una alta movilidad del portador, buenas propiedades optoelectrónicas y electrónicas, rendimiento cuántico de fotoluminiscencia y estabilidad superior en condiciones de humedad y temperatura [8].

Estas propiedades lo hacen adecuado para aplicaciones en varios dispositivos optoelectrónicos como diodos emisores de luz [9], celdas solares fotovoltaicas [10], fotodetectores y láseres [11]. Sin embargo, a pesar de este espectacular avance, las PSC presentan una gran desventaja que limita su desarrollo industrial y comercialización: la inestabilidad en condiciones de operación y bajo determinados factores ambientales (humedad y temperatura) [14]. Tales efectos vienen determinados por las características intrínsecas de la Perovskita, como por ejemplo su composición [15]. Actualmente, las celdas solares de perovskita más estudiadas ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) están formadas por metilamonio como catión orgánico monovalente, Pb^{2+} como catión metálico y Iodo (I) como anión haluro. También se han estudiado las perovskitas orgánicas e inorgánicas, basadas en otros cationes y/o haluros con el objetivo de estabilizar la estructura de la Perovskita e intentar solventar así este problema [16]. Sin embargo, la modificación de la composición química no solo determina la estabilidad de la Perovskita, sino también, las propiedades optoelectrónicas de la misma, que determinará el rendimiento fotovoltaico en las PSC. [17]

La (Fig.1), muestra cómo ha sido la evolución en el tiempo de la eficiencia de la conversión de celdas solares basadas en Perovskita híbridas orgánico/inorgánica, así como de celdas basadas en Perovskita completamente inorgánicas (CsPbBr_3).

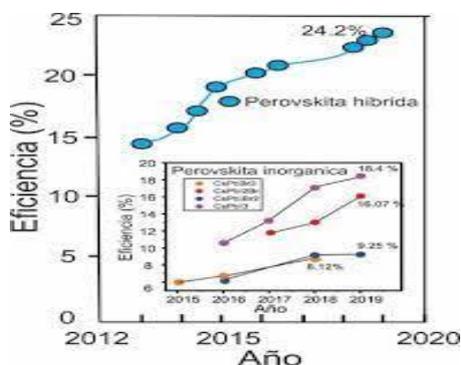


Figura 1. Evolución en el tiempo de la eficiencia de conversión de celdas solares basadas en Perovskita híbridas. El recuadro muestra el avance en el tiempo de la eficiencia de celdas basadas en Perovskita completamente inorgánicas.

En este trabajo se crecieron películas delgadas del compuesto CsPbBr_3 totalmente inorgánico con estructura Perovskita y se realizó un exhaustivo estudio para optimizar sus propiedades, ópticas, estructurales y morfológicas mediante la evaluación del efecto de parámetros de síntesis sobre estas propiedades usando técnicas tales como espectrofotometría, difracción de rayos-x y microscopía electrónica SEM; posteriormente se fabricaron un prototipo de celdas solares con arquitectura $\text{FTO}/\text{SnO}_2/\text{CsPbBr}_3/\text{Au}$.

ANTECEDENTES

Celdas solares de perovskita

En la (Fig.2), muestra la estructura cristalina de perovskita. La simetría de esta estructura sugiere que los principales sistemas cristalográficos donde las Perovskitas pueden encontrar su estructura cúbica, tetragonal y ortorrómbico. Las transiciones entre estas estructuras dependen de la temperatura y se han estudiado profusamente.[18]

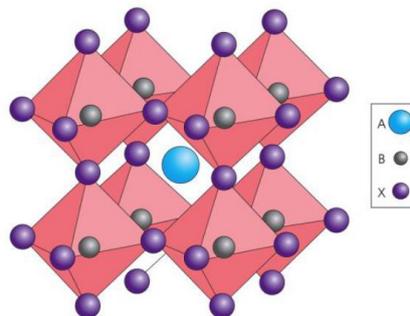


Figura 2. Estructura atómica general de la Perovskita.

Debido a sus excelentes propiedades optoelectrónicas y su relativamente fácil proceso de fabricación, las celdas solares de perovskita están consideradas como una opción atractiva para su comercialización.

A pesar de las fabulosas características de la Perovskita como material fotovoltaico, para su aplicación en celdas solares, se requiere de unos contactos selectivos que permitan llevar a cabo tal separación de carga. En concreto, son necesarios un contacto selectivo de electrones (*Electron Selective Layer*, ESL) y otro de huecos (*Hole Selective Layer*, HSL), lo que constituye un dispositivo solar complejo, con una estructura en multicapa, en el que el correcto funcionamiento

de ésta se encuentra basado en interfases o “uniones” entre materiales semiconductores [19]. Actualmente la investigación en celdas solares de perovskita, se centra en mejorar la estabilidad a largo plazo.

La Perovskita es un compuesto sensible a la humedad, la luz ultravioleta y las altas temperaturas. Por ejemplo, cuando se expone a la humedad, la Perovskita tiende a hidrolizarse experimentando una degradación irreversible y descomponiéndose nuevamente en sus precursores.; esto ocurre, debido a las sales utilizadas en la síntesis del compuesto, ya que son altamente higroscópicas, y provocan un proceso de degradación que puede ser acelerado por el calor, formando campos eléctricos y/o la exposición ultravioleta.[20] [21].

De lo anterior se observa, que se han sintetizado diferentes Perovskitas basadas en distintos cationes y/o haluros. para encontrar su estabilización estructural cristalina y con ello, mejorar la estabilidad del dispositivo. Un ejemplo de esa, la Perovskita CsPbBr₃, cuyo carácter puramente inorgánico le confiere una mejor estabilidad.[22] Aunque todos estos avances relacionados con la “*compositional engineering*” han llevado a mejorar la estabilidad del dispositivo y el rendimiento fotovoltaico de las celdas solares, el hecho es que el impacto de la composición química de la Perovskita, repercute en el comportamiento de muchos procesos físicos que determinan la respuesta fotovoltaica, sin ser entendido completamente.

FUNCIONAMIENTO DE CELDAS SOLARES

El funcionamiento de las celdas solares híbridas basadas en Perovskita, es similar al de los dispositivos de tipo juntura p-i-n, que presentan un diagrama de bandas de energía como se muestra en la (Fig.3); en este tipo de celda los fotones son absorbidos en la capa intrínseca, que corresponde al compuesto del tipo Perovskita, generando pares electrón-hueco que son arrastrados hacia los contactos eléctricos por el campo eléctrico intenso generado en la zona intrínseca del dispositivo, dando lugar a una fotocorriente, lo que propicia que haya un transporte de electrones y huecos efectivo hacia los contactos se hace necesario incorporar una capa transportadores de huecos (HTL) y una capa transportadora de electrones (ETL), para evitar la formación de barreras de potencial para electrones hacia el cátodo como de huecos hacia el ánodo.

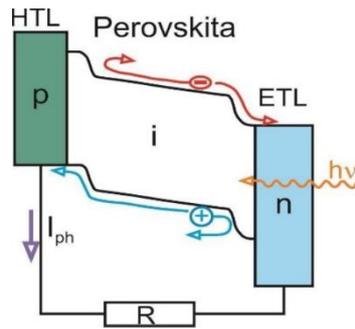


Figura 3. Diagrama de bandas de energía de una celda híbrida basada en Perovskita con estructura p-i-n.

Actualmente, no hay estudios concluyentes sobre el mecanismo de fotogeneración y de transporte eléctrico en celdas híbridas, sin embargo, una de las hipótesis con mayor soporte hasta el momento, se sustenta en una estructura similar a la de dispositivos p-i-n (semiconductor tipo p- semiconductor intrínseco – semiconductor tipo n) con resultados experimentales encontrados mediante medidas EBIC (corriente inducida por un haz de electrones), en los que se ha encontrado que hay dos regiones importantes de fotogeneración, una cerca a la interface Perovskita-HTL y otra cerca a la interface Perovskita ETL [23].

Con base en este modelo, la fotogeneración de portadores sucede principalmente en la capa activa (Perovskita) tomando en cuenta el alta constante dieléctrica de los compuestos con estructura Perovskita usados en las celdas solares, lo que genera una estimación en la baja energía de enlace excitónica (alrededor de 2 me V) [24].

lo que implica que el mecanismo de fotogeneración no está limitado por la formación de excitones estables como en el caso, de las celdas solares orgánicas, lo que es posterior a la fotogeneración de portadores libres (electrones y huecos) en la capa activa, posibilitando el transitar inicialmente hacia las interfaces Perovskita/ETL (i-n) y Perovskita/HTL (i-p) a través de procesos de difusión y posteriormente ser emitidos hacia los correspondientes electrodos que extraerán las cargas libres del dispositivo, a través de la acción del campo eléctrico formando una zona i (intrínseca) de la capa de Perovskita, además de la fotogeneración directa de portadores sin mediación excitónica considerable; otra de las razones que explica las altas eficiencias de estos

dispositivos, es la gran longitud de difusión y movilidad de portadores en los materiales híbridos tipo Perovskita con longitudes de difusión entre 1 y 2 μm y movilidades de 5 a 10 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, mismas que han sido reportadas para este tipo de materiales [23] [24].

Energía del Fotón

La energía del fotón de la longitud de onda de acuerdo a:

$$E_{ph} = \frac{hc}{\lambda} \approx \frac{1240 \text{ nm eV}}{\lambda}$$

Donde c es la velocidad de la luz y h la constante de Planck.

Los fotones de la parte visible del espectro electromagnético (380-700 nm) tienen energías del orden de $E_{ph} = 1.8 - 3.1 \text{ eV}$.

ARQUITECTURA DE LAS CELDAS BASADAS EN PEROVSKITA

En este proyecto de investigación el material de CsPbBr_3 , se usa en la fabricación de prototipos de celda solar basada en Perovskita, en comparación de la estructura de la fabricación de la celda solar típica, como se muestra en la siguiente (fig. 4).

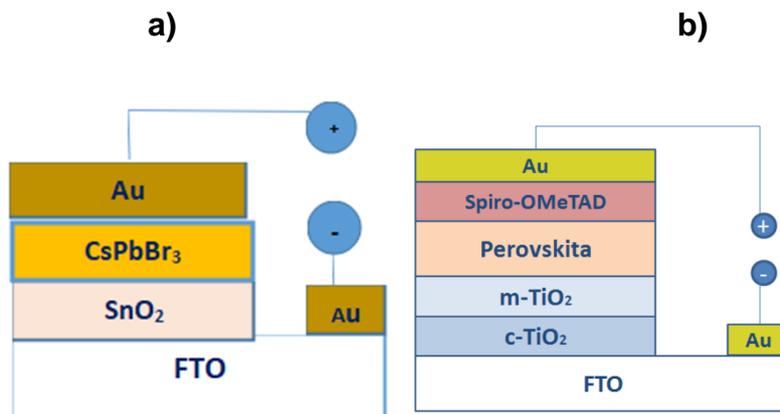


Figura 4. a) Arquitectura de una celda solar basada en CsPbBr_3 , b) Arquitectura de celda solar de Perovskita típica.

En general, a) este tipo de celdas se usa como cátodo, mediante una película delgada de SnO_2 , (FTO) y como capa ETL. La capa activa de Perovskita se

deposita sobre la capa de SnO₂ por recubrimiento de rotación (Spin-Coating) con una técnica química de sus precursores (CsBr y PbBr₂).

Sobre la capa de Perovskita (CsPbBr₃) se realiza un depósito por evaporación de contactos de oro (Au), en cambio en b), la configuración más común propuesta para las celdas solares de perovskita, se compone de 5 capas finas principales, depositando una capa adicional (HTL) (Spiro-OMeTAD. La estructura cristalina de las Perovskita (ver Fig. 2) está compuesta por el catión metálico B que generalmente es Pb²⁺ que se encuentra coordinado por 6 aniones haluros, lo que forma octaedros que, a su vez, se compone de una red tridimensional al ser unidos por los vértices; en dicha estructura las cargas son balanceadas por los cationes orgánicos (o inorgánicos) las que se sitúan entre las capas de octaedros. La Perovskita crece generalmente con estructura cúbica, sin embargo, dicha estructura puede sufrir distorsiones dependiendo de la relación de tamaños de los iones involucrados o la temperatura, adoptando también estructuras tetraédricas u Ortorrómbicas [26] [27].

Las Perovskitas híbridas más estudiadas para aplicaciones fotovoltaicas y con las que se han logrado las mayores eficiencias incluyen el ion Pb²⁺ o Sn²⁺ como catión metálico los iones CH₃NH₃⁺ (metilamonio), y HC(NH₃)₂⁺ Formamidinio como cationes orgánicos y aniones haluros (Cl⁻, Br⁻, I⁻). Por otro lado, las Perovskita inorgánicas con las que se han logrado las mayores eficiencias incluyen el ion Pb²⁺ como catión metálico, el ion Cesio (Cs) como catión y aniones haluros (Br, I) [28] [29].

En el presente proyecto de investigación se hace necesario la existencia de un alineamiento adecuado de las bandas y en sus diferentes capas, para que se produzca una extracción de carga eficiente como se muestra en la (fig. 3). una celda solar es un dispositivo optoelectrónico el cual convierte la radiación electromagnética en electricidad por el efecto fotovoltaico. El funcionamiento de una celda solar se rige por la absorción de fotones incidentes para crear pares electrón-hueco. Los pares electrón-hueco generados en la celda solar, se conforma de un fotón incidente que tiene una energía mayor que la brecha de energía o band gap. Los electrones (en el material tipo-p), y huecos (en el material tipo-n) existirán durante un tiempo igual al tiempo de vida del portador

minoritario antes de que se recombinen, si este proceso de recombinación tiene lugar, no hay flujo de corriente a través del circuito. [J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*.].

Las celdas solares son dispositivos que convierten directamente la radiación solar en electricidad por vía de efecto fotovoltaico, mediante la producción de pares electrón-hueco. Son basadas en la unión de semiconductores tipo-p y tipo-n. En la unión p-n se forma un campo eléctrico interno que separa los portadores de carga, los cuales son conducidos a los contactos metálicos de la superficie del semiconductor, donde son capaces de realizar un trabajo útil cuando la celda solar está conectada a una fuente de voltaje, una celda solar de película delgada, que se fabrica mediante el depósito de una o más capas delgadas de material fotovoltaico en un sustrato. El intervalo de espesor de esta capa es muy amplio y varía desde unos pocos nanómetros a decenas de micrómetros, sin embargo, el espesor no es lo importante que define a la película, sino la forma en que se crea con los efectos consecuentes en su microestructura y propiedades.

