



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS BASADOS EN ARREGLOS
JERÁRQUICOS DE NANOESTRUCTURAS ID Y PEROVSKITAS HÍBRIDAS
DE PLOMO CON METILAMONIO**

TESIS

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

PRESENTA:

M.C.I. OSCAR ANDRÉS JARAMILLO QUINTERO

TUTOR PRINCIPAL:

**Dra. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, IER**

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

**Dra. HAILIN ZHAO IIC
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, IER
Dr. GUILLERMO SANTANA RODRÍGUEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, IIM**

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. OCTUBRE DE 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Un agradecimiento muy especial a la Dra. Marina Elizabeth Rincón por toda la paciencia, interés y seguimiento incondicional mostrado durante todos estos años que estuve bajo su dirección, sin la cual no hubiese podido terminar de forma satisfactoria mi formación académica.

A mi comité tutor, Dra. Hailin Zhao Hu y Dr. Guillermo Santana Rodríguez por la colaboración y ayuda prestada en estos cuatro años.

A los miembros del jurado evaluador, Dr. Edilso Francisco Reguera Ruíz, Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy, Dr. Horacio Martínez Valencia y Dr. Federico González García por todas las contribuciones y mejoras realizadas a esta tesis.

A los integrantes del Instituto de Materiales Avanzados de la Universidad Jaume I en Castellón España, en especial a los Dres. Rafael Sánchez Sánchez e Iván Mora Seró, por su guía y dirección durante mi estancia de investigación por 9 meses.

A los técnicos del Instituto de Energías Renovables de la UNAM, María Luisa Ramón, Oscar Gómez Daza, Rogelio Morán y Patricia Altuzar Coello, por la asistencia técnica en todas las caracterizaciones morfológicas, estructurales y optoelectrónicas obtenidas para la realización de esta tesis.

A mis amigos del Laboratorio de Óxidos Metálicos, Dr. Mauricio Solís de la Fuente, Dr. Julio Cesar Calva, Dr. Germán Alvarado Tenorio y a la Ing. Mirna Ramírez Vargas, con todos los consejos, motivaciones y grandes momentos vividos en el laboratorio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de manutención para realizar este doctorado.

Al Instituto de Energías Renovables, por brindarme las instalaciones e infraestructura.

Por último y no menos especial a mis padres y hermana, que fueron un soporte en todos los aspectos para haber llegado hasta esta etapa de mi vida.

Contenido

Resumen	1
Abstract.....	3
1. Introducción.....	5
1.1. Justificación.....	5
1.2. Antecedentes.....	6
1.3. Objetivo General.....	9
1.4. Objetivos Específicos.....	10
2. Marco Teórico.....	12
2.1 Principios básicos de celdas solares sensibilizadas	12
2.1.1 Parámetros característicos de las celdas solares	13
2.2 Materiales utilizados en celdas solares.....	14
2.2.1 Óxido de Titanio (ETM)	14
2.2.2 Nanoestructuras jerárquicas 1D de TiO ₂	15
2.2.3 Perovskita CH ₃ NH ₃ PbX ₃ (absorbedor).....	18
2.3 Celdas solares de perovskitas	20
2.3.1 Clasificación de PeSCs.....	20
2.3.2 Métodos de deposición de la capa de perovskita	22
2.4 Principios básicos de diodos emisores de luz	24
2.4.1 Parámetros característicos de los LEDs	25
2.4.2 Aspectos físicos de los LEDs.....	26
2.4.3 Perovskita como emisor de luz.....	28
2.4.4 Diodos emisores de luz de perovskitas.....	29
2.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica	30
2.5.1 EIS en celdas solares de perovskita.....	31
3. Metodología Experimental.....	35
3.1 Sustratos.....	35

3.1.1	Remoción de la capa de FTO	35
3.1.2	Protocolo de limpieza	35
3.2	Síntesis de arreglos 1D de TiO ₂	35
3.2.1	Síntesis hidrotérmica de nanobarras de TiO ₂	36
3.2.2	Síntesis hidrotérmica de arreglos jerárquicos de TiO ₂	37
3.3	Síntesis de capas compactas de TiO ₂	37
3.4	Síntesis de CH ₃ NH ₃ I.....	38
3.5	Fabricación de las celdas solares de perovskita	38
3.5.1	Celdas de arreglos de nanobarras de TiO ₂	38
3.5.1	Celdas de arreglos 1D y películas compactas de TiO ₂	38
3.6	Fabricación de diodos emisores de luz de perovskita.....	39
3.7	Caracterización	39
3.7.1	Difracción de rayos X (XRD)	39
3.7.2	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	41
3.7.3	Espectroscopía UV-Vis	42
3.7.4	Curvas J-V y eficiencia de conversión de energía.....	42
3.7.5	Eficiencia IPCE	42
3.7.6	Espectroscopía de impedancia.....	42
3.7.7	Espectroscopía de fotoluminiscencia.....	42
3.7.8	Eficiencia cuántica externa.....	43
4.	Morfología y Estructura Cristalina de Arreglos 1D	44
4.1	Arreglos de nanobarras de TiO ₂	44
4.1.1	Efecto de la posición del sustrato.....	44
4.1.2	Efecto de la duración de crecimiento	46
4.2	Arreglos de estructuras jerárquicas 1D de TiO ₂	48
4.2.1	Efecto de la posición del sustrato.....	48
4.2.2	Formación de la estructura jerárquica 1D de TiO ₂	49
5.	Celdas Solares de Perovskitas Basadas en Arreglos 1D	52

5.1 PeSCs basadas en arreglos de nanobarras de TiO ₂	52
5.1.1 Efecto de la longitud de las nanobarras.....	52
5.1.2 Efecto del espesor de la capa de perovskita.....	55
5.2 PeSCs basadas en arreglos jerárquicos 1D de TiO ₂	59
5.2.1 Efecto de la morfología en PeSCs de perovskita CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	59
5.2.2 Efecto de la morfología en PeSCs de perovskita CH ₃ NH ₃ PbI ₃	63
6. Diodos Emisores de Luz de Perovskita Basados en Arreglos 1D.....	69
6.1 PeLEDs basados en capa compacta de TiO ₂	69
6.1.1 Efecto del espesor de la capa de perovskita.....	71
6.1.2 Estabilidad de los dispositivos PeLEDs.....	77
6.2 PeLEDs basados arreglos jerárquicos de TiO ₂	82
6.2.1 Efecto del espesor de la capa de perovskita.....	83
6.2.2 Estabilidad de los dispositivos PeLEDs.....	86
Conclusiones y trabajos a futuro.....	91
Apéndice 1. XRD con haz rasante.....	93
Apéndice 2. FESEM.....	95

Resumen

Esta tesis explora la síntesis y utilización de nanoestructuras jerárquicas unidimensionales (1D) de TiO_2 en aplicaciones para celdas solares y diodos emisores de luz basados en perovskitas híbridas de haluros de plomo con metilamonio. Los arreglos jerárquicos 1D de TiO_2 (1DHNA) propuestos se sintetizaron mediante dos pasos modificados del método hidrotérmico, con distintas longitudes de las nanobarras (NR) primarias dependiendo de la duración de reacción y nanorramas de TiO_2 con longitudes de 45 nm. Para los estudios en celdas solares híbridas de perovskita (PeSCs), se fabricaron diferentes configuraciones de dispositivos con tres morfologías de estructuras de TiO_2 (capa compacta, NR y 1DHNA) y perovskitas de haluros de plomo mediante dos técnicas de deposición. La longitud óptima de 540 nm de las NR primarias usada para la síntesis de 1DHNA de TiO_2 , se encontró mediante un estudio previo realizado con PeSCs de cuatro longitudes de NR. Las PeSCs basadas en 1DHNA y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ alcanzaron las mayores eficiencias de conversión de energía comparadas con las otras estructuras de TiO_2 , que puede deberse principalmente a la menor tasa de recombinación determinada por espectroscopia de impedancia. Adicionalmente, se observó que la perovskita depositada por el método secuencial $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ obtuvo un mejor desempeño fotovoltaico comparada con la perovskita por un paso $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, a causa de una mayor cobertura de la superficie e infiltración dentro de la estructura 1DHNA. Para la evaluación de diodos emisores de luz basados en perovskita (PeLEDs), se utilizó la perovskita mixta de haluros $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y una configuración empleada comúnmente en celdas solares sin capas bloqueadoras de electrones y huecos adicionales. Películas de TiO_2 (capa compacta y 1DHNA) y spiro-OMeTAD se emplearon como capa transportadora de electrones y huecos, respectivamente. Los dispositivos PeLEDs basados en capa compacta demostraron una fuerte emisión de luz cercana al infrarrojo observable a simple vista, con excelente brillo y una eficiencia cuántica externa máxima de 0.48% a 2 V. Estos excepcionales datos obtenidos son significativos comparados con resultados previos reportados, considerando que los dispositivos no poseen capas bloqueadoras adicionales y altas eficiencias a bajos potenciales aplicados. Por el contrario, PeLEDs basados en 1DHNA presentaron un mayor transporte de portadores de carga, pero una menor eficiencia cuántica externa comparada con dispositivos PeLEDs de capa compacta como causa de una ineficiente cobertura de la superficie de los 1DHNA por la ruta utilizada para deposición de la película de perovskita.