Las ventajas que se tienen en celdas de película delgada son: pequeños espesores requeridos debido a la alta absorción, longitud de difusión pequeña, alta velocidad de recombinación, posibilidad de utilizar materiales económicos y abundantes en la tierra, además de su variedad, la simplicidad y sofisticados métodos de depósito, se encuentran una variedad de estructuras disponibles en su topografía que van desde muy áspera a uniforme atómicamente), la posibilidad de celdas tándem, es compatible con dispositivos solar térmico, controladas por varias propiedades opto-electrónicas (brecha de energía, afinidad electrónica, función de trabajo, etc.)

Principios básicos de celdas solares fotovoltaicas

El material o dispositivo solar, tiene características fotovoltaicas cuando, al exponerse a diferentes longitudes de onda, el material se absorbe, es capaz de transformar la energía de los fotones en energía eléctrica, con la que se obtiene una corriente y un voltaje [Bube, R. H. (1998). Series on properties of semiconductor materials. Photovoltaic materials. Imperial College Press.].

La naturaleza espectral de la luz es importante para el diseño de estos dispositivos. Cuando la radiación pasa a través de la atmósfera de la tierra, esta sufre cierta atenuación, debido a los diversos procesos que se generan a su paso. Dichos procesos se conocen como dispersión de Rayleigh y dispersión de Mie, además de la absorción por selección en longitud de onda por gases y el vapor de agua. Estos procesos provocan la descomposición de la luz.

Capítulo 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la presente propuesta de proyecto, se realiza el énfasis en la síntesis de materiales usados en la fabricación de películas delgadas y dispositivos de la siguiente estructura (FTO/SnO₂/CsPbBr₃/Au), se mencionan todos los equipos, materiales y técnicas usadas para la obtención final las películas y dispositivos. La capa de FTO (SnO₂) se obtiene por baño químico y las capas de perovskita se depositan usando tres técnicas

2.1. Fabricación de dispositivo y técnica de depósito en película

2.1.1 Limpieza de sustrato

Todos los depósitos se realizaron en sustratos de FTO #7 y vidrio Corning. A continuación, se detalla la metodología usada para el lavado de sustratos.

El proceso se realiza en un vaso de precipitado de 500 ml, se agrega agua destilada y 5 ml de jabón líquido alcalino (Extra MA 01) , en el vaso con la solución se coloca en la parrilla termo-magnética y se calienta a una temperatura de 85°C, sumergiéndose los sustratos por 15 minutos, una vez terminado el tiempo, se lleva a cabo el mismo proceso 3 veces, pero sin jabón, posteriormente se sumergen en acetona por 15 minutos y se llevan a baño ultrasónico, éste proceso con los vidrios, pero con alcohol isopropílico.

Una vez realizado este proceso en los sustratos se secan con ayuda de un aerógrafo conectado a un tanque de nitrógeno, esto es para eliminar todo tipo de partículas y residuos que puedan quedar en el sustrato y no contaminarlo, por último, se llevan a 20 minutos de plasma cleaner, para terminar con las impurezas del lavado del sustrato y poder continuar con el proceso de depósito.

2.1.2 Depósito de óxido de estaño SnO₂.

Preparación de solución

Se disuelven 0.5 gr de urea en 400 ml de agua desionizada, se le agregan 10 microlitros de Ácido mercaptocético (C₂H₄O₂S), y 0.5 ml de Ácido Clorhídrico (HCl), Por último, se le agrega a la solución 0.1gr de óxido de estaño (SnO₂) y se lleva la solución final al ultrasonido por 3 minutos, para descartar residuos de los reactivos (solución completamente transparente) antes de continuar con el depósito como se muestra en la (fig. 5).

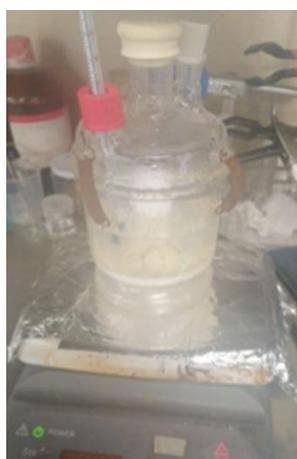


Figura 5: Proceso de depósito de baño químico de SnO₂.

Depósito de película

La solución se lleva en la parrilla termo-magnética, dejándose en agitación a 140 rpm por 30 minutos en lo que se estabiliza la temperatura de la solución a 80 °C, para posteriormente ser sumergidos los sustratos preparados en la solución ya estabilizada, hecho lo anterior, se deja la solución por 4 horas en agitación (140 rpm/80°C) para que se lleve a cabo el depósito de la película de óxido de estaño. Por último, se secan con nitrógeno y se llevan a un horno a (250°C/ 1h).

2.1.3 Depósito de película CsPbBr₃ por método químico (spin-coating).

Preparación y depósito de varios pasos de solución de CsPbBr₃.

Se pesa la cantidad de PbBr₂ a 1.0 M y se disuelve en N, N-dimetilformamida DMF, se mantiene a 75°C hasta el momento del depósito, se disuelve la cantidad de CsBr a 0.07 M en metanol, manteniéndose a 1050 rpm por un tiempo estimado para disolver el material, a continuación, se depositan de la forma siguiente en varios pasos: se mantienen los sustratos previamente preparados a 75°C grados antes del depósito del vidrio FTO #7 de 2x2 cm. La solución de PbBr₂ se deposita en ciertas cantidades sobre el sustrato a 30s / 2000 rpm en el programa del Spin-coating, se deposita una cierta cantidad de clorobenceno antes de que termine el tiempo del depósito. Se lleva el sustrato a 90°C/ 1h, posteriormente sobre la película de PbBr₂ se deposita una cierta cantidad de CsBr a 30 s/2000 rpm, este paso se repite 5 veces para obtener un espesor de aproximadamente 500 nm en la película de CsPbBr₃, teniendo un recocido de 250°C/5 min a aire libre entre capa y capa. Por último, se depositó una cantidad de Isopropanol IPA a 30 s/2000 rpm depositando a los 20s, llevándose al recocido de 250°C/5 min (fig. 6), equipo utilizado para la preparación de película o dispositivo.



Figura 6: Equipo utilizado para llevar a cabo el depósito de la película delgada de CsPbBr₃ por el método químico y una foto de película obtenido.

2.1.4 Preparación de cristales de CsPbBr₃ para depósito por sublimación y evaporación.

En cierta cantidad de dimetilsulfóxido DMSO se disuelven 3.303 gr de PbBr₂ en un vial, se llevó a ultrasonido por 10 minutos, en seguida se lleva a agitación a 30 min, después se pesan 1.2779 gr de CsBr agregándosele a la solución previamente preparada, se sigue en agitación por 1h, esta solución resultante se filtra con jeringa y filtro en otro vial y se vuelve a dejar en agitación por 20 min, con ayuda de una pipeta de plástico se le agrega methoxyethanol por goteo a la solución aproximadamente 5 ml, hasta conseguir un color amarillo de la solución, la solución final se vuelve a filtrar colocándose en un frasco de 25 ml, tapándose con un papel filtro sellado con cinta, por último en un vaso de 50 ml, se agrega 15 ml de methoxyethanol y 15 ml de DMSO, se coloca solución dentro del frasco de 25 ml, se sella el frasco de 50 ml y se lleva al horno (mufla), a 35 °C/72 h como se muestra en la (fig. 7). Por último, se lleva el proceso de lavado de cristales, se sacan los cristales y quitándoseles el solvente y se lavan con DMF, para ser secados sobre un papel filtro. Para después guardar en caja de vacío.



Figura 7: Cristales de CsPbBr₃ crecidos a temperatura de 35°C/72h, aproximadamente 1gr.

2.1.5 Depósito de película CsPbBr₃ por sublimación.

Los sustratos previamente preparados en vidrio FTO #7 de 3x3 cm, para hacer 7 minutos de limpieza con plasma cleaner para el depósito, a continuación, se pesan 15 mg de los cristales previamente preparados y se colocan en el equipo de depósito tomando en cuenta los parámetros de presión de depósito 0.665mbar con una temperatura de sustrato 250 °C y 400 °C con una temperatura de fuente, en un tiempo de depósito de 7 min para obtener un espesor aproximadamente 500 nm en la película de CsPbBr₃, para ser viable la película con los cristales de CsPbBr₃ como se muestra en la (fig. 8).

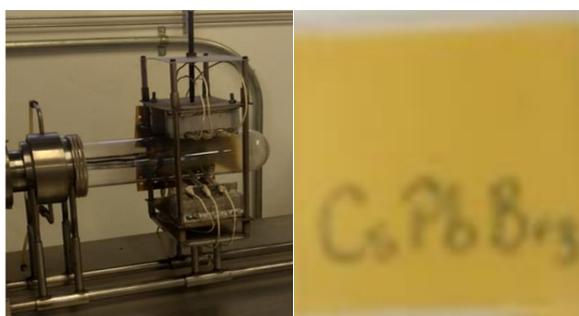


Figura 8: película depositada por proceso de sublimación con cristales de CsPbBr₃, con aproximadamente 500 nm.

2.1.3.3 Depósito de película CsPbBr₃ por evaporación.

Los sustratos previamente preparados en vidrio Corning de 3x5cm, deberán estar bajo 7 minutos de limpieza con plasma cleaner para el depósito, se pulverizan 500 mg de cristales de CsPbBr₃ para se obtenga polvo y se colocan los 500 mg para ser colocado en el crisol del equipo de evaporación para obtener un espesor aproximadamente 500 nm en la película de CsPbBr₃. (fig. 9).



Figura 9: película depositada por evaporación de polvo de cristales de CsPbBr₃ con aproximadamente 500 nm.

2.1.4. Tratamiento de películas

El tratamiento térmico fue el mismo para todas las películas y dispositivo.

Se estabiliza el horno tubular horizontal a la temperatura de (300°C), para después introducir las muestras a la altura de la mitad del horno tubular horizontal, se cierra totalmente el horno y se le introduce nitrógeno, aproximadamente 10 burbujas por segundo por 1 min, para hacer una pequeña purga y extraer los contaminantes, cuando termina el minuto se disminuye el suministro de nitrógeno a 1 burbuja por segundo, para empezar a contar el tiempo del tratamiento térmico (300°C/1h). Al finalizar el tiempo se cierra el flujo de nitrógeno y las muestras se extraen en la orilla del tubo del horno por unos minutos (fig. 10), por último, terminado este proceso se guardan en caja de vacío u/o para proseguir con el proceso de caracterización de la película.



Figura 10: Horno tubular horizontal, se utilizó para hacer tratamiento térmico de las películas depositadas de CsPbBr₃ de las tres técnicas.

2.1.5. Caracterización de películas.

Después de depositar las películas delgadas de CsPbBr₃, y ser evaluadas mediante la técnica de perfilometría para confirmar un espesor de aproximadamente 500 nm en la película de CsPbBr₃, en las tres técnicas (Spin-Coating, sublimación y evaporación). Posteriormente se caracterizaron a través de diferentes técnicas experimentales, con el fin de evaluar el efecto de parámetros de deposición sobre sus propiedades estructurales, morfológicas y ópticas. En la tabla 2.1.5 se presentan las técnicas usadas para la caracterización de las películas delgadas de CsPbBr₃ y las propiedades que se estudiaron.

Tabla 1. Métodos de caracterización usados para estudiar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas delgadas CsPbBr₃.

Método de caracterización	Propiedades estudiadas	Parámetros determinados
Espectrofotometría UV-VIS (Transmitancia, absorbancia y reflectancia)	Ópticas estructurales	Coefficiente de absorción, Brecha de energía (band Gap).
Difracción de rayos x (DRX)	Estructurales	Estructura cristalina. Micro deformación, tamaño cristalino, identificación de faces.
Fotoluminiscencia (PL)	Fotoluminiscentes	Determinación del band Gap, información cualitativa de desorden cristalino.
Microscopia electrónica de barrido y composición (SEM) y (EDS)	Morfológicas y Composición	Tamaño de grano y morfología del material, porcentaje de concentración atómico.
Fotorespuesta y Resistividad	Eléctricas	Parámetros de desempeño de la celda solar y película.
Curva JV	Eléctricas	Parámetros de desempeño de la celda solar

Tabla 1. Tabla de caracterización de películas por las tres técnicas estudiadas en este trabajo de investigación.

2.1.6. Elaboración de dispositivo con películas depositada por spin Coating de CsPbBr₃.

El desarrollo de dispositivo de la estructura (FTO/SnO₂/CsPbBr₃/Au), se realiza solo para probar el concepto y ver fotorespuesta de la película CsPbBr₃. Se agotando los procedimientos establecidos del punto 2.1.1 del presente proyecto, desde cómo se lavan los sustratos para ser utilizados y obtener un dispositivo, con sus respectivos resultados en la investigación, posteriormente se sigue con el proceso señalado en el punto 2.1.2 que es el depósito de la capa de óxido de estaño de aproximadamente 60 nm, que tiene como función de capa ETL en un dispositivo, para posteriormente continuar con la capa de perovskita de tipo CsPbBr₃.

Tal y como se explica en el paso 2.1.3 donde se establece el procedimiento de llevarse a cabo y obtener un buen resultado en el proceso que hoy nos ocupa, para realizar dispositivos solares de perovskita CsPbBr₃.

El tratamiento térmico que se explica en el paso 2.1.4 establece el proceso de cómo concluir con el depósito de la última capa del dispositivo que tiene como objetivo la realización del contacto de oro (Au) de aproximadamente 39 nm, que se deposita con un equipo de evaporación dual de alto vacío, donde son considerados los parámetros, para poder finalizar el proceso de la última película o capa del depósito en su estructura final, (FTO/ETL/Perovskita/Au) y así contar con resultados óptimos en cada una de sus caracterizaciones del dispositivo.

La luz del simulador solar estimula la estructura (FTO/ETL/Perovskita/Au), a través del FTO, para allegarse a la capa activa de perovskita, que es la encargada de absorber la luz incidente. Los fotones son absorbidos por la capa activa de perovskita, generando un par electrón-hueco en el material. Estos electrones generados son inyectados en la capa de óxido de estaño (SnO₂) creando un circuito externo hasta llegar al contacto de oro.

Por otro lado, de forma simultánea, los huecos se dirigen hacia la conducción eléctrica hasta llegar a los contactos de oro (Au) donde son obtenidos por método de evaporación térmica en alto vacío, para ser depositados en varios contactos de oro (Ac 99.9999%, Kurt J. Lesker). Con el empleo de contactos selectivos se generará una corriente eléctrica que favorecerá una separación eficiente de las cargas y con ello reducir al mínimo los procesos de recombinación y reacción entre los electrones y huecos fotogenerados. Como se muestra en la (fig. 11).

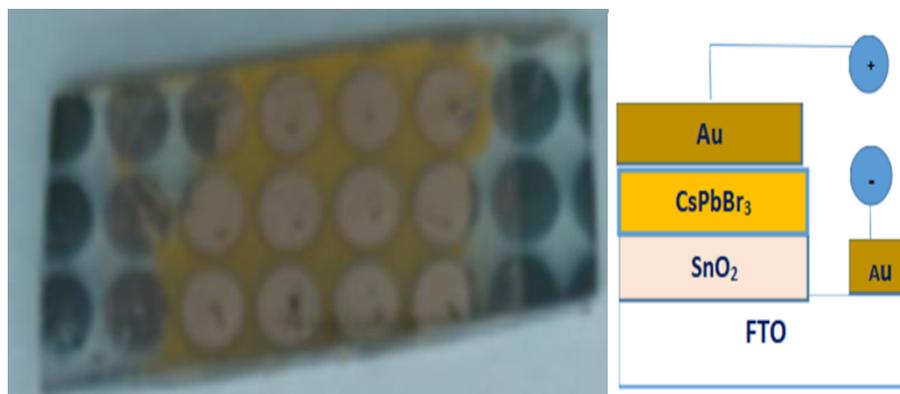


Figura 11: dispositivo finalizado con la estructura (FTO/SnO₂/CsPbBr₃/Au).

2.1.7. Caracterización del dispositivo

Se caracterizan a través de diferentes técnicas experimentales con el fin de evaluar el efecto de parámetros de deposición sobre sus propiedades morfológicas y Eléctricas. En la tabla 2. se presentan las técnicas usadas para la caracterización de las propiedades del dispositivo (FTO/SnO₂/CsPbBr₃/Au) que se estudió.

2.1.8. Técnicas de Caracterización para película y dispositivo.

2.1.8.1 Espectrofotometría UV-Vis

La espectrofotometría es una técnica, que permite medir la radiación electromagnética absorbida o transmitida a través de una muestra conforme a la longitud de onda a la que se expone; en este caso, se midió para longitudes de onda del infrarrojo visible y ultravioleta cercano.[32] La absorbancia es un indicador de la estructura de bandas de material constituido por fotones con energía inferior al band gap que no son absorbidos, debido a la falta de absorción lo que produce una incapacidad de excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Pero a partir de una longitud de onda determinada, los fotones son suficientemente energéticos, capaces de promover electrones a la banda de conducción, por lo que se observa un pico repentino en la absorbancia. La energía de los fotones de esa longitud de onda corresponde al band gap del material.

El equipo utilizado para estas caracterizaciones es un SHIMADZU UV-3101 Pc, que utiliza un UVPC personal Spectroscopy Software versión 3.9. Para este proyecto se realizaron solo transmitancia y reflectancia (fig. 12).



Figura 12: Equipo de espectroscopía UV-Vis.

Una vez graficados y analizados los resultados, se realizan cálculos de transmitancia para determinar la brecha de energía de cada película de las tres técnicas, por lo cual, se realiza la ecuación de múltiples reflexiones calculando el coeficiente de absorción y así obtener resultados en el cálculo de band-gap [32].

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \left[\frac{(1-R^2) + \sqrt{4R^2T^2}}{2T} \right] \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde:

d= espesor de película

R= Reflectancia

T= Transmitancia

α = Coeficiente de absorción

Una vez obtenido el coeficiente de absorción se calcula la brecha de energía con la ecuación siguiente:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde:

α = Coeficiente de absorción

A= Constante de los materiales.

h= Constante de Plank

v=frecuencia

Eg= Brecha de energía

n= Probabilidad de la transición

Los datos y ecuaciones obtenidos, se integran en el mismo programa Origin, para ser analizados, para contar con resultados y ser graficado la variación de $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}}$ como una función de la energía del fotón (hv) y al hacer una extrapolación de $\alpha = 0$ podemos estimar el valor de la brecha de energía.

2.1.8.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El equipo usado para la obtención de resultados en microscopía electrónica de barrido es el: SEM HITACHI S-5500, el cual se encuentra en las instalaciones de IER-UNAM que es operado en colaboración por un técnico, a quien se le entregan las muestras con un área de medida de (0.5 x 0.5 cm). Analizado la medida de energía dispersiva, permite conocer la composición química de la muestra. Esta técnica se realiza a través de un haz electrónico, que estimula la excitación en los electrones atómicos para llegar a estados energéticos superiores, una vez usada esta técnica los electrones se vuelve a su estado de energía inicial. La resolución del equipo utilizado es (0.4 nm a 30 kV/ 1.6 nm a 1KV) (fig.13).



Figura 13: Equipo de SEM HITACHI S- 5500.

2.1.8.3 Espectro de dispersión de energía (EDS)

Esta caracterización se realiza con un equipo HITACHI SUI 510 (fig. 14), el cual es un microscopio electrónico de barrido de menor resolución. Para actualizar este equipo hay que hacer varios análisis a una misma muestra en diferentes áreas para ver si existen las mismas cantidades de los elementos químicos del material o composición que estas estudiando.



Figura 14: Equipo de SEM-EDS HITACHI SUI 510.

2.1.8.4 Difracción de rayos X. (XRD)

La difracción de rayos X (fig. 15), sirve para conocer el tipo de material o compuesto, así como el espacio entre los planos y el tamaño de cristal, esta técnica utiliza un haz monocromático de rayos x, que atraviesa un cristal con un ángulo de interacción. Cuando el haz de luz entra en contacto con el cristal este se dispersa en varias direcciones, debido a la simetría y agrupación de los átomos, provocando su difracción de lugar en un patrón de intensidades que pueden interpretarse conforme a la ubicación de los átomos de los cristales del material, procedimiento que forman parte de la Ley de Bragg. La cual permite predecir los ángulos en los que los rayos x son difractados por una estructura cristalina, ya que W.H. y W.L. Bragg, fueron quienes descubrieron la geometría del proceso, que es análoga a la difracción de la luz por un espejo plano.

El espectro de difracción de rayos X, obtenido es característico de un material y su análisis que permite tener información de la estructura cristalina y constantes de red, así como también permite identificar fases de compuestos desconocidos.

El equipo que se utilizó para esta caracterización fue un RIGAKU DMAX-2200, el cual se encuentra en las instalaciones de (IER-UNAM). Al solicitar la medición de muestras se tiene que especificar los datos siguientes:

- Punto de incidencia (grados):
- Rango: 10 a 70 grados

Materiales con estructura cristalina que presentan bajas en desviaciones de sus constantes de red y baja densidad de defectos estructurales, mismos presentan picos de difracción bien definidos, lo cual, permite calcular el tamaño del cristal a partir del ancho de pico a media altura (FWHM), para determinar las dimensiones de un cristal, donde se pueda calcular a partir de la siguiente ecuación de Scherrer [27].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Ec. 2.3

En donde β es la anchura de un pico seleccionado (se usa frecuentemente el de mayor intensidad) y se calcula mediante la fórmula $\beta^2 = B^2 - b^2$, donde B es la anchura experimental (FWHM) del pico y b es una corrección debida al equipo; K es un factor de forma del cristal (0.7 a 1.7, normalmente 0.9); λ es la correspondiente longitud de onda y θ es el ángulo de Bragg del pico considerado. El valor de b está relacionado con la anchura mínima de pico que da cada difractómetro y se obtiene empleando un monocristal, normalmente de alúmina, colocado en el lugar de la muestra y registrando el difractograma.

En la siguiente tabla 3. Se describe los picos representativos en el compuesto del material de CsPbBr₃ es sus diferentes fases.

Diferentes faces	2θ (theta)	d(Å)	(h k l)	Referencia
Cesim Bromide CsBr	29.365	4.0390	1 1 0	PDF#05-0588
	60.013	1.5190	2 2 0	
Cesim Cs	54.828	1.6730	2 2 2	PDF#18-0326
Cesim Lead Bromide CsPb2Br5	27.769	3.2100	1 1 4	PDF#25-0211
	30.346	2.9930	2 2 1	
	59.555	1.5510	4 3 4	
Cessiterite SnO2	33.893	2.6427	1 0 1	PDF#41-1445
	54.757	1.6750	2 2 0	
Lead Bromide PbBr2	27.641	3.9240		PDF#46-0992
Cesium Lead Bromide CsPbbr ₃	15.211	5.8200	1 0 0	PDF#18-0364
	21.498	4.1300	1 1 0	
	26.346	3.3800	1 1 1	
	30.698	2.9100	2 0 0	
	34.195	2.6200	2 1 0	
	37.603	2.3900	2 1 1	
	43.692	2.0700	2 0 2	
49.382	1.8440	3 0 1		

Tabla 2. Las tarjetas que se usaron como referencia son del programa JADE con el cual se trabajan los difractogramas del equipo XRD en el (IER-UNAM).

Con la información obtenida en los análisis de difracción de rayos x (XRD) se obtuvieron los parámetros de red de acuerdo a los índices de Miller y utilizado la siguiente fórmula para estructuras tetragonales, ($a = b, \neq c$).

$$\frac{1}{a^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Ec. 2.4

Donde:

A,b,c= Parámetros de Red.

d= distancia interplanar.

h,k,l= índices de miller.



Figura 15: Equipo de XRD RIGAKU DMAX-2200.

2.1.8.5 Fotoluminiscencia (PL)

La espectroscopía de fotoluminiscencia, es un método de no contacto y no destructivo que permite sondear la estructura electrónica de los materiales y determinar la presencia de ciertas impurezas. Es particularmente adecuado para la detección de impurezas de nivel bajo, pero puede aplicarse a ciertas impurezas de nivel profundo, siempre que su recombinación sea radiactiva.

La fotoluminiscencia corresponde al resultante de las transiciones de los estados de energía en el material excitado por la radiación electromagnética, es decir, cuando un material se irradia con luz con una energía significativa, los fotones se absorben y los electrones se excitan a niveles de energía más altos (estados excitados). Finalmente, los electrones vuelven a los estados de energía más bajos (estados de equilibrio), el exceso de energía se libera por radiación como fotoluminiscencia (Fig 16) o por fonones, por lo que la muestra se excita con la fuente óptica, aplicándole generalmente el láser con la energía, esto se usa como fuente de excitación, ya que tiene suficiente energía, pero en el presente proyecto de investigación se usó un sistema de láser, conectado a un monocromador. La energía de la luz emitida (emisión de PL), se relaciona con la diferencia de energía entre los niveles de energía de un material.

La PL es útil para determinar el intervalo de banda de los materiales, ya que las transiciones entre estados en la banda de conducción y la banda de valencia, donde se observan comúnmente.

También se pueden determinar otras propiedades ópticas de los materiales. La emisión de PL puede implicar las transiciones entre los niveles de defectos o impurezas en los materiales. La cantidad o el grado de defectos / impurezas presentes en los materiales se puede estimar por la intensidad de la emisión de PL que implica transiciones de nivel de defectos *T. H. Gfroerer, Photoluminescence in Analysis of Surfaces and interfaces in encyclopedia of Analytical Chemistry* R.A. Meyers (Ed.) pp. 9209–9231, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.].

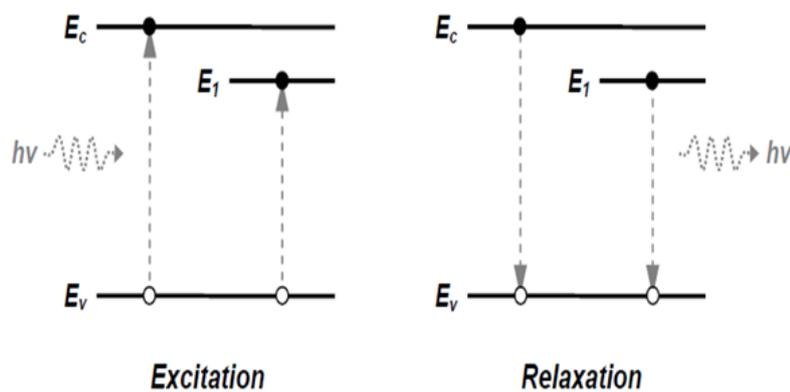


Figura 16: Diagrama del proceso de la fotoluminiscencia (PL)

2.1.8.6 Fotorespuesta o fotoconductividad.

La fotoconductividad o Fotorespuesta, es el incremento de conductividad de un material semiconductor debido a la absorción de luz, ya que esto crea transportadores de cargas adicionales como consecuencia de transiciones eléctricas inducidas por fotones. La conductividad de los materiales semiconductores, depende del número de electrones de la banda de conducción y también del número de huecos de la banda de valencia. (Callister, 1996) (Skoog, et al, 2008).

Las mediciones de fotorepuesta, se realizaron en las instalaciones del (IER-UNAM), en un cuarto oscuro utilizando una fuente de luz ultravioleta de 14.16 W/m^2 que se calibra en el simulador a 1 sol a 4.35 mA , se utilizó un soporte el cual se encontraba a 18 cm de alto con una separación de 3 cm .

Para realizar las mediciones de las películas delgadas y dispositivo de CsPbBr_3 , son depositados los contactos de oro (Au) de aproximadamente 39 nm aproximadamente y con un área de 0.0314 cm , los parámetros tomados para realizar las mediciones son los siguientes:

- Voltaje aplicado: 0.01 V en método de spin-coating y 0.5 V en sublimación y evaporación.
- Tiempo en obscuridad: 10 s .
- Tiempo en iluminación: 10 s .
- Tiempo total: 30 s .
- Intervalos de medición: 1 s .