Además, se presenta un estudio de estabilidad de los PeLEDs sin encapsular, el cual demuestra una fuerte influencia en el desempeño de los dispositivos de la atmósfera donde se hicieron las mediciones. La disminución de la señal de electroluminiscencia presenciada, puede ser atribuida a la activación de rutas de recombinación no radiativa cuando los dispositivos son sometidos a condiciones de operación continua más que a una degradación de la perovskita.

Abstract

This thesis examines the synthesis and characterization of one-dimensional (1D) TiO_2 hierarchical nanostructures for applications in solar cell and light-emitting diodes based on hybrid methylammonium lead halide perovskites. The proposed 1D TiO_2 hierarchical arrays (1DHNA) were synthesized by a two-step hydrothermal modification method, and consist of TiO_2 nanorod (NR) trunks with different lengths controlled by reaction time and TiO_2 nanobranches with lengths of 45 nm. To study the application in perovskite solar cells (PeSCs), different device configurations were fabricated with TiO_2 structures (compact layer, NR and 1DHNA) and lead halide perovskites using different synthetic routes. TiO_2 NR trunks with optimal lengths of 540 nm determined by preliminary studies carried out with four different TiO_2 NR lengths, were used as seed to grow 1DHNA TiO_2 . PeSCs based on 1DHNA- $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ achieved the highest power conversion efficiency compared to PeSCs with other TiO_2 structures. This result can be ascribed mainly to lower charge recombination as determined by impedance spectroscopy. Furthermore, we observed that the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite deposited by the two-step route shows higher efficiency, surface coverage and infiltration within the structure of 1DHNA than the one-step $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite. To evaluate the light-emitting diodes based on perovskite (PeLEDs), we utilized the perovskite generally described with the formula $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ and exploited a configuration without electron or hole blocking layer in addition to the injecting layers. TiO_2 films (compact layer and 1DHNA) and spiro-OMeTAD were used as electron and hole injecting layers, respectively. PeLEDs based on compact layer demonstrated a strong red emission visible at naked eye, combined with a high brightness and a maximum external quantum efficiency (EQE) of 0.48% at 2V. This outstanding performance surpass the EQE values achieved in previous reports, considering devices with just an injecting layer without any additional blocking layer and high efficiency obtained at low applied voltages. In contrast, devices based on 1DHNA exhibited a higher charge transport rate, but lower EQE in comparison with PeLEDs based on compact layer due to poor surface coverage observed in 1DHNA with the perovskite deposition method used. Furthermore, we present a stability study of unsealed PeLEDs, which demonstrates a dramatic influence of the measurement atmosphere on the performance of the devices. The decrease of the electroluminescence under continuous operation can be attributed to an

increase of the non-radiative recombination pathways, rather than a degradation of the perovskite material itself.

1. Introducción

1.1. Justificación

En la actualidad, debido a los serios problemas de contaminación ambiental ocasionados por el uso de recursos fósiles y a su inevitable agotamiento, es necesario desarrollar nuevos materiales y tecnologías emergentes de bajo costo que hagan más sustentable la producción de energía¹. En el campo de las tecnologías fotovoltaicas, la energía solar es considerada como la alternativa ideal, porque es limpia, inagotable y no está limitada por regiones^{2,3}. En aplicaciones ópticas, los diodos emisores de luz (LEDs, por sus siglas en inglés) son 10 veces más eficientes que las lámparas incandescentes y el doble que las lámparas fluorescentes⁴, reduciendo el consumo de electricidad y costo de fabricación. La propuesta de materiales semiconductores orgánicos e inorgánicos, constituye un campo de estudio crucial para el desarrollo de arquitecturas novedosas que ayuden a desarrollar opciones más amigables con el medio ambiente.

El uso reciente de las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas en celdas solares hecho por Miyasaka y col.⁵, ofrece una alternativa viable de producción a baja temperatura (<100 °C) ideal para el desarrollo y comercialización de dispositivos optoelectrónicos. Además, debido a sus excelentes propiedades optoelectrónicas y grandes longitudes de difusión de electrones y huecos, las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas de haluros de plomo han surgido en los últimos años como absorbedores de luz en celdas solares⁶⁻⁸ y emisores de luz en LEDs⁹⁻¹¹. Celdas solares de perovskitas (PeSCs) híbridas de trihaluros de plomo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y de mezcla de haluros $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ han incrementado la eficiencia de conversión de energía (PCE) desde un 3.8% hasta una PCE certificada de 22.1% en los últimos seis años¹². Por otra parte, LEDs basados en perovskita (PeLEDs) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ han obtenido una eficiencia cuántica de externa (EQE) máxima de 3.5% a 2.2 V con una densidad de corriente de 160 mA cm^{-2} .¹³

Las nanoestructuras de TiO_2 han atraído la atención de investigadores por sus propiedades físicas y químicas, las cuales están determinadas por el tamaño, organización, forma y propiedades superficiales. Entre ellas, las nanopartículas (NP) de TiO_2 han sido propuestas como material conductor de electrones (ETM) para celdas solares ya que proveen una gran

área superficial y una mayor adherencia del absorbedor¹⁴. Sin embargo, la existencia de numerosas fronteras entre las nanopartículas incrementa la densidad de estados trampa y la probabilidad de recombinación del electrón. Las nanoestructuras unidimensionales (1D) de TiO₂ (nanoalambres, nanobarras y nanotubos) no solo comparten características en común con las NP, tales como efectos de confinamiento cuántico y gran área superficial; sino que además presentan propiedades únicas de transporte de electrones o fotones debido a su geometría. El confinamiento cuántico 1D provee una vía de transporte directa para los electrones desde la capa activa hacia el electrodo y viceversa, acelerando el transporte electrónico y reduciendo la posibilidad de recombinación interfacial¹⁵, que son factores muy importantes en aplicaciones optoelectrónicas.

Desarrollos sustanciales en la arquitectura de ETM son requeridos para reducir las recombinaciones no radiativas, que producen pérdidas de energía en los dispositivos optoelectrónicos. Como una solución, arreglos jerárquicos de nanoestructuras 1D (1DHNA) han sido fabricados para el aumento del desempeño de las celdas solares¹⁶⁻¹⁸. Idealmente estos arreglos consisten en troncos unidimensionales altamente conductivos que se ramifican en otras nanoestructuras 1D, incrementando la eficiencia de colección de la luz (mayor absorción y dispersión de luz) y la eficiencia de colección de carga (mejor transporte electrónico y menor recombinación) en la celda solar. Entre todos los métodos de fabricación de 1DHNA, la síntesis hidrotérmica es un proceso prometedor debido a su simplicidad, rápida velocidad de reacción y bajo costo, convirtiéndolo en un método con alto potencial para la preparación de arreglos jerárquicos de nanoestructuras 1D de TiO₂ y su uso en PeSCs y PeLEDs.

1.2. Antecedentes

En 2009, Miyasaka y col.⁵ utilizaron por primera vez perovskita como un sensibilizador semiconductor en una celda solar sensibilizada con tinte (DSSC) convencional. La estructura del dispositivo fue óxido de estaño dopado con fluor (FTO)/TiO₂ mesoporoso/perovskita/electrolito líquido/FTO cubierto con Pt. Las eficiencias PCE de las celdas con esta estructura usando como sensibilizador CH₃NH₃PbBr₃ y CH₃NH₃PbI₃ fueron de 3.13 y 3.81%, respectivamente. Posteriormente, Park y col.¹⁹ construyeron dispositivos con la misma configuración de unión líquida y mejoraron PCE = 6.5%, pero encontraron que el electrolito disolvía los cristales de perovskita, lo que no garantizaba una estabilidad de las PeSCs. Este problema se solucionó cambiando el electrolito líquido por

un conductor de huecos de estado sólido, spiro-OMeTAD, encima de la capa de perovskita y alcanzaron una estabilidad por encima de 500 h y PCE > 9%²⁰.