Los parámetros de tiempo se variaron para observar cómo se comportaban las películas y el dispositivo con la luz, al final se fijó en los parámetros arriba mencionados, ya que se realizaron todas las mediciones. Se calculan los parámetros como conductividad, Fotosensibilidad, resistencia y su resistividad de cada película y dispositivo (fig. 17).

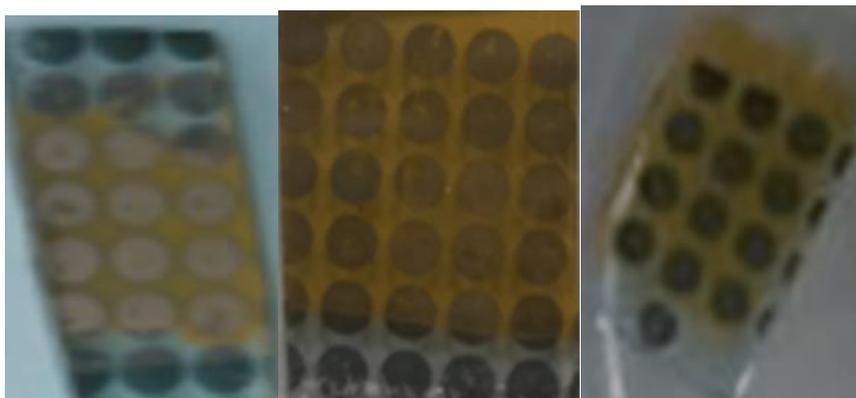


Figura 17: películas delgadas de CsPbBr_3 para hacer caracterización de fotorepuesta y sus cálculos.

2.1.8.7 Curvas J-V (Curva de corriente-Voltaje).

Los valores de voltaje (potencial) y corriente en un dispositivo fotovoltaico en funcionamiento, se obtiene a partir de la curva I-V. Esta se registra bajo iluminación mediante el empleo de un simulador solar Oriel 94043A (fig. 18), el cual cuenta con un software basado en Labview, que registra los parámetros en una PC), a través de un filtro acoplado que asegura una distribución espectral de la radiación incidente de AM1.5G y temperatura de celda de 25 °C. La intensidad de luz es de 100 mW/cm² (1 sol). Estas condiciones están estandarizadas según la norma EN61215.

Para realizar las mediciones se usa una máscara de metal con un área activa de 0.16 cm². Las curvas J-V, se obtiene aplicando un barrido de potencial y registrando la fotocorriente obtenida por parte del dispositivo bajo iluminación.

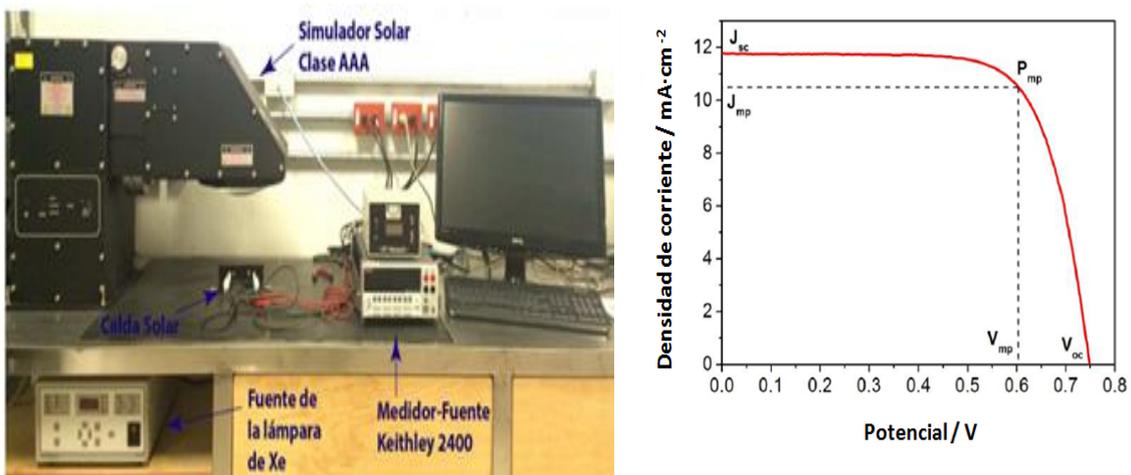


Figura 18. Componentes del simulador solar y Curva J-V general y parámetros característicos

Como se ha comentado, a partir de la curva J-V se obtienen los parámetros fotovoltaicos característicos del dispositivo:

- Voltaje a circuito abierto (V_{oc}): Se define como el máximo valor de voltaje que se registra cuando el dispositivo se encuentra en condiciones de circuito abierto ($R = \infty$, $I = 0$). Este valor está condicionado por el grado de iluminación y los procesos de recombinación.

- Densidad de corriente a cortocircuito (J_{sc}): Determinada por el máximo valor de corriente que difunde por el dispositivo en condiciones de circuito cerrado ($V = 0$). Este valor está condicionado por la absorbancia de la Perovskita, la inyección electrónica en el ESL a través de la interfase con la Perovskita ($CsPbBr_3$), y la capacidad de los electrones y de los huecos para alcanzar el contacto antes de recombinar.
- Potencia máxima de salida del dispositivo por unidad de área ($P_{mp}/\text{área}$): Definido como el producto del valor de voltaje en el punto de máxima potencia (V_{mp}) y la corriente en el punto de máxima potencia (J_{mp}) [28].

$$\frac{P_{mp}}{\text{área}} = J_{mp} \cdot V_{mp}$$

Ec. 25

A partir de estos parámetros se obtiene la eficiencia de conversión del dispositivo (Power Conversion Efficiency (PCE) - η):

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{sun}}$$

Ec. 26

Donde (FF) es el factor de forma de la celda y P_{sun} , que es la potencia de luz incidente. A su vez, el factor de llenado viene dado por la siguiente relación:

$$FF = \frac{J_{mp} \cdot V_{mp}}{J_{sc} \cdot V_{oc}}$$

Ec.27

El factor de forma revela información sobre la forma de la curva característica del dispositivo solar y su proximidad a su forma idealizada, definida como un rectángulo con vértices, (0,0), (0, J_{sc}), (V_{oc} , 0) y (J_{sc} , V_{oc}).

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La investigación aborda los resultados de las diversas caracterizaciones realizadas en las películas y dispositivo de CsPbBr_3 , dentro de las caracterizaciones realizadas se encuentran las físico-químicas, usando técnicas de difracción de rayos (XRD) y espectro de dispersión de energía (SEM-EDS) con las cuales se observa la morfología, composición y estructura del material.

También se realizaron caracterizaciones ópticas y eléctricas, usando técnicas de espectroscopía de UV-Vis, fotorespuesta y curva J-V, para conocer la transmitancia y reflectancia, así como su respuesta aplicada al dispositivo mediante la técnica usada, con el objeto de determinar la brecha de energía del material y corroborar su viabilidad a los estímulos de la luz en las celdas solares analizadas.

La información obtenida sirve para conocer la existencia de algún cambio en el material al momento de ser sometidas a temperaturas y determinar sus variaciones para ser modificadas para obtener una mejor viabilidad en las películas y ser aplicadas en las celdas solares con mayor capacidad y estabilidad de respuesta a los estímulos de luz.

3.1. Caracterización físico-química para Propiedades estructurales

3.1.1 Difracción de rayos x (XRD)

La caracterización de las tres técnicas de depósito con y sin tratamiento de la película de CsPbBr_3 .

Dentro del análisis de (XRD) para las películas se obtuvieron las orientaciones del plano cristalográfico del material (CsPbBr_3), de acuerdo a una base de datos, donde los picos difractados corresponden a la estructura cristalográfica ortorrómbica a temperatura ambiente, después de ser sometidas a ciertas temperaturas se modifican a estructuras cubica y tetragonal [32] [33]. Para realizar un análisis de comparación entre las tres técnicas de depósito de la película de CsPbBr_3 , se emplea el método químico spin-coating, para diferenciar

los resultados de las técnicas denominadas evaporación y sublimación, como a continuación se muestra (fig. 19).

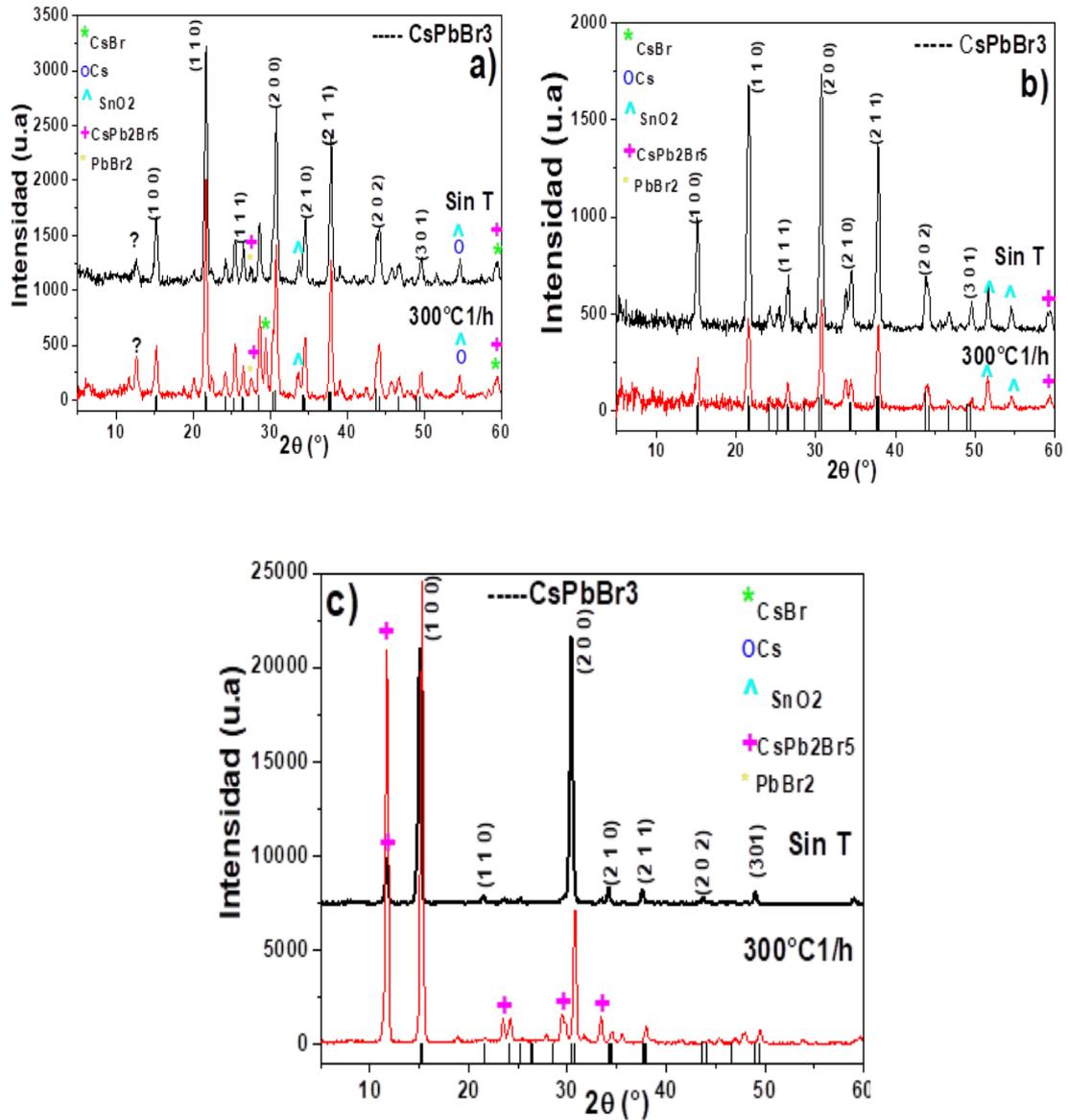


Figura 19. Patrones de difracción de rayos x de la película de CsPbBr₃, depositada en por las tres técnicas a) por técnica de Spin-Coating, b) Técnica de sublimación c) técnica de evaporación en comparación.

Las gráficas anotadas arriba, demuestran que los picos son difractados en la misma orientación conforme a las tres técnicas con y sin tratamiento de temperatura, donde se muestran los patrones de difracción de las películas depositadas en sustrato de (FTO y Corning), se observa que el rango utilizado del espectro de difracción fue de 10 a 70 grados con variaciones en el ángulo de 2θ . Se puede observar en todas las direcciones que presentan varios planos preferenciales (índice de miller), (1 0 0), (1 1 0), (1 1 1), (2 0 0) (2 1 0), (2 1 1), (2 0 2) y (3 0 1). Todas las muestras con y sin tratamiento térmico, tienen una orientación preferencial en la dirección (1 0 0) [32] [33]. Con ello, se verifica que la fase del material de la estructura se encuentra presente en la tarjeta (PDF#18-0364).

Los parámetros de red, se calculan con la fórmula para estructuras tetragonales mencionada en el capítulo anterior (Ec.2.5), donde se plasman los resultados mencionados, es decir, los parámetros de red obtenidos son similares a los presentes en la tarjeta (PDF#18-0364) utilizada por el equipo de difracción de Rayos x utilizado (RIGAKU DMAX-2200) para determinar las estructuras cristalinas, por lo cual se puede afirmar que la estructura es ortorrómbica a temperatura ambiente, tetragonal y cubica sometida a temperatura en la fase del material CsPbBr₃.

3.2. Propiedades morfológicas y composición (SEM)

Películas delgadas de CsPbBr₃ depositadas por (Spin-Coating, sublimación y evaporación con y sin tratamiento), fueron evaluadas a través de medidas de microscopía electrónica (SEM), para examinar y analizar la influencia de los tratamientos sobre la morfología y tamaño de grano. En la (fig. 20) se comparan imágenes típicas de películas delgadas de CsPbBr₃,

Las películas antes de hornear son analizadas para conocer su resultado como se muestra en (fig. 20), posteriormente son sometidas a recocido a temperatura de 300 °C durante 1 hora en ambiente de nitrógeno, como se muestra en la (fig. 21), misma que se describe en la curva de variación del tamaño de grano en función al análisis comparativo de las tres técnicas y su variación de temperatura.