Grätzel y col. introdujeron un método de depósito secuencial, en el cual se deposita primero PbI_2 sobre el óxido metálico mesoporoso y se transforma en perovskita mediante la exposición a yoduro de metilamonio (MAI); y lograron dispositivos altamente reproducibles con PCE ~ 15%²¹. Seok y col.⁶ alcanzaron un record de PCE > 20% mediante el proceso de intercambio intramolecular entre yoduro de formamidinio (FAI) y DMSO intercaladas en PbI_2 .

Antes de ser utilizadas como absorbedores en DSSC, las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas de haluros fueron usadas en aplicaciones ópticas²². En los 90s, fueron construidos por primera vez dispositivos LEDs basados en perovskitas orgánicas-inorgánicas con cationes orgánicos largos, los cuales formaban capas con estructuras en dos-dimensiones con grandes energías de enlace de los excitones²³. Sin embargo, la electroluminiscencia de la recombinación radiativa de los electrones y huecos inyectados solo era posible observarla a temperaturas con nitrógeno líquido, haciéndola impráctica para la mayoría de las aplicaciones. Recientemente, Tan y col. exploraron una configuración (óxido de indio dopado con estaño (ITO)/ TiO_2 compacto/ Al_2O_3 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /F8/ MoO_3 /Ag) con Al_2O_3 como capa bloqueadora de huecos, que presentó una EQE de 0.76% para un potencial aplicado de ~7 V¹⁰. Sin embargo, este dispositivo mostró EQE menores de 0.02% a 2 V. Wang y col.¹³, reportaron una configuración (ITO/ ZnO-PEI / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /TFB/ MoO_x /Au) que obtuvo una alta EQE de 3.5% con una densidad de corriente de 160 mA cm⁻² a 2.2 V, aplicando un tratamiento superficial de polietilenimina (PEI) a la capa de ZnO para mejorar la interfaz ZnO/Pe.

Nanobarras (NR), nanoalambres (NW) y nanotubos (NT) de TiO_2 han sido utilizados en PeSCs como ETM debido a sus ventajas, tales como, facilidad de controlar el diámetro y longitud, presencia de poros abiertos y una movilidad electrónica de dos órdenes de magnitud mayor que las nanopartículas de TiO_2 . Yang y col.²⁴ sintetizaron arreglos de nanoalambres de TiO_2 fase rutilo por el método hidrotérmico y fabricaron dispositivos con perovskitas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$. Las PeSCs con la perovskita que mezcla Br-I, exhibieron PCE de 4.87% que es ligeramente mayor que $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ por tener un mayor V_{oc} . De igual forma, Park y col. emplearon nanobarras de TiO_2 fase rutilo con perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; evaluaron tres diferentes espesores de películas de nanobarras (~0.56 μm , ~0.92 μm y ~1.58 μm) en PeSC, observando que un incremento en el espesor de

película conlleva una disminución de la PCE debido a un incremento en el ángulo de inclinación, que produce una menor impregnación de perovskita en las nanobarras de TiO_2 ²⁵. Así, con espesores de 0.56 μm obtuvieron el mejor desempeño con PCE de 9.4%. A la fecha, el mayor desempeño reportado de una PeSC basada en nanoestructuras 1D tiene PCE de 14.8%²⁶. Las PeSCs fueron construidas con arreglos altamente cristalinos de nanotubos de TiO_2 con fase anatasa, infiltrados con $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y spiro-OMeTAD como capa conductora de hueco (HTM). Además de la notable eficiencia debida a la morfología 1D de los nanotubos, encontraron que los dispositivos eran estables sin encapsulamiento bajo iluminación de 100 mW cm^{-2} a 45 °C y lo atribuyeron a la propiedad de auto sellado que tienen los nanotubos.

Las técnicas de síntesis más empleadas para obtener arreglos jerárquicos de nanoestructuras 1D de TiO_2 , involucran primero la fabricación de nanoestructuras 1D por los métodos de anodización electroquímica, deposición química de vapor (CVD), deposición por láser pulsado (PLD), hidrotérmica y solvotérmica²⁴⁻²⁹. Las nanoestructuras jerárquicas de TiO_2 se obtienen con un tratamiento posterior de las nanoestructuras 1D previamente sintetizadas por medio de las técnicas de inmersión, deposición por baño químico (CBD), hidrotérmico, solvotérmico²⁹⁻³².

Los primeros estudios que se realizaron para evaluar la mejoría de la eficiencia de las celdas solares con arreglos jerárquicos 1D, fueron en celdas solares sensibilizadas con tinte (DSSC)³³⁻³⁵. Los 1DHNA pueden ofrecer nuevas oportunidades para un mejor desempeño de la celda solar por medio de incremento en las propiedades de transporte electrónico y eficiencia de dispersión de la luz. Su y col.³³ sintetizaron microesferas jerárquicas de nanobarras de TiO_2 (HNR) en fase anatasa por un método sencillo ácido-térmico usando una solución precursora de n-butóxido de TiO_2 (TNBT) y ácido acético. Las DSSC con las microesferas de TiO_2 mostraron una mayor PCE de 10.34% en comparación con el 8.1% de las DSSC con NP-P25. El mejor desempeño de las celdas con estructura jerárquica de TiO_2 fue atribuido a la mayor cantidad de tinte (149.85 nmol cm^{-2} contra 121.14 nmol cm^{-2} con NP-P25) y un mayor transporte de electrones de las nanoestructuras 1D. De igual forma, Sauvage y col.²⁶ reportaron arreglos jerárquicos TiO_2 con fase anatasa y forma de nanoárboles con ramas de 500 nm de longitud y 40 nm de diámetro, crecidos directamente sobre FTO a temperatura ambiente mediante deposición por láser pulsado (PLD). Estas arquitecturas fueron probadas en DSSC y ofrecieron un transporte de electrones de un orden de magnitud más rápido que las películas mesoporosas de TiO_2 compuestas de nanocristales de 20 nm, así como una mayor rugosidad, mejor dispersión de la luz y menor

recombinación de carga. Así, la DSSC alcanzó una máxima PCE de 4.9% con un espesor de película de 7 μm .

Aunque la síntesis de arreglos jerárquicos de nanoestructuras 1D de TiO_2 ha avanzado de una manera positiva y se han aplicado en el campo de celdas solares sensibilizadas, hasta la fecha solo existen pocos reportes de estas arquitecturas en PeSC³⁶⁻³⁸. Entre ellos, Wang y col.³⁶ fabricaron 1DHNA de TiO_2 por medio de una combinación de deposición química de vapor pulsada (SPCVD) utilizando nanoalambres de ZnO como plantillas y deposición de capas atómicas (ALD). Sobre los 1DHNA con diferentes espesores (~ 600 nm, ~ 1 μm , ~ 1.4 μm y ~ 1.7 μm) depositaron perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ por el método de deposición secuencial, y encontraron que la mayor PCE de 9% se obtenía con longitudes de 600 nm, dado que una mayor longitud incrementa la recombinación y disminuye el voltaje de circuito abierto (V_{oc}). Las PeSCs basadas en 1DHNA de TiO_2 fueron comparadas con PeSCs que usaban nanotubos de TiO_2 , nanoalambres de ZnO y nanoalambres de ZnO@TiO_2 como ETM para estudiar las mejoras que ofrecen estas estructuras jerárquicas. Los 1DHNA alcanzaron una PCE de 1.5, 2.3 y 2.8 veces mayor que los arreglos unidimensionales (NT TiO_2 , NW ZnO@TiO_2 y NW ZnO) respectivamente, atribuido a un aumento en la recolección de la luz y mayores sitios de nucleación para el crecimiento de la perovskita. De igual forma, Amassian y col.³⁷ sintetizaron arreglos jerárquicos de nanofibras de TiO_2 por la técnica de electrohilado y crecimiento posterior de nanobarras de TiO_2 sobre la superficie de las nanofibras por ruta hidrotérmica. Los 1DHNA fueron empleados como ETM en PeSCs con configuración FTO/ TiO_2 1DHNA/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /spiro-OMeTAD/Ag, obteniendo PCE promedio de 15.03% y PCE máxima de 15.50%. Comparadas con PeSCs de control con la misma configuración, pero que contenían nanofibras de TiO_2 como ETM y PCE promedio de 11.65% y PCE máxima de 12.25%, encontraron que los 1DHNA poseen menos defectos superficiales, mejor transporte de electrones que minimizan la recombinación y mejor recolección de la luz debido a los efectos de dispersión originados por las estructuras jerárquicas.

A diferencia de los estudios anteriormente mencionados en donde se utilizan estructuras 1D y 1DHNA de TiO_2 en celdas solares, hasta el momento no existe ningún reporte que emplee dichas estructuras en aplicaciones de LEDs.

1.3. Objetivo General

Evaluación de arreglos jerárquicos de nanoestructuras 1D de TiO₂ y perovskitas híbridas de plomo utilizados en celdas solares y dispositivos emisores de luz.

1.4. Objetivos Específicos

- Síntesis y caracterización de arreglos jerárquicos de nanoestructuras 1D obtenidas mediante una secuencia de pasos por el método hidrotérmico.
- Evaluación del uso de arreglos jerárquicos 1D de TiO₂ como material conductor de electrones en celdas solares mesoscópicas de perovskita.
- Estudio del efecto de las diferentes perovskitas CH₃NH₃PbI₃ y CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x en el desempeño de las celdas solares de perovskita.
- Análisis del comportamiento de arreglos jerárquicos 1D de TiO₂ y CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x en aplicaciones LEDs.

Referencias

- [1] Peng J., Lu L., Yang H., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 19 255-274 (2013).
- [2] Branker K., Pathak M.J.M., Pearce J.M. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 15 4470–4482 (2011).
- [3] International Energy Agency (IEA) (2014).
- [4] Macka M., Piasecki T., Dasgupta P.K. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 7 183-207 (2014).
- [5] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T., *J. Am. Chem. Soc.*, 131 6050–6051 (2009).
- [6] Jeon N.J., Noh J.H., Yang W.S., Kim Y.C., Ryu S., Seo J., Seok S.I., *Nature*, 517 476–480 (2015).
- [7] Bertoluzzi L., Sánchez R.S., Liu L., Lee J.-W., Mas-Marzá E., Han H., Park N.-G., Mora-Seró I., Bisquert J., *Energy Environ. Sci.*, 8 910–915 (2015).
- [8] Gao P., Graetzel M., Nazeeruddin M.K., *Energy Environ. Sci.* 7 2448-2463 (2014).
- [9] Deschler F., Price M., Pathak S., Klintberg L.E., Jarausch D.-D., Higler R., Hüttner S., Leijtens T., Stranks S.D., Snaith H.J., Atatüre, M., Phillips R.T., Friend R.H., *J. Phys. Chem. Lett.*, 5 1421-1426 (2014).
- [10] Tan Z.-K., Moghaddam R.S., Lai M.L., Docampo P., Higler R., Deschler F., Price M., Sadhanala A., Pazos L.M., Credgington D., Hanusch F., Bein T., Snaith H.J., Friend R.H., *Nat. Nanotechnol.*, 9 687-692 (2014).
- [11] Kim Y.H., Cho H., Heo J.H., Kim T.S., Myoung N., Lee C.L., Im S.H., Lee T.W., *Adv. Mater.*, 27 1248-1254 (2015).
- [12] Best Research Cell Efficiencies: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg (consultado: junio de 2016).
- [13] Wang J., Wang N., Jin Y., Si J., Tan Z.K., Du H., Cheng L., Dai X., Bai S., He H., Ye Z., Lai M.L., Friend R.H., Huang W., *Adv. Mater.*, 27 2311-2316 (2015).

-
- [14] Nazeeruddin M.K., Kay A., Rodicio I., Humphrybaker R., Muller E., Liska P., Vlachopoulos N., Grätzel M., *J. Am. Chem. Soc.*, 115 6382–6390 (1993).
- [15] Yan R.X., Gargas D., Yang P.D., *Nat. Photonics*, 3 569–576 (2009).
- [16] Sheng X., He D., Yang J., Zhu K., Feng X., *Nano Lett.*, 14 1848–1852 (2014).
- [17] Roh D.K., Chi W.S., Jeon H., Kim S.J., Kim J.H. *Adv. Funct. Mater.*, 24 379–386 (2014).
- [18] Liao W.-P., Hsu S.-C., Lin W.-H., Wu J.-J., *J. Phys. Chem. C*, 116 15938–15945 (2012).
- [19] Im J.-H., Lee C.-R., Lee J.-W., Park S.-W., Park N.-G., *Nanoscale*, 3 4088–4093 (2011).
- [20] Kim H.-S., Lee C.-R., Im J.-H., Lee K.-B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Yum J.-H., Moser J. E., M. Grätzel, Park N.-G., *Sci. Rep.*, 2 591 (2012).
- [21] Burschka J., Pellet N., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., *Nature*, 499 316–319 (2013).
- [22] Mitzi D.B., Chondroudis K., Kagan C.R., *IBM J. Res. & Dev.*, 45 29–45 (2001).
- [23] Era M., Morimoto S., Tsutsui T., Saito, S., *Appl. Phys. Lett.* 65 676–678 (1994).
- [24] Qiu J., Qiu Y., Yan K., Zhong M., Mu C., Yan H., Yang S., *Nanoscale*, 5 3245–3248 (2013).
- [25] Kim H.S., Lee J.W., Yantara, N., Boix P.P., Kulkarni S.A., Mhaisalkar S., Grätzel M., Park N.G., *Nano Lett.*, 13 2412–2417 (2013).
- [26] Qin P., Paulose M., Dar M.I., Moehl T., Arora N., Gao P., Varghese O.K., Grätzel M., Nazeeruddin M.K., 11 5533–5539 (2015)
- [27] Wang X., Sun L., Zhang S., Wang X., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 [3] 1361–1365 (2014).
- [28] Baram, N.; Ein-Eli, Y., *J. Phys. Chem. C*, 114 9781–9790 (2010).
- [29] Sauvage F., Di Fonzo F., Bassi A.L., Casari C.S., Russo V., Divitini G., Ducati C., Bottani C.E., Comte P., Grätzel M., *Nano Lett.*, 10 2562–2567 (2010).
- [30] Yu Y., Zhang P., Guo L., Chen Z., Wu Q., Ding Y., Zheng W., Cao Y., *J. Phys. Chem. C*, DOI: 10.1021/jp500252g (2014).
- [31] Feng X.J., Zhu K., Frank A.J., Grimes C.A., Mallouk T.E., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 51 2727–2730 (2012).
- [32] Wu W.-Q., Liao J.-Y., Chen H.-Y., Yu X.-Y., Su C.-Y., Kuang D.-B., *J. Mater. Chem.*, 22 18057–18062 (2012).
- [33] Hu A., Li H., Jia Z., Xia Z., *J. Solid State Chem.*, 184 2936–2940 (2011).
- [34] Shao F., Sun J., Gao L., Yang S., Luo J., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3 2148–2153 (2011).
- [35] Li D., Soberanis F., Fu J., Hou W., Wu J., Kisailus D., *Cryst. Growth Des.*, 13 422–428 (2013).
- [36] Yu Y., Li J., Geng D., Wang J., Zhang L., Andrew T.L., Arnold M.S., Wang X., *ACS Nano*, 9 564–572 (2015).
- [37] Mahmood K., Swain B.S., Amassian A., *Adv. Mater.*, 27 2859–2865 (2015).

2. Marco Teórico

2.1 Principios básicos de celdas solares sensibilizadas

Las celdas solares sensibilizadas (SSC) están compuestas de tres elementos principales: el material conductor de electrones (ETM), el material conductor de huecos (HTM) y el material que absorbe la luz (sensibilizador de tinte o semiconductor). Las flechas de la Figura 2.1 indican los procesos fundamentales que ocurren en las SSC: (1) la excitación del absorbedor por un fotón de luz promueve un electrón a un estado excitado del sensibilizador y deja un hueco en la banda de valencia; (2) separación de cargas: el electrón es inyectado a la banda de conducción del ETM, mientras que el absorbedor oxidado es regenerado por un portador de electrones presente en el electrolito (HTM). Los electrones inyectados en el ETM son colectados en la superficie del óxido conductor transparente (TCO) y transportados hacia el contraelectrodo. Además de los procesos de transferencia y transporte, existen varias rutas de pérdida que incluyen la caída del electrón del estado excitado del absorbedor, la recombinación de cargas de los electrones inyectados con los cationes del absorbedor y con especies oxidadas en el HTM (3).