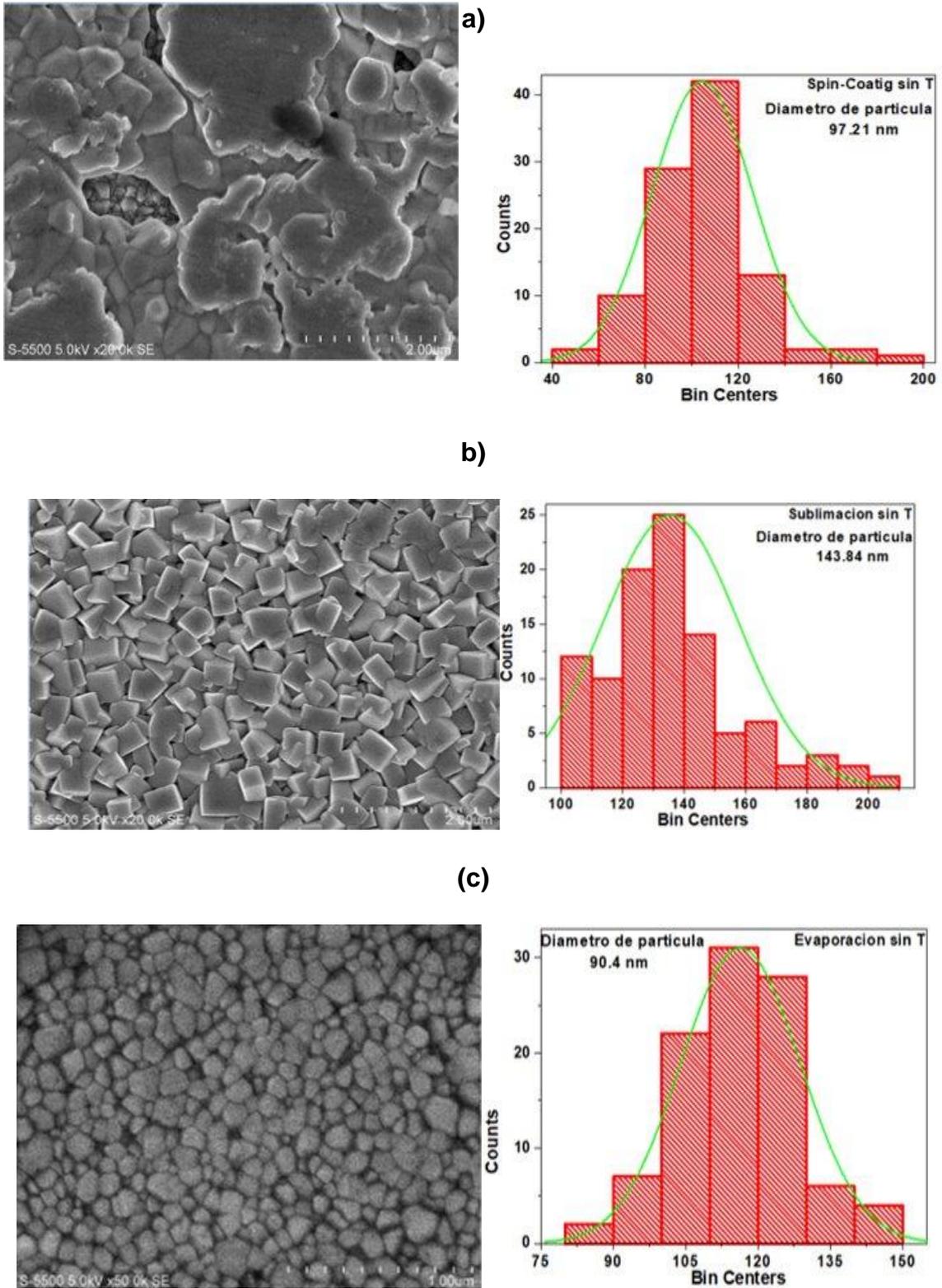
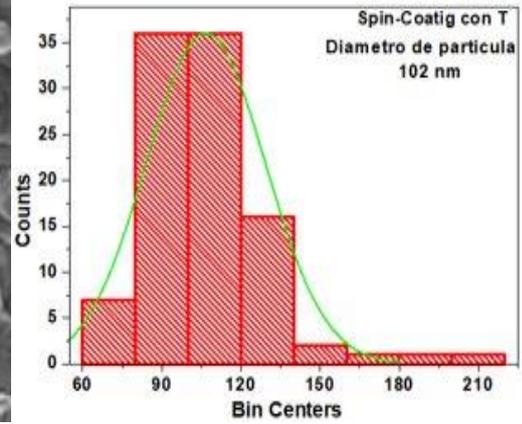
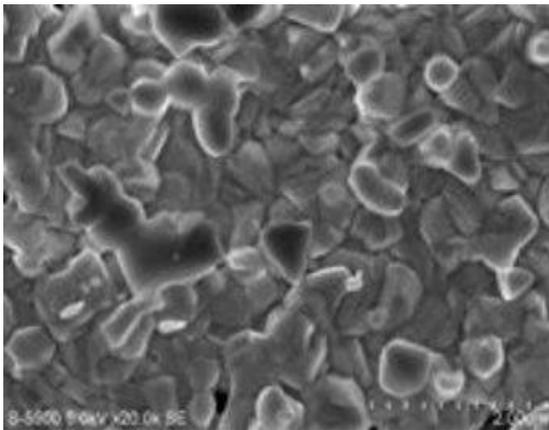
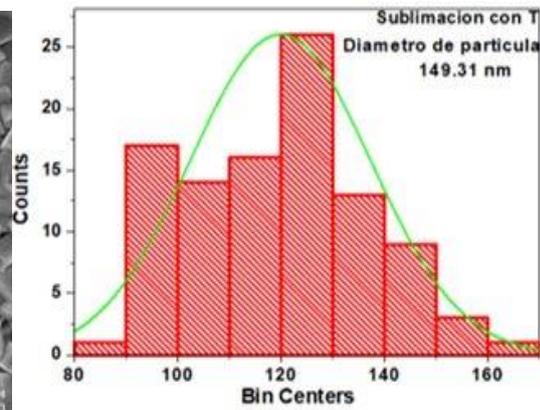
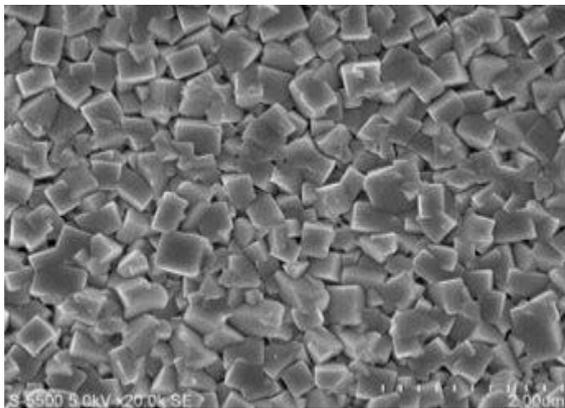


Figura 20. La morfología de películas delgadas de CsPbBr_3 depositadas antes de hornear a) técnica Spin Coating, b) técnica sublimación y c) técnica evaporación con histogramas de la variación del tamaño de grano.

a)



b)



c)

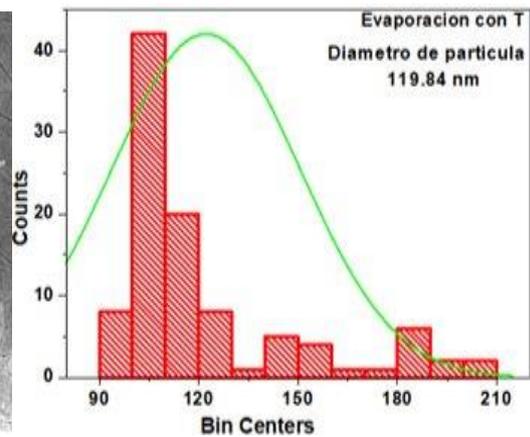
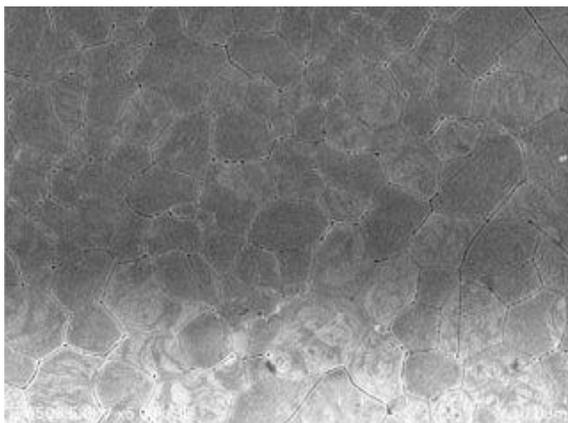


Figura 21. La morfología de películas de CsPbBr_3 depositadas a) Spin-Coating b) sublimación y c) evaporación con Histogramas de la variación del tamaño de grano sometidas posteriormente a condiciones óptimas de tratamiento térmico ($300^\circ\text{C}/1\text{ h}$).

Las imágenes (SEM) de la (fig. 20), muestra que la película de CsPbBr₃, depositada por el método químico se observa que antes de ser hornear la película se puede distinguir varias capas y no se aprecia un depósito compacto o uniforme, sin embargo, en las otras dos técnicas (evaporación y sublimación) se observa una película más uniforme y compacta, pero aun con huecos en película. ya que se realiza en tratamiento bajo temperatura de (300°C/1h) se obtiene el siguiente resultado (fig. 21), muestra que las películas de CsPbBr₃, presentan en general, una morfología y cristalinidad constituida por granos (esféricos, cúbicos y aglomerados) compactos libre de poros que dan lugar a un excelente grado de recubrimiento del sustrato, lo que favorece, el transporte de portadores en el dispositivo, además evita la formación de cortos circuitos, mejorando la eficiencia del dispositivo y de la película en la aplicación de celdas solares de Perovskita CsPbBr₃, se observa que el tamaño de grano aumenta significativamente con el tratamiento térmico, mismas que son similares en las tres técnicas.

La técnica de Spin-Coating (97.21 nm sin temperatura y 102 nm con temperatura), sublimación (143.48 nm sin temperatura y 149.31 nm con temperatura) y evaporación (90.4 nm sin temperatura y 119.84 nm con temperatura), el tamaño de grano mayores es 1 y 2 μm tal como se puede observar en las (fig. 20 y 21), dando lugar a la formación de poros generados en las tres técnicas del material CsPbBr₃, lo que propicia la reducción del grado de cubrimiento del sustrato y formación de pin holes en la película.

Se muestra en las Imágenes SEM e histogramas, la variación del tamaño de grano de películas delgadas de CsPbBr₃, que fueron sometidas a condiciones óptimas de temperatura, donde la medición de los valores promedio del tamaño de grano se realizó con ayuda del programa (Imagen-j).

3.2.1 Espectro de dispersión de energía (EDS)

Los resultados de la composición del material de la técnica de Espectro de Dispersión de Energía (EDS), que se muestra en la tabla siguiente, se aprecia el porcentaje de cada material de peso atómico y su forma gradual, respecto a su composición.

Para corroborar los porcentajes (%), se realizó un análisis en diferentes puntos de la película, aplicando las tres técnicas de depósito (Spin-Coating, sublimación y evaporación con y sin tratamiento térmico) (tabla. 3).

	Peso %			Atómico%		
	Pb	Br	Cs	Pb	Br	Cs
Spin-coating	25.87	25.78	17.34	14.91	38.53	15.58
(a) Sin T						
(b) Con T	26.68	26.56	17.87	15.38	39.70	16.06
Sublimación	13.49	13.01	12.14	7.78	19.47	10.92
(a) Sin T						
(b) Con T	12.17	11.48	11.22	7.03	17.19	10.10
Evaporación	38.72	38.98	22.31	22.18	57.90	19.92
(a) Sin T						
(b) Con T	38.57	39.40	22.03	22.03	58.35	19.62

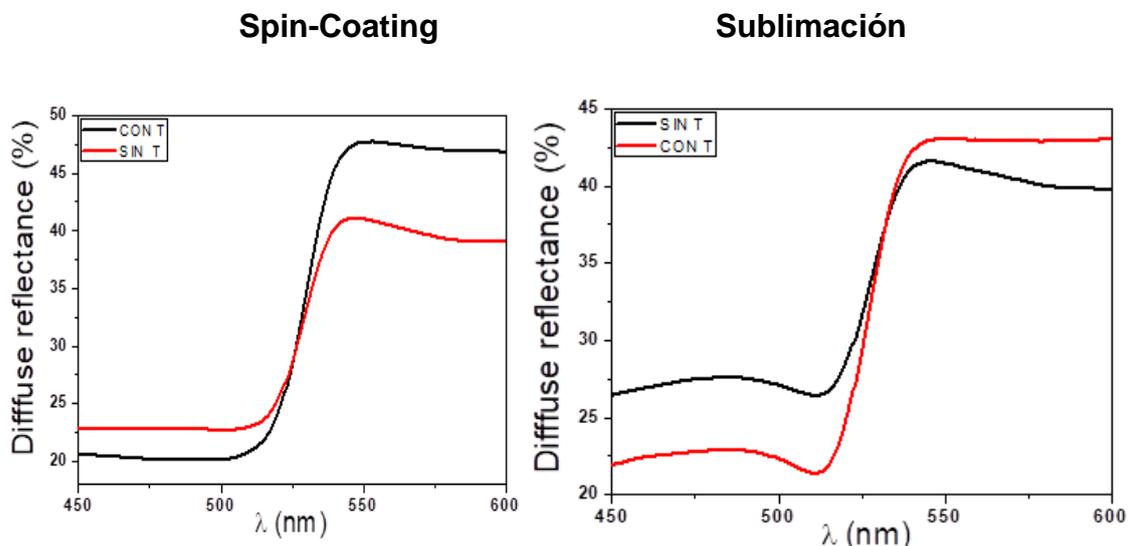
Tabla 3. En (a) sin temperatura y (b) con temperatura, se muestran porcentajes de concentración atómico de resultado de EDS de películas delgadas de $CsPbBr_3$.

3.3. Caracterización óptica.

3.3.1 Espectroscopia UV-Vis.

Para realizar las caracterizaciones ópticas de las películas delgadas de CsPbBr₃, se utilizó el equipo de espectroscopia SHIMADZU UV-3101 Pc, midiéndose reflectancia espectral ya que las películas no mostraban un buen resultado en reflectancia especular porque las películas no tienen buen resultado de transmitancia, se midieron las diferentes películas con y sin tratamiento de las tres técnicas de depósito (Spin-Coating, sublimación y evaporación), como se explica en la sección (2.1.8.1), se realiza una línea base con los aditamentos para medición (los blancos), para corroborar el cien por ciento del haz de luz del equipo. La longitud de onda utilizada para medir es de (250 a 700 nm). El espectro de reflectancia espectral muestra entre el 50% y el 80% en todas las muestras realizadas.