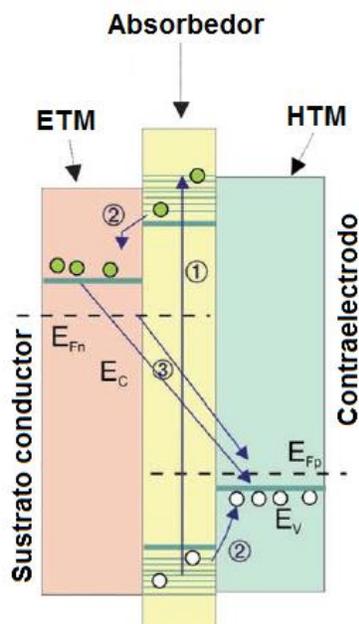


Figura 2.1. Diagrama energético de una celda solar sensibilizada convencional.¹

El espectro característico de la luz solar que irradia a la superficie de la Tierra está dado por la norma ASTM G159, que es conocido como Aire Masa 1.5 (AM1.5). El también llamado AM1.5G puede ser aproximado a $AM = 1/\cos \varphi$, donde φ es el ángulo de elevación del sol, y es utilizado para medir la eficiencia de conversión de la celda solar con una intensidad de radiación solar de 100 mW cm^{-2} .

2.1.1 Parámetros característicos de las celdas solares

Los siguientes parámetros característicos determinan los principales aspectos de la producción de energía eléctrica con una celda solar y son calculados a través de las curvas de densidad de corriente-voltaje (Figura 2.2).

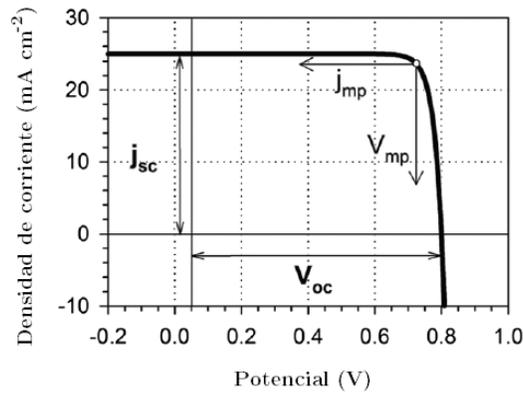


Figura 2.2. Curva J-V característica de una celda solar bajo iluminación con $j_{sc} = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ y $V_{oc} = 0.8 \text{ V}$.¹

- *Fotocorriente*. Está definida como la extracción de los electrones fotogenerados cuando las terminales de la celda solar están conectadas una con otra (sin voltaje ni resistencia de carga), y está cuantificada por la corriente de corto circuito j_{sc} .
- *Fotovoltaje*. Está definido como la diferencia entre el nivel de fermi de los electrones en el ETM y el potencial redox del electrolito cuando no hay paso de corriente, y está cuantificada por el potencial de circuito abierto V_{oc} .
- *Factor de llenado (FF)*. Determina en qué voltaje se puede extraer los electrones como corriente eléctrica, y está definido como la razón de la potencia máxima de la celda solar por unidad de área con respecto del producto entre $j_{sc} \cdot V_{oc}$.
- *Eficiencia de conversión de energía (PCE)*. Está definida como la potencia de salida entre la potencia de entrada, que es la potencia de la luz simulada.

$$PCE = \frac{j_{mp}V_{mp}}{P_{in}} \quad (2.1)$$

2.2 Materiales utilizados en celdas solares

Como se mencionó en el apartado anterior, los materiales que comprenden las SSC son: (i) la capa de óxido (ETM), (ii) el absorbedor (sensibilizador), (iii) el HTM y (iv) el electrodo metálico. Aquí, el papel de cada material afecta el desempeño fotovoltaico de las SSC.

2.2.1 Óxido de Titanio (ETM)

La capa de óxido juega un papel importante, ya que acepta los electrones excitados del sensibilizador. Para este propósito, la banda de conducción del óxido está ubicada más abajo que el estado excitado del sensibilizador para que la inyección de los electrones fotoexcitados proceda desde el sensibilizador hasta la capa de óxido. El óxido de titanio o TiO_2 es el mejor material entre todos los óxidos estudiados en celdas solares debido a que es un semiconductor tipo n, no tóxico, con alta estabilidad química y óptica y resistente a la corrosión.

2.2.1.1 Estructura cristalina de TiO_2

Existen cuatro polimorfismos de TiO_2 conocidos en la naturaleza como son anatasa, rutilo, brookita y TiO_2 (B). Generalmente el rutilo es la fase más estable, mientras que la anatasa, brookita y TiO_2 (B) son metaestables y pueden transformarse en rutilo bajo altas temperaturas. La fase anatasa es obtenida comúnmente en síntesis de soluciones y deposiciones de vapor a temperaturas bajas, mientras que en síntesis a altas temperaturas o con postratamientos de recocido se obtiene la fase rutilo. La fase rutilo tiene una estructura cristalina tetragonal y contiene seis átomos por celda unitaria como se observa en la Figura 2.3. La fase anatasa también tiene una estructura que corresponde a un sistema tetragonal, pero con una distorsión mayor del octaedro (Figura 2.3).

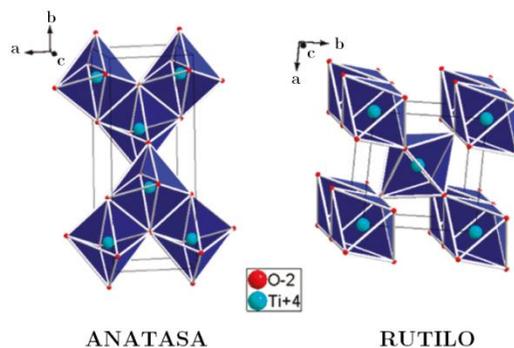


Figura 2.3. Representación de la estructura de la celda unitaria de las fases anatasa y rutilo.²

2.2.1.2 Propiedades de nanoestructuras de TiO_2

Las propiedades físicas y químicas de las nanoestructuras de TiO_2 son afectadas tanto por la estructura electrónica intrínseca como por el tamaño, organización, forma y propiedades superficiales. Las nanoestructuras permiten modificar las propiedades del TiO_2 para maximizar el área superficial, de forma que facilite la reacción de la interfaz entre el TiO_2 y el medio con el que interactúa; así como una mayor movilidad de los electrones que son inyectados en el TiO_2 , para ser colectados de manera eficiente. La modificación de la superficie de los nanomateriales de TiO_2 no solo afecta a la desviación de la energía interfacial, sino que también un impacto significativo en la separación de cargas, transporte y procesos de recombinación.

El TiO_2 tiene una brecha de banda prohibida para la fase anatasa de 3.2 eV, para la fase rutilo de 3.0 eV y para materiales amorfos se reporta una brecha de 3.2 eV a 3.5 eV.³ Para las propiedades eléctricas/electrónicas es crucial la presencia de defectos que provean estados adicionales en la brecha de banda prohibida cercanos a BC o a BV. En el TiO_2 son particularmente importantes las vacancias de oxígeno y los estados Ti^{3+} , que presentan un amplio dominio en las propiedades del material. Típicamente los estados Ti^{3+} están situados cerca de la banda de conducción entre 0.2-0.8 eV. Los electrones pueden estar atrapados en los sitios de Ti^{3+} , o los huecos pueden estar atrapados en los estados del oxígeno. Tales defectos superficiales pueden liberar fácilmente los portadores de carga atrapados a las bandas de conducción o valencia por excitación térmica.

2.2.2 Nanoestructuras jerárquicas 1D de TiO_2

Las nanoestructuras jerárquicas son estructuras de dimensión superior que están ensambladas con bloques de nanoestructuras de dimensiones más bajas, tales como nanopartículas (0D), nanoalambres, nanobarras y nanotubos (1D) y nanocintas (2D). La Figura 2.4 muestra una clasificación de varias arquitecturas jerárquicas de acuerdo a las dimensiones de los bloques con los que son construidas y su consecuente estructura jerárquica. En arreglos jerárquicos compuesto de bloques 0D, las nanopartículas que lo constituyen están unidas de manera aleatoria sin una específica orientación, resultando en numerosas fronteras de grano, a pesar de que tales nanoestructuras típicamente poseen grandes áreas superficiales deseadas para aplicaciones fotovoltaicas. Sin embargo las fronteras de grano actúan como estados trampas para los electrones, dificultando el transporte eficiente de los electrones. En contraste, las nanoestructuras jerárquicas

construidas por bloques 1D proveen una vía directa para el transporte de los electrones fotogenerados en los dispositivos fotovoltaicos.

Nanobloques	Nanoestructuras jerárquicas
0-D nanopartículas	3-D
1-D nanolambres, nanobarras	1-D 2-D 3-D
2-D nanohojas	3-D
3-D nanocubos	3-D

Figura 2.4. Clasificación de nanobloques y estructuras jerárquicas.

2.2.2.1 Síntesis hidrotérmica/solvotérmica de TiO_2

El método hidrotérmico/solvotérmico es ampliamente utilizado para la fabricación de pequeñas partículas en la industria de cerámicos, usando soluciones acuosas o no acuosas. La síntesis se implementa en autoclaves con un contenedor de teflón que provee una presión alta para acelerar la reacción química a temperaturas relativamente bajas (100 °C a 250 °C). Bajo estas condiciones, un fluido supercrítico es formado, incrementando significativamente la solubilidad de la mayoría de los precursores y permitiendo la precipitación de las nanoestructuras de un intervalo amplio de materiales inorgánicos. Debido a la configuración sencilla, operaciones fáciles y resultados de crecimiento deseados, muchos investigadores usan este método para producir arreglos jerárquicos de nanoestructuras 1D.

Cabe resaltar que la estructura líquida del solvente permanece igual por arriba o por debajo del punto de ebullición, debido a que la compresibilidad del líquido es muy

pequeña. Además, cercana al punto crítico, la estructura del solvente es drásticamente alterada por cambios en la densidad del solvente. La presión autógena (en el intervalo de los GPa) creada por la presión de vapor de los solventes tiene un efecto menor en la velocidad de la reacción. De esta manera, no existe la necesidad de diferenciar entre las reacciones a temperaturas por encima o por debajo del punto de ebullición. Por consecuencia, la reacción hidrotérmica/solvotérmica debe ser definida en términos más generales, como la reacción en un medio líquido a altas temperaturas. Además, el solvente es un aspecto importante en el crecimiento ya que controla los estados activos de las especies Ti.

Arreglos jerárquicos de nanoestructuras 1D de TiO_2 de una y dos fases anatasa/rutilo fueron creadas por Oh y col.⁴, sintetizando primero por síntesis hidrotérmica nanoalambres de TiO_2 , que sirvieron como semillas para el posterior crecimiento de ramas de nanobarras utilizando otra vez el método hidrotérmico con TTIP como precursor. La clave para el crecimiento de este tipo de estructuras homogéneamente ramificadas es iniciar la nucleación en las superficies de los nanoalambres, que por lo general requiere de una mayor fuerza impulsora que el crecimiento continuo de las semillas iniciales de los nanoalambres. El diámetro y longitud promedio de las ramificaciones fueron ~ 20 y ~ 150 nm respectivamente. Wang y col.⁵ sintetizaron arreglos jerárquicos de nanoalambres de fase anatasa con ramas de nanobarras de fase rutilo por medio del método hidrotérmico usando una interfaz agua-diclorometano con TiCl_4 como precursor. La Figura 2.5 muestra el arreglo jerárquico de nanoestructuras de TiO_2 obtenidos. Durante la síntesis, el agua reacciona con el precursor TiCl_4 e inicia la nucleación de TiO_2 sobre la superficie de los nanoalambres y la interfaz agua-diclorometano. Conforme la temperatura aumenta, se forman emulsiones de agua en el diclorometano, creando nanopartículas de TiO_2 mediante la hidrólisis del TiCl_4 . Las nanopartículas de TiO_2 colapsan y se adhieren a los nanoalambres de TiO_2 , actuando como núcleo para el crecimiento de las ramas de nanobarras en la etapa siguiente de crecimiento.

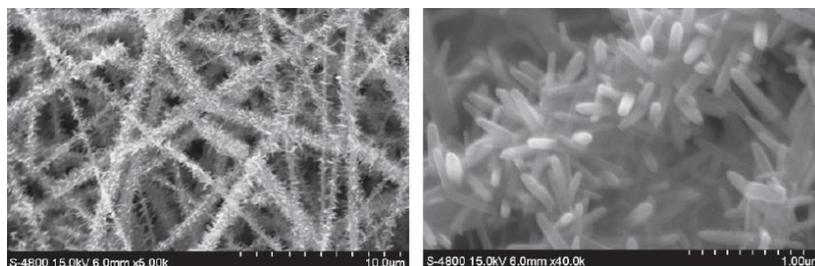


Figura 2.5. Imágenes de los arreglos jerárquicos de TiO_2 obtenidos por síntesis hidrotérmica.⁵

2.2.3 Perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (absorbedor)

2.2.3.1 Estructura cristalina de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$

Las perovskitas pertenecen a una gran familia de compuestos que tienen una misma fórmula general ABX_3 ($\text{X} = \text{oxígeno, nitrógeno o halógeno}$), donde el catión A es usualmente más grande que el catión B (Figura 2.6). La versatilidad que tienen las perovskitas de formar estructuras multidimensionales con la misma fórmula química mediante el uso de varios compuestos, las hace altamente atractivas en el campo de los materiales. Aunque históricamente la mayoría de los materiales estudiados con estructura perovskita son óxidos ($\text{X} = \text{O}$), las perovskitas de haluros, que como su nombre lo indica, emplean un haluro inorgánico (I, Br, Cl) están siendo investigadas en la actualidad por sus propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas.⁶⁻⁸

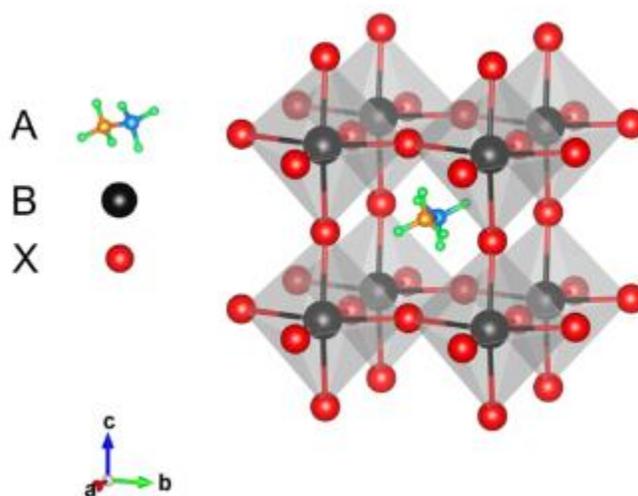


Figura 2.6. Estructura de cristalina de perovskita ABX_3 con $\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $\text{B} = \text{Pb}^{2+}$ y $\text{X} = \text{I, Br, Cl}$.

En el caso de las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas de haluros de plomo, la celda unitaria está compuesta por un catión metilamonio CH_3NH_3^+ localizado entre 8 unidades octaédricas de PbX_6 , mientras que cada uno de los cationes Pb^{2+} está rodeado por 6 aniones X^- como se observa en la Figura 2.6.