La influencia del método de preparación y de la temperatura sobre las propiedades ópticas de películas delgadas de CsPbBr₃ depositadas en las tres técnicas, se avalúan a través de medidas de reflectancia espectral. Con base en estas medidas se determina el coeficiente de absorción α y el gap de energía E_g , que son constantes ópticas que dan información de las propiedades ópticas de interés de las películas delgadas basadas en CsPbBr₃. La (fig.22); muestra espectros típicos de reflectancia espectral de películas delgadas de CsPbBr₃ depositadas por (Spin-Coating, sublimación y evaporación), sometidas posteriormente a temperatura (300°C/1h).



Evaporación

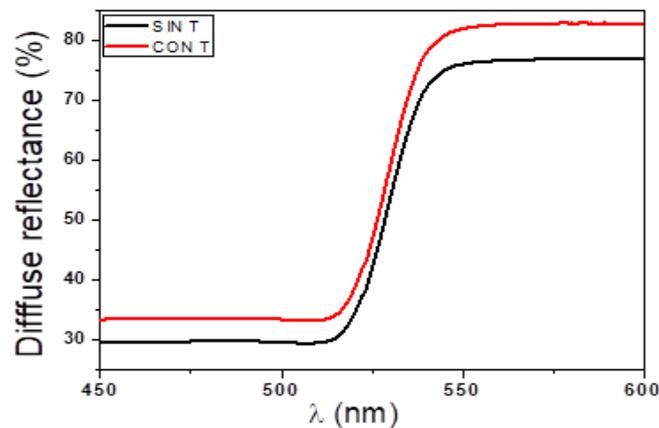


Figura 22. Resultado de las caracterizaciones de UV-Vis en comparativa de las tres técnicas de depósito de la película de CsPbBr₃.

Comparativa entre los tres métodos de depósito de la película de CsPbBr₃ y comparativa de temperatura y sin temperatura en la caracterización (fig. 23).

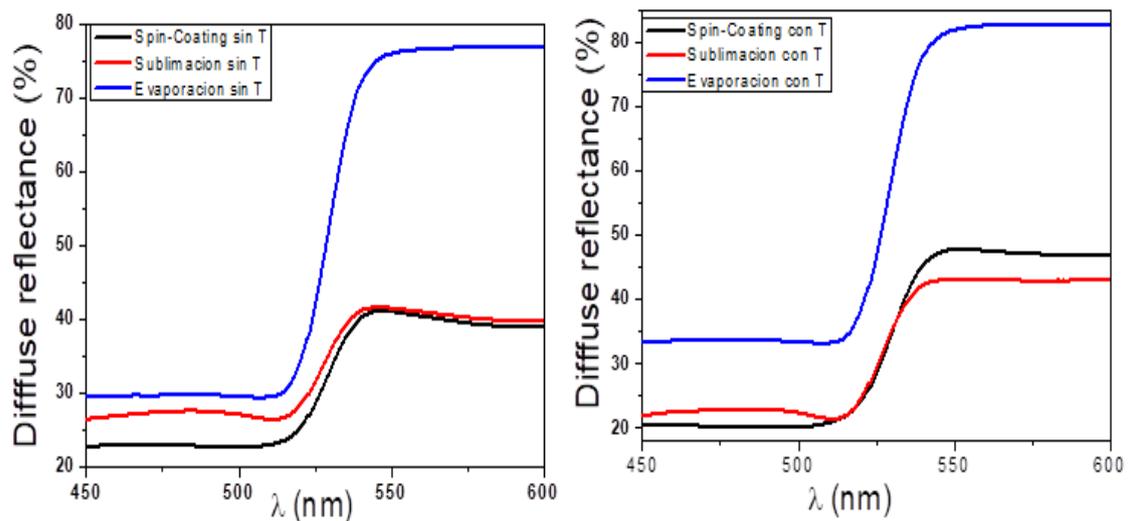


Figura 23. Resultado de las caracterizaciones de UV-Vis en comparativa de las tres técnicas de depósito de la película de CsPbBr₃ con y sin temperatura.

De los resultados presentados en la (fig 23); se destaca lo siguiente: Las curvas de reflectancia de las muestras depositadas por las tres técnicas y en comparación con y sin tratamiento (Spin-Coating, Sublimación y evaporación), presentan una pendiente de similitud en la longitud de onda (λ) (borde de la banda de conducción). Este comportamiento se puede explicar asumiendo que

las muestras depositadas, la absorción de fotones se da predominantemente a través de absorción fundamental siendo acompañada de transición de portadores de la banda de valencia a la banda de conducción. En general, la temperatura de recocido no afecta el valor de la longitud de onda de corte en los tipos de muestras, indicando que el recocido no afecta el gap de energía de las películas de CsPbBr₃; sin embargo, el recocido afecta levemente la magnitud de la transmitancia, comportamiento que está asociado básicamente al aumento del grado de rugosidad de las muestras inducido por el aumento del tamaño de grano a partir de las curvas de transmitancia y reflectancia, lo que determinó el coeficiente de absorción (α) y el gap de energía óptico (E_g) usando la relación de las ecuaciones (2.1 y 2.2), tomando en cuenta que las muestras de CsPbBr₃ tienen band-gap directo; donde (d) corresponde al espesor de la película, (B) es una constante, (T) es la transmitancia y (R) la reflectancia (Fig.24).

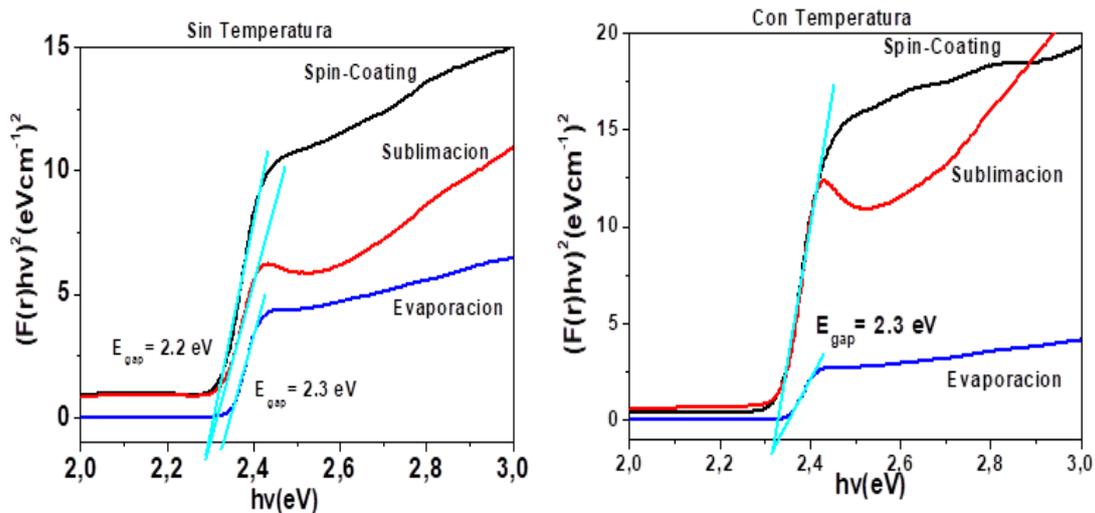


Figura 24. Brechas de Energía

La (fig. 24); son curvas para comparar la brecha de energía (E_g) de películas delgadas de CsPbBr₃ depositadas, (Spin-Coating, Sublimación y evaporación en comparación con y sin temperatura) la brecha de energía de la técnica de evaporación no cambia en cuanto se someten a tratamiento (300°C/1h), en comparación las técnicas de Spin-Coating y sublimación si cambian ligeramente de (2.2 eV a 23 eV) se podría atribuir a degradación de la película (CsPbBr₃) al someter a temperatura.

3.4. Caracterización eléctrica

3.4.1. Fotorespuesta

Esta caracterización se desarrolló con una fuente de luz UV de 14.16W/m^2 , los contactos depositados fueron de oro (Au) de aproximadamente 40 nm , con área de 0.0314 cm^2 . Los lapsos de luz y oscuridad fueron controlados automáticamente, la evolución temporal de la corriente que circula por las películas y dispositivo (con una tensión de polarización de (0.01 V) en el método de Spin-Coating y (0.5 V) en sublimación y evaporación aplicada entre electrodos, con intervalos de encendido y apagado de iluminación, lo que permite medir y determinar la fotocorriente (restando la corriente en la oscuridad a la corriente en la iluminación), así como el tiempo de respuesta del dispositivo o película fotodetector. **a)**

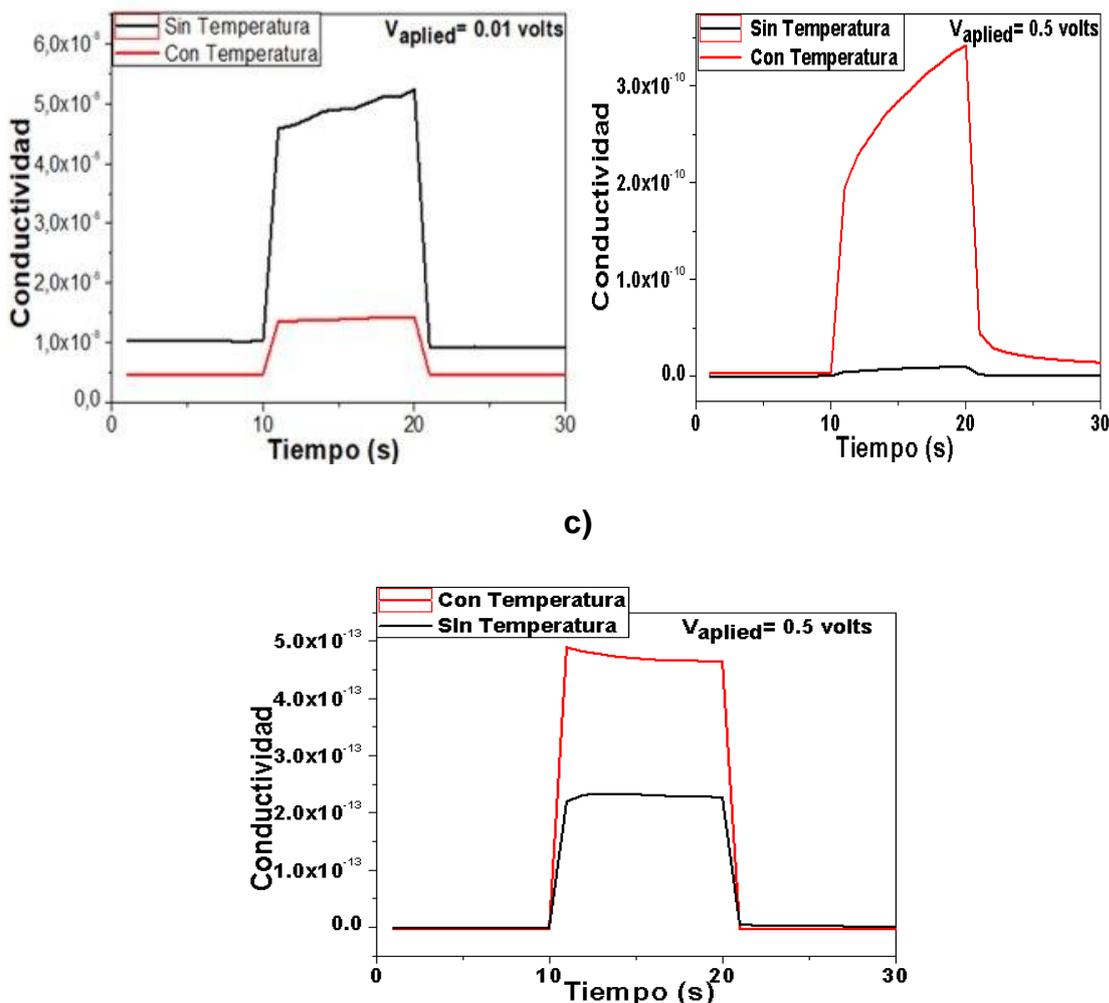


Figura 25. Resultados de fotorespuesta de Conductividad de las tres técnicas de depósito a) Spin-Coating, b) Sublimación y c) Evaporación.

El crecimiento gradual de la corriente, se observa en las gráficas, debido al atrapamiento de los portadores foto-generados en los estados de banda prohibida en cada una de las técnicas (Spin-Coating, sublimación y evaporación, tomando en cuenta que hay recombinación natural que no se puede evitar y reconvino natural que si se puede evitar por defectos o trampas que hay en la banda prohibida que hacen que los electrones se queden atrapados, con el tiempo salen del atrapamiento y es en el momento de la caída de la banda.

En el caso ideal de la banda en la subida entre más generen cada vez más electrones y se extraigan es mejor, en cuanto se aplana ya se llegó al límite de extracción de carga se satura la corriente y en su caída entre más rápida mejor es cuando quedan electrones que ya están libres, pero ya no se fotogeneran más. La caída lenta de la corriente indica una emisión de carga atrapada. En comparación de las tres graficas la mejor es la técnica de evaporación ya que es la que se asemeja más a la banda ideal de fotorepuesta. Con los datos obtenidos en las gráficas de fotorepuesta se calculó la resistividad, conductividad y fotosensibilidad para la obscuridad y el lapso de incidencia de luz. Se utilizan las ecuaciones siguientes [34].

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Ec. 3.4.1}$$

Donde:

R= Resistencia (Ω)

V= Voltaje (v)

I= Corriente (A)

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad \text{Ec. 3.4.2}$$

Donde:

ρ = Resistividad

A= Área de contacto

l = Separación entre contactos.

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Ec. 3.4.3

Donde:

$\sigma =$ Conductividad

La resistividad, Conductividad y fotosensibilidad de las películas delgadas de CsPbBr₃ caracterizadas se muestran en la siguiente (tabla. 4).