La formación de perovskita puede ser estimada usando el factor de tolerancia Goldschmidt (t):

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (2.2)$$

donde r_A , r_B y r_X son los radios iónicos efectivos para los iones en los sitios A, B y X, respectivamente. Generalmente es aceptado que las perovskitas de óxido son estables cuando t está en un intervalo de 0.89 y 1, mientras que en las perovskitas de haluros t está entre 0.85 y 1.11.⁹ Además del factor de tolerancia Goldschmidt, también se utiliza el factor octaédrico (μ) para evaluar la estabilidad de las perovskita. Este factor está relacionado con el octaedro BX_6 por medio de la ecuación $\mu = r_B / r_X$. De acuerdo a este factor, la formación de perovskitas de haluros ocurre para $\mu > 0.442$ y por debajo de este valor el octaedro PbX_6 será inestable y la estructura de perovskita no se formará.⁹

Análisis de rayos X hechos a cristales de perovskitas $CH_3NH_3PbX_3$ han demostrado que las tres estructuras cristalinas que se presentan son: cúbica, tetragonal y ortorrómbica.¹⁰ En general, las perovskitas adoptan estructuras cúbicas y van presentando cambios de fases de cúbica a tetragonal y luego a ortorrómbica conforme la temperatura es reducida. A temperatura ambiente, las perovskitas $CH_3NH_3PbI_3$ y $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ forman una estructura tetragonal mientras que las perovskitas $CH_3NH_3PbCl_3$ y $CH_3NH_3PbBr_3$ forman estructuras cúbicas.

2.2.3.2 Propiedades Fundamentales de $CH_3NH_3PbX_3$

Las perovskitas $CH_3NH_3PbI_3$ y $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ (esta nomenclatura es utilizada de común acuerdo en la comunidad científica, aunque la cantidad de Cl no es significativamente detectable en la mayoría de los casos) son materiales semiconductores con brecha de banda prohibida directa de 1.55 eV, que exhiben una fuerte absorbancia óptica, permitiendo reducir el espesor de película necesario (hasta 500 nm) para absorber en todo el espectro visible. Los espectros de absorción de las perovskitas $CH_3NH_3PbI_3$ y $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ son cercanamente idénticos, con un inicio de absorción cercano a 800 nm. Estudios de fotoluminiscencia demostraron que la longitud de difusión de portadores (L_D) en $CH_3NH_3PbI_3$ es de 100 nm para electrones y huecos, mientras que para $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ es superior a 1 μm .¹¹ Estos resultados están en concordancia con los mayores tiempos de vida presentados por las perovskitas $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ (272.2 ns) comparados con los 9.6 ns de $CH_3NH_3PbI_3$.

Una de las mayores preguntas de las perovskitas híbridas de Pb, es si las especies fotogeneradas son portadores libres o excitones tipo Frenkel. Recientes medidas han reportado que las perovskitas $CH_3NH_3PbI_3$ y $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ presentan una constante dieléctrica relativamente alta ($\mathcal{E} \sim 6.5$), que muestra una fuerte influencia en la energía de

enlace del excitón (E_B). Convencionalmente, una gran \mathcal{E} indica un comportamiento no excitónico porque E_B es comparable a la energía térmica a temperatura ambiente ($kT \sim 26$ meV) y la interacción coulombica electrón-hueco será apantallada. La E_B de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ está en el intervalo de 19-50 meV¹² y de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ está entre 30 y 70 meV¹³, lo cual significa que tanto portadores de cargas libres y excitones tipo Frenkel son fotogenerados. Sin embargo, la comunidad científica está consensuando que la energía de enlace de las perovskitas de haluros de plomo es de 10 meV a temperatura ambiente y por lo tanto tiene un carácter no excitónico bajo iluminación, que las convierte en un material ideal para celdas solares.

2.3 Celdas solares de perovskitas

2.3.1 Clasificación de PeSCs

Las celdas solares de perovskitas pueden ser clasificadas de acuerdo a su estructura en mesoporosas, bicapas y planas, como se muestra en la Figura 2.7.

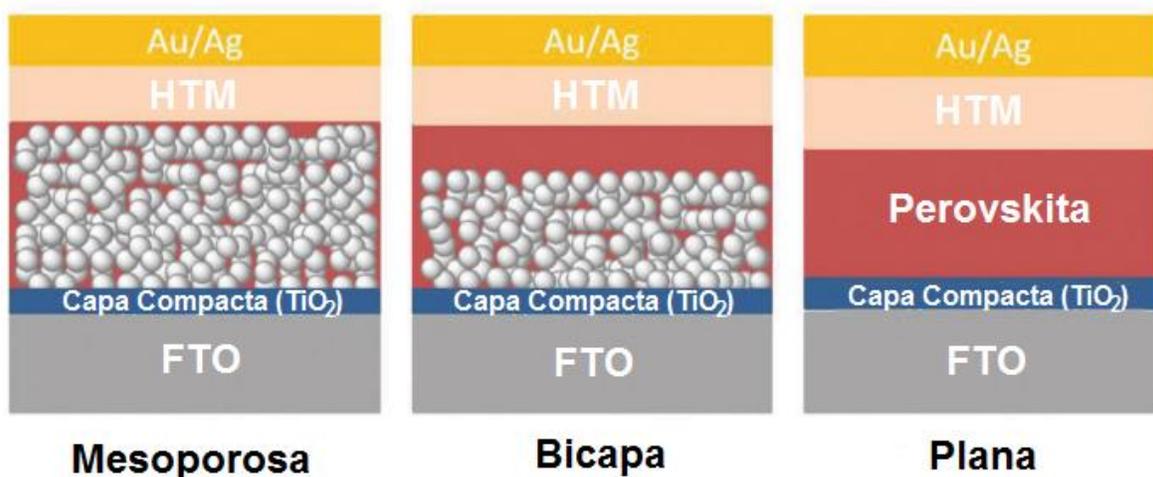


Figura 2.7. Diagrama esquemático de las diferentes estructuras usadas en celdas solares híbridas de perovskita.

2.3.1.1 Estructura mesoporosa

La primera PeSC reportada por Miyasaka y col¹⁴ fue una típica celda solar sensibilizada utilizando un electrolito líquido. La configuración de las PeSCs mesoporosas es similar a las celdas solares sensibilizadas de estado sólido, pero reemplazando el tinte molecular con perovskita de haluro de plomo. En la estructura mesoporosa, la morfología de la perovskita

es controlada principalmente por la forma del ETM, haciendo la deposición de la perovskita fácil y reproducible. Dado que la longitud de difusión de las PeSCs mesoporosas está en el intervalo de 1-2 μm , el espesor de la capa mesoporosa no debe superar 1 μm para que la eficiencia de la celda sea baja debido a la limitación en la eficiencia de la colección de carga. Otra de las principales ventajas asociadas con las PeSC mesoporosas es la baja histéresis en las mediciones de las curvas J-V, ventaja que es utilizada en la estructura bicapa.

Sin embargo, la deposición de la capa mesoporosa usualmente requiere de procesos de recocido a altas temperaturas, el cual es inconveniente para la fabricación de dispositivos a larga escala sobre sustratos de vidrio conductor. Por la razón anterior, es necesario el desarrollo de nuevas rutas de crecimiento de la película mesoporosa.

2.3.1.2 Estructura bicapa

La estructura bicapa de PeSCs fue reportada por primera vez por Burschka y col¹⁵, y está compuesta por una capa de perovskita que cubre por completo la superficie de la capa mesoporosa. Las celdas solares de perovskita con estructura bicapa han obtenido todas las mayores PCE certificadas por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL)¹⁶ con una histéresis de las curvas J-V casi despreciable.

En esta configuración bicapa, la película mesoporosa es usualmente más delgada que las utilizadas en PeSCs mesoporosas y se requiere que la capa que cubre la superficie de la película mesoporosa sea de una de una gran calidad. La combinación de la capa mesoporosa y la capa que la cubre puede ayudar a obtener mayores PCEs con menos histéresis, pero hace que la deposición de la perovskita sea más difícil que la correspondiente en PeSCs mesoporosas.

2.3.1.3 Estructura plana

En 2013, Snaith y col¹⁷ reportaron una PeSC plana sin capa mesoporosa mediante deposición por fase de vapor. Las PeSCs planas presentan la arquitectura más simple de todas las celdas solares de perovskita (Figura 2.7), con configuraciones tipo sándwich semejantes a las celdas solares orgánicas. La principal ventaja es que no presentan la necesidad de una capa mesoporosa de TiO_2 procesada a altas temperaturas, convirtiéndolas en buenas candidatas para la fabricación de PeSCs a bajas temperaturas.

No obstante, la estructura plana presenta su mayor desafío en la deposición de películas delgadas de perovskitas densas, no rugosas y con una perfecta cobertura de la superficie, para prevenir el contacto directo de la capa del HTM con el ETM (capa bloqueadora) y no causar problemas de recombinaciones de electrones y huecos. La mayoría de las PeSCs planas han demostrado una mayor fotocorriente y fotovoltaje que los dispositivos con estructura mesoporosa y bicapa, pero con un peor problema de histéresis.