Método de depósito	Conductividad		Fotosensibilidad	Resistividad	
	Obscuridad	Luz		Obscuridad	Luz
Spin-Coating Sin T	4X10 ⁻⁰⁹	1X10 ⁻⁸	1X10 ⁰	2X10 ⁶	7X10 ⁵
Con T	1X10 ⁻¹³	1X10 ⁻¹¹	1.10X ²	1X10 ¹¹	5X10 ⁸
Sublimación Sin T	1X10 ⁻¹²	8X10 ⁻¹²	6X10 ⁰	9X10 ⁹	1X10 ⁹
Con T	6X10 ⁻¹²	3X10 ⁻¹⁰	4X10 ¹	1X10 ⁹	3X10 ⁷
Evaporación Sin T	1X10 ⁻¹⁵	2X10 ⁻¹³	1X10 ²	8X10 ¹²	4X10 ¹⁰
Con T	3X10 ⁻¹⁵	4X10 ⁻¹³	1X10 ²	2X10 ¹²	2X10 ¹⁰

Tabla 4. Resultados de fotorespuesta (Resistividad, Conductividad y fotosensibilidad).

La fotoconductividad o foto respuesta (fig. 26), se describe en el apartado 2.1.8, aplicado al dispositivo de película delgada de CsPbBr₃ depositada por método químico (Spin-Coating) con un espesor de aproximadamente 500nm. Se muestra la gráfica de fotorespuesta así como el cálculo de fotosensibilidad y resistividad a partir de su conductividad.

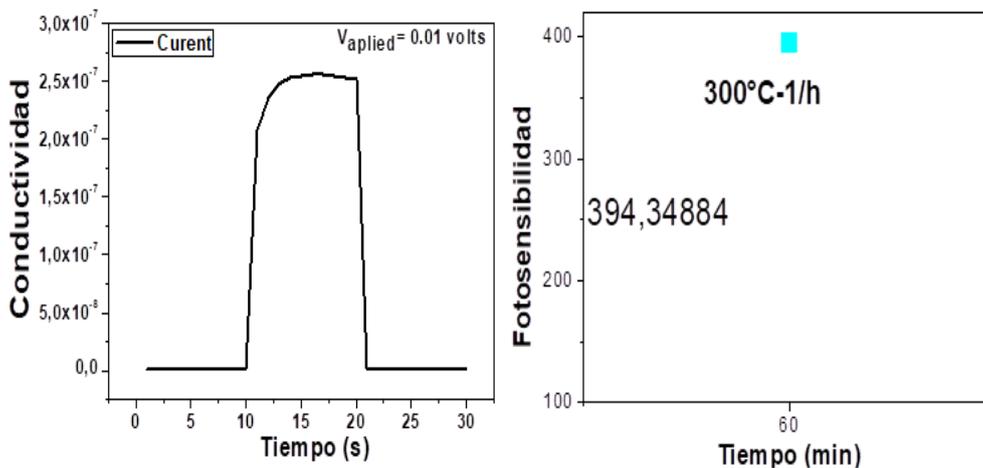


Figura 26. Resultados de fotorespuesta de conductividad de fotosensibilidad del dispositivo fabricado por el método químico Spin-Coating mediante CsPbBr₃.

La resistividad, conductividad y fotosensibilidad del dispositivo a base de CsPbBr₃ caracterizados, se muestran en la siguiente tabla. 5.

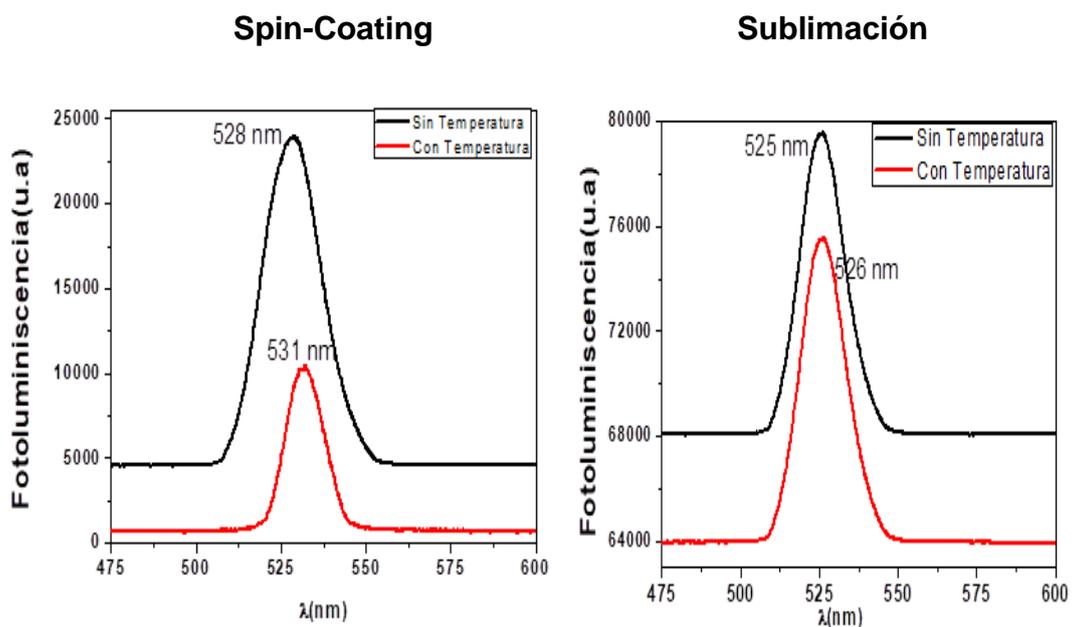
Método de depósito	Conductividad		Fotosensibilidad	Resistividad	
	Obscuridad	Luz		Obscuridad	Luz
Spin-Coating 300°C/1h	6X10 ⁻¹⁰	2X10 ⁻⁷	3X10 ²	1X10 ⁷	3X10 ⁴

Tabla 5. Resultados de fotorespuesta (Resistividad, Conductividad y fotosensibilidad) del dispositivo.

3.5. Caracterización de fotoluminiscencia

3.5.1 Propiedades luminiscentes

Las películas delgadas de CsPbBr₃ sintetizadas presentan fotoluminiscencia (Fig. 27). Este fenómeno consiste en la emisión de luz visible por parte de un material al aplicársele iluminación a los fotones con energía superior al band gap, lo que produce la excitación de los electrones en la banda de conducción, relajándose a estados menos energéticos en el límite de banda, sin embargo, cuándo recombinan los estados de relajación y excitación se emite una radiación de menor longitud de onda, que se encuentra en el visible.



Evaporación

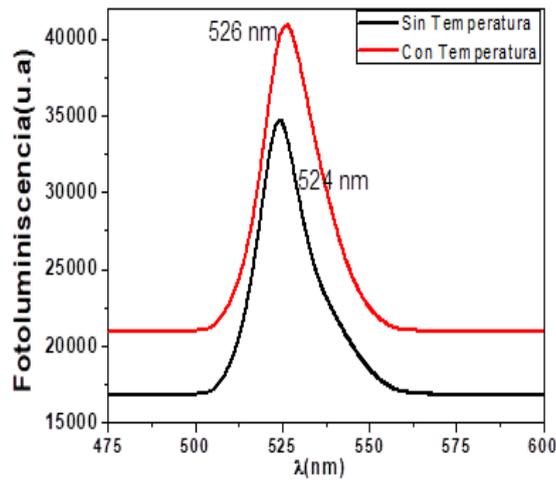


Figura 27. Resultado de fotoluminiscencia de las tres técnicas en comparación con y sin temperatura.

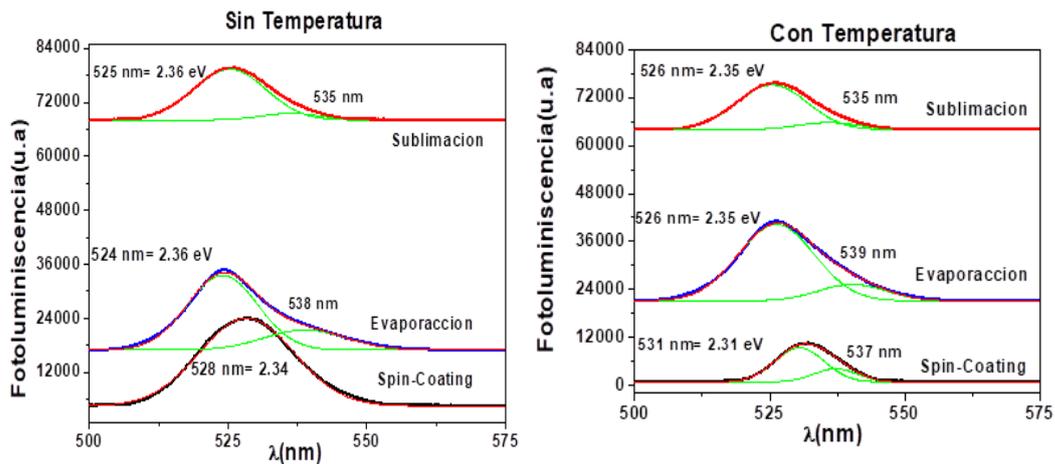


Figura 28. Comparativa de las tres técnicas de depósito de la película de CsPbBr₃ con y sin temperatura de fotoluminiscencia.

Resultado de fotoluminiscencia con deconvolución de la película CsPbBr₃ (fig. 28). La comparativa de 2 gráficas (con temperatura y sin temperatura), muestran una remarcada banda de emisión de fotoluminiscencia (PL), observada en aproximadamente 2.3 eV, en las películas depositadas por los tres tipos de métodos que corresponden a la transición de banda a banda. En tanto el hombro pequeño a su alrededor es de 535 a 539 nm que se encuentra asociado a niveles de defectos del material o a la temperatura sometida, (se observa que únicamente por el método de spin-Coating la película sin temperatura no tiene el hombro pequeño antes mencionado).

3.6. Resultados preliminares del desempeño de la celda solar.

3.6.1 Por el método de spin-Coating CsPbBr₃.

Con el propósito de analizar y probar la capa activa de dispositivos fotovoltaicos y su aplicabilidad en las muestras de CsPbBr₃, se fabricaron celdas solares solo por el método químico por Spin-Coating como se menciona en el apartado 2.1.8.6 se explica cómo fue elaborado el dispositivo; con la arquitectura de (FTO/SnO₂/CsPbBr₃/Au), el desempeño fue evaluado a través de su caracterización eléctrica, como lo es el J-V, análisis que se realizó en oscuridad y luz a (AM 1.5 de 100 mW/cm²), y la fotorespuesta. Se muestra esquemáticamente la arquitectura de las celdas solares fabricadas finales, conforme la siguiente (fig. 29).

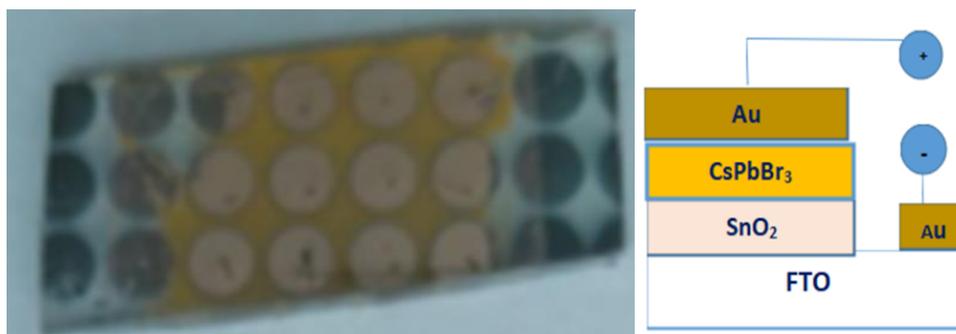


Figura 29. dispositivo finalizado con la estructura (FTO/SnO₂/CsPbBr₃/Au).

La (fig. 30), muestra la Influencia de horneado a temperatura de (300°C/1h) sobre la curva J-V en luz y oscuridad para realizar la caracterización de celdas solares fabricadas, donde le fue aplicado una capa activa películas delgadas de CsPbBr₃ depositándose por la técnica de Spin-Coating con un área de celdas de 2X2 cm² como se menciona en la sección 2.1.6.

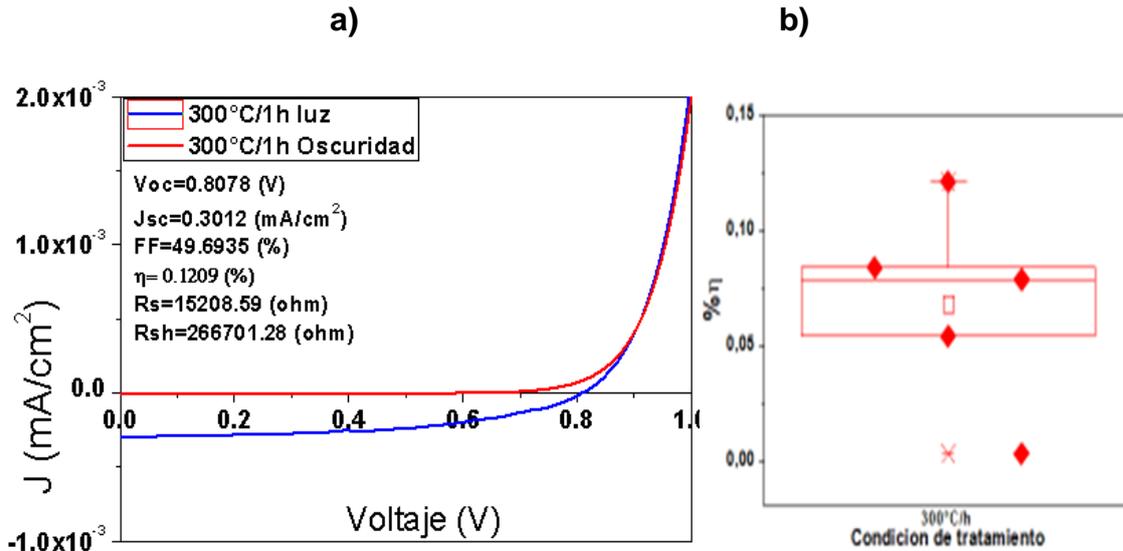


Figura 30. a) Resultado de caracterización de J-V en oscuridad y en luz b) Eficiencia de varias mediciones a diferentes contactos del dispositivo.

Los resultados presentados en la (fig. 30), revela que la baja eficiencia de la celda solar es principalmente causada por el resultado de la Resistencia en serie (R_s) pero también un poco en la Resistencia en paralelo (R_{sh}) y a la baja corriente de corto circuito (J_{sc}). La baja eficiencia es atribuida en parte a la alta resistencia de transferencia de carga en la interfase de la Perovskita con los contactos; sin embargo, considerando que la eficiencia de un dispositivo también depende del resultado del diodo, que es afectado por procesos de recombinación dentro de la zona de carga espacial [34], podría ser también atribuida a la recombinación dentro de la zona de deflexión, sin embargo, al aumentar la temperatura y el tiempo del horneado podrían presentar mejoras en sus valores de los parámetros (V_{oc} y J_{sc}) en forma significativa, debido que estos parámetros aumentan la eficiencia de la celda solar basada en $CsPbBr_3$. En la realización del dispositivo se obtuvo una eficiencia de 0.1209% esta baja eficiencia también puede ser atribuida a que en el dispositivo no se usó la capa (HTL), que comúnmente tiene una estructura de celda solar, en este caso no se le puso porque solo se quería observar la obtención de fotorespuesta de la película $CsPbBr_3$. Se encuentran reportes publicados por Xingyue Liu^a, Zhiyong Liu^a, Xianhua Tan^a, Haibo Ye^a, Bo Sun^a, Shuang Xi^b, Tielin Shi^a, Zirong Tang^a y Guanglan Liao^a, que contienen un resultado de 8.55% con capa (HTL) de (CuPc) es por eso la alta eficiencia. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227092>.

Los parámetros (V_{oc} y J_{sc}) con el aumento de la temperatura y tiempo de horneado se puede explicar sus mejoras a partir de lo siguiente (ver discusión de morfología abajo):

- a). - Mejora el grado de compactación e incremento del tamaño de grano de las capas de Perovskita que favorecen un mejor transporte eléctrico.
- b). - Mejora del grado de ordenamiento cristalográfico de las capas de Perovskita, que contribuye a la reducción de pérdidas de fotocorriente asociada a procesos de recombinación.
- c). - Mejora del acople mecánico en las interfaces Perovskita/Capa ETL, con lo cual se mejora la transferencia de electrones hacia el cátodo de FTO y de huecos hacia el ánodo de oro (Au).

La eficiencia que se obtuvo fue de 0.1209 %, la cual fue lograda con un dispositivo fabricado usando una capa de $CsPbBr_3$ depositada por Spin-Coating; esta presenta voltaje de circuito abierto cercano a ($V_{OC}= 0.8078 V$), densidad de corriente de corto circuito ($J_{sc}=0.3012 mA/cm^2$) y factor de llenado ($FF=49.6935$), estos datos de la eficiencia, se mejoran tomando en cuenta los puntos antes mencionados. Para el estudio y análisis de optimización de las diferentes capas que conforman la celda solar, estos resultados son preliminares y promisorios. La microscopia electrónica de barrido (SEM) de sección transversal, se presenta en la siguiente (fig. 31), que muestra el plano relativo de las interfaces, lo que facilita el estudio de cada componente de la estructura del dispositivo a base de $CsPbBr_3$.

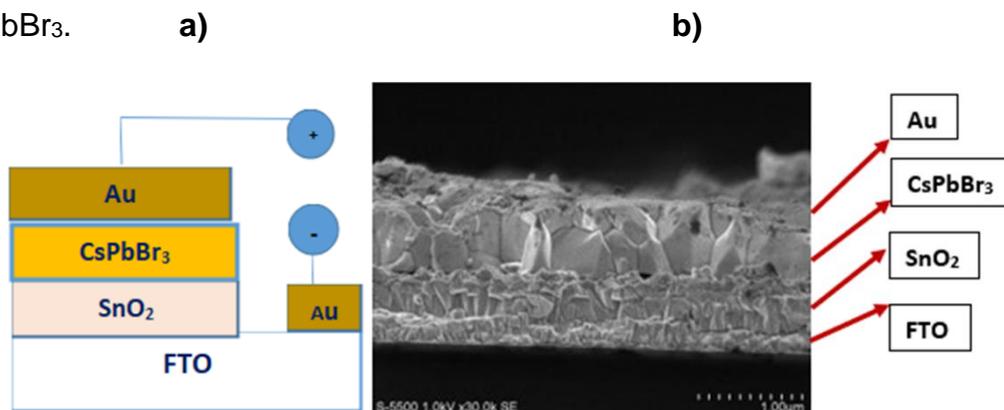


Figura 31. a) Esquema de la celda solar de perovskita de $CsPbBr_3$, b) imagen de microscopia electrónica de barrido de sección transversal para el dispositivo de $CsPbBr_3$.

CONCLUSIONES

El presente proyecto de investigación, permite reproducir películas de forma óptima, al elaborar las muestras con las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas para el uso en celdas solares, en particular, se hicieron aportes en aspectos relacionados con el desarrollo de un sistema electrónico que permite depositar en forma automatizada, películas delgadas del compuesto CsPbBr_3 , a través del uso de tres técnicas de depósito, (Spin-Coating, sublimación y evaporación). Se realizó tomando en cuenta cada uno de los pasos, donde se muestra el proceso, por lo que en conclusión el mejor resultado de la película y su óptimo rendimiento, para ser analizada y ser aplicada en celdas solares, es necesario someterla a un tratamiento térmico, lo que produce como consecuencia el aumento de parámetros fotovoltaicos en los dispositivos basados en perovskita CsPbBr_3 , lo que produce un mejor rendimiento, alta calidad y acelera la práctica en aplicación de películas y dispositivos totalmente inorgánicos rentables, eficientes y estables.

La celda solar optimizada se espera mejorar la estabilidad a largo plazo incluso bajo ataques persistentes de temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ y $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante su proceso, que también se mejora con tratamiento térmico de $300\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$, Aunque el resultado de eficiencia de la celda solar sigue siendo más bajo que el de las celdas solares híbridas orgánicas e inorgánicas, se espera que mejore más las células solares de perovskita CsPbBr_3 al descubrir otras capas fotoactivas avanzadas con absorbanza de longitud de onda más larga y más niveles de energía coincidentes. En análisis de microscopía (SEM) reveló que independiente de la técnica de depósito, las películas de CsPbBr_3 exhiben una morfología consistente en granos (circulares, cúbicos y aglomerados). sin embargo, el tamaño de los granos es significativo en su crecimiento, ello a través del tratamiento térmico, al aumentarse la temperatura ($300^\circ\text{C} / 1\text{h}$), lo que induce el tamaño de grano, con valores aproximados a 1 y $2\ \mu\text{m}$. La eficiencia de la celda solar fabricada con arquitectura $\text{FTO}/\text{SnO}_2/\text{CsPbBr}_3/\text{Au}$, se obtiene mediante la técnica de Spin-Coating con temperatura de $300^\circ\text{C}/1\text{h}$, lográndose una eficiencia de (0.1209%), aplicándosele una capa activa de película delgada de CsPbBr_3 , que es depositada por ruta química (Spin-Coating).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] “Renewables Global Status Report - REN21.” <https://www.ren21.net/reports/global-status-report/> (accessed Jul. 11, 2020).
- [2] A. Goetzberger, C. Hebling, and H. W. Schock, “Photovoltaic materials, history, status and outlook,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 40, no. 1, pp. 1–46, 2003, doi: 10.1016/S0927-796X(02)00092-X.
- [3] S. Quarter, E. Call, and A. F. Solar, “First solar, Inc. Announces Second Quarter 2010 Financial Results,” vol. 2011, no. 30th April, 2010, [Online]. Available: <http://investor.firstsolar.com/phoenix.zhtml?c=201491&p=irol-newsArticle&ID=1454084&highlight=>.
- [4] N. G. Park, “Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 15, pp. 2423–2429, 2013, doi: 10.1021/jz400892a.
- [5] J. H. Heo et al., “Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors,” *Nat. Photonics*, vol. 7, no. 6, pp. 486–491, 2013, doi: 10.1038/nphoton.2013.80.
- [6] J. W. Lee, D. H. Kim, H. S. Kim, S. W. Seo, S. M. Cho, and N. G. Park, “Formamidinium and cesium hybridization for photo- and moisture-stable perovskite solar cell,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 20, 2015, doi: 10.1002/aenm.201501310.
- [7] M. Saliba et al., “Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 1989–1997, 2016, doi: 10.1039/c5ee03874j.
- [8] E. H. Jung et al., “Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene),” *Nature*, vol. 567, no. 7749, pp. 511–515, 2019, doi: 10.1038/s41586-019-1036-3.
- [9] W. S. Yang et al., “Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells,” *Science (80-.).*, vol. 356, no. 6345, pp. 1376–1379, 2017, doi: 10.1126/science.aan2301.
- [10] J. P. Correa Baena et al., “Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 10, pp. 2928–442934, 2015, doi: 10.1039/c5ee02608c.

- [11] H. Choi et al., "Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells," *Nano Energy*, vol. 7, pp. 80–85, 2014, doi: 10.1016/j.nanoen.2014.04.017.
- [12] P. P. Boix, K. Nonomura, N. Mathews, and S. G. Mhaisalkar, "Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells," *Mater. Today*, vol. 17, no. 1, pp. 16–23, 2014, doi: 10.1016/j.mattod.2013.12.002. 45
- [13] H. S. Jung and N. G. Park, "Perovskite solar cells: From materials to devices," *Small*, vol. 11, no. 1, pp. 10–25, 2015, doi: 10.1002/sml.201402767.
- [14] N. G. Park, "Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology," *Mater. Today*, vol. 18, no. 2, pp. 65–72, 2015, doi: 10.1016/j.mattod.2014.07.007.
- [15] Bi D, Gao P, Scopelliti R, Oveisi E, Luo J, Gratzel M, et al. High-Performance Perovskite Solar Cells with Enhanced Environmental Stability Based on Amphiphile-Modified CH₃NH₃PbI₃. *Adv Mater.* 2016, 28(15), 2910-2915.
- [16] Mitzi DB. *Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials*. NJ, USA: John Wiley & Sons; 1999.
- [17] Hong X, Ishihara T, Nurmikko AV. Dielectric confinement effect on excitons in PbI₄-based layered semiconductors. *Physical Review B.* 1992, 45(12), 6961-6964.
- [18]. Naumann, R. 2009 *Introduction to the physics and chemistry of materials*. Huntsville, USA: CRC Press
- [19]. Grånäs, O., Vinichenko, D., & Kaxiras, E. Establishing the limits of efficiency of perovskite solar cells from first principles modeling. *Scientific Reports* 2016, 6 (1), 36108
- [20]. Leguy, A. M. A., Hu, Y., Campoy-Quiles, M., Alonso, M.I., Weber, O.J, Azarhoosh, P., Van Scilfgaarde, M., Weller, M.T., Bein, T., Nelson, J., Docampo, P., & Barnes P.R.F. Reversible Hydration of CH₃NH₃PbI₃ in Films, Single Crystals, and Solar Cells. *Chem. Mater.* 2015, 27, 3397-3407
- [21]. Idígoras, J., Aparicio, F.J., Contreras-Bernal, L., Ramos Terrón, S., Alcaide, M., Sánchez-Valencia J.R., Borrás, A., Barranco, A., Anta, J.A. Enhancing Moisture and Water Resistance in Perovskite Solar Cells by Encapsulation with Ultrathin Plasma Polymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10 (14), 11587-11594

- [22]. Sutton, R.J., Epero, G.E., Miranda, L., Parrot, E.S., Kamino, B.A., Patel, J.B., Hörantner, M.T., Johnston, M.B., Haghighirad, A.A., Moore, D.T., & Snaith, H.J. Bandgap-Tunable Cesium Lead Halide Perovskites with High Thermal Stability for Efficient Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* 2016, 6, 1502458
- [23] H. Zhou et al., "Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells," *Science* (80-.), vol. 345, no. 6196, pp. 542–546, 2014, doi: 10.1126/science.1254050.
- [24] N. J. Jeon et al., "Compositional engineering of perovskite materials for highperformance solar cells," *Nature*, vol. 517, no. 7535, pp. 476–480, 2015, doi: 10.1038/nature14133.
- [25] P. P. Boix, K. Nonomura, N. Mathews, and S. G. Mhaisalkar, "Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells," *Mater. Today*, vol. 17, no. 1, pp. 16–23, 2014, doi: 10.1016/j.mattod.2013.12.002.
- [26] M. T, K. A, T. K, and S. Y, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–1, 2009.
- [27] H. S. Kim et al., "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%," *Sci. Rep.*, vol. 2, pp. 1–7, 2012, doi: 10.1038/srep00591.
- [27] A. L. Patterson, "The scherrer formula for X-ray particle size determination," *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 10, pp. 978–982, 1939, doi: 10.1103/PhysRev.56.978.
- [28] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition," *Nature*, vol. 501, no. 7467, pp. 395–398, 2013, doi: 10.1038/nature12509.
- [8]. *optimización de propiedades de películas delgadas de cspbbr3, con estructura perovskita, depositadas por evaporación secuencial*
- [29] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. Il Seok, "Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 9, pp. 897–903, 2014, doi: 10.1038/nmat4014.
- [30] A. L. Patterson, "The scherrer formula for X-ray particle size determination," *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 10, pp. 978–982, 1939, doi: 10.1103/PhysRev.56.978.
- [31] J. Pankove, *Optical processes in semiconductors*. 1975.

- [32] https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-the-CsPbBr3-perovskite-in-different-phases-a-b-and-c-The_fig1_341125428
- [32] J. Pankove, Optical processes in semiconductors. 1975.
- [33] Novel antisolvent-washing strategy for highly efficient carbon-based planar CsPbBr₃ perovskite solar cells
- [34] S. K. Pathak et al., "Towards long-term photostability of solid-state dye sensitized solar cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 8, pp. 1–9, 2014, doi: 10.1002/aenm.201301667.
- [35] Lethy Krishnan Jagadamma, Paul R. Edwards, Robert W. Martin, Arvydas Ruseckas, Ifor DW Samuel. Heterogeneidad a nanoescala en películas de perovskita CsPbBr₃ y CsPbBr₃:KI revelada por imágenes hiperespectrales de catodoluminiscencia. *Materiales de energía aplicada de ACS* 2021, 4 (3), 2707-2715. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c03154>