2.3.2 Métodos de deposición de la capa de perovskita

Para obtener dispositivos de alta eficiencia, es crucial la formación de películas densas de perovskitas con una cobertura completa sobre el sustrato, independientemente del tipo de celda solar de perovskita. Los métodos de deposición de perovskita pueden ser clasificados en métodos de spin-coating de un paso, métodos de deposición secuencial, deposición de vapor de fuente dual y procesos en solución asistidos con vapor (Figura 2.8). Solo se hablará de los métodos en solución, debido a que solo se trabajará con estos procesos de deposición en esta tesis.

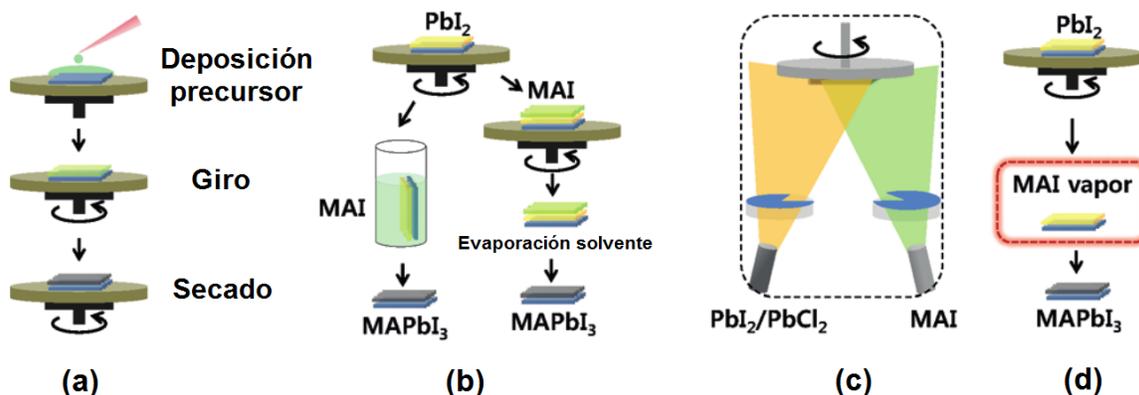


Figura 2.8. Esquema representativo de los métodos de deposición de perovskita. (a) Método de spin-coating de un paso, (b) método de deposición secuencial, (c) deposición de vapor de fuente dual y (d) proceso en solución asistido con vapor.

2.3.2.1 Método de spin-coating de un paso

En el método de un paso, la formación de la película de perovskita experimenta dos pasos importantes: la remoción del exceso de solvente a través de la evaporización y la cristalización de la película sólida de perovskita. En el método clásico de un paso, estos dos pasos ocurren de manera simultánea durante el proceso de spin-coating y/o su posterior proceso de secado.

Para preparar la solución precursora de perovskita, primero el haluro de metilamonio $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) es sintetizado mediante una reacción equimolar de metilamina y HX en un solvente apropiado. El precipitado de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ es secado al vacío y recristalizado para mejorar la pureza. Luego $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ y PbX_2 ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ y Cl), son mezclados con una razón molar estequiométrica de 1:1 para $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ o con una razón molar no estequiométrica de 3:1 para $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y disueltos a temperaturas elevadas en solventes polares (DMF, DMSO, GBL, etc.) para formar la solución precursora. Entonces, esta solución es utilizada para ser depositada por spin-coating sobre un sustrato conductor transparente con una capa del ETM.

El principal problema en los métodos de un paso, es que las películas de perovskita presentan una uniformidad y cristalinidad. Por lo anterior, para obtener una buena PCE y reproducibilidad de los resultados es necesario controlar de manera cuidadosa parámetros de deposición como solubilidad, temperatura de evaporación, presión de vapor, viscosidad, entre otros.

2.3.2.2 Método de deposición secuencial

En un típico método de dos pasos, la formación de la película de perovskita es una reacción de fase heterogénea entre la capa precursora sólida de PbI_2 y la solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. Las dos principales características de la deposición secuencial son: (1) la morfología de la película final de perovskita está fuertemente influenciada por la capa de PbI_2 , y (2) la velocidad de la reacción está determinada por la difusión de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en la red cristalina de PbI_2 .

La solución precursora de PbI_2 es calentada comúnmente entre 60-70 °C y depositada via spin-coating sobre un sustrato con ETM para obtener una película de PbI_2 uniforme y compacta. Después, es sumergida en una solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en isopropanol y transformada en cristales de perovskita. Usando una mezcla de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ en el segundo paso es posible sintetizar perovskita mixta $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$.

La estructura mesoporosa provee suficiente área superficial para una mayor cantidad de la película de PbI_2 depositada y mejor difusión de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, convirtiendo al método de deposición secuencial idóneo para obtener perovskitas de buena calidad en las configuraciones mesoporosas. En contraste, la conversión de PbI_2 en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ es más difícil debido al limitado acceso para la difusión e intercalación de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en las películas

compactas de PbI_2 en la configuración plana. El PbI_2 que queda sin reaccionar lleva a un bajo desempeño en PeSCs y se ha encontrado que disminuye la transferencia electrónica.¹⁸

2.4 Principios básicos de diodos emisores de luz

La Figura 2.9 muestra la estructura típica de un diodo emisor de luz (LED). Un LED se compone de las siguientes capas:

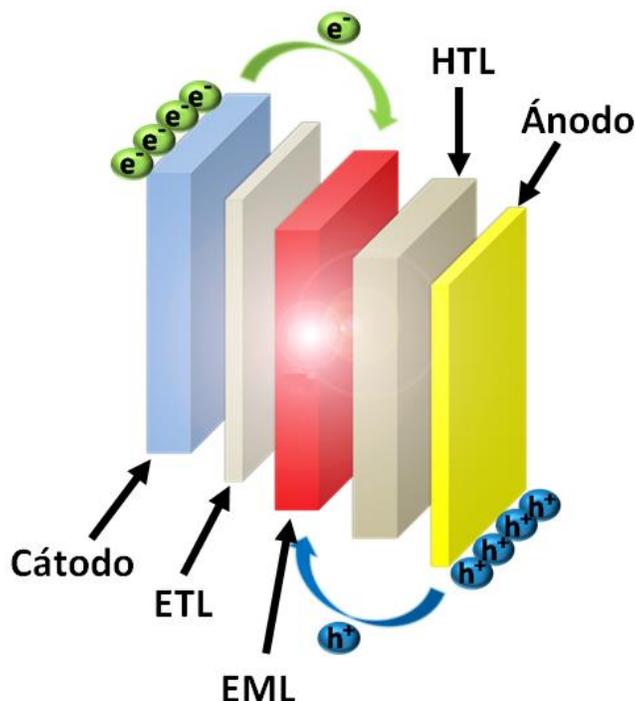


Figura 2.9. Representación esquemática de la arquitectura de un diodo emisor de luz.

- *Cátodo*. Es una capa transparente y conductora con una función de trabajo alta ($\Phi \sim 4.7-4.9$ eV) depositada sobre un plástico claro o vidrio. Tiene como función inyectar los electrones al LED desde la fuente de potencial.
- *Capa transportadora de electrones (ETL)*. Esta capa es decisiva para el correcto funcionamiento del dispositivo, ya que además de ser buena transportadora de electrones debe tener propiedades para bloquear los huecos y prevenir recombinaciones no radiativas.
- *Capa emisora (EML)*. Se encuentra entre las ETL y HTL, y es donde ocurre el proceso de recombinación entre los electrones y huecos que producirá la emisión de luz. Esta capa debe ser buena emisora de fotones visibles o infrarrojos, con alta eficiencia, tiempo de vida y pureza en el color.

- *Capa transportadora de huecos (HTL)*. Es la capa encargada del transporte de huecos y bloqueo de electrones, previendo que los electrones puedan alcanzar el electrodo opuesto y se recombinen con los huecos.
- *Ánodo*. Es típicamente un metal cuya función es la de inyectar huecos hacia EML y se encuentra en la parte superior de los LEDs.

El principio básico de operación de un LED consiste en la aplicación de un potencial mediante una fuente de potencial externa de unos cuantos voltios conectada al LED, de forma tal que dos tipos de portadores de carga son inyectados desde electrodos opuestos, electrones desde el cátodo y huecos desde el ánodo. Cuando los electrones y huecos libres se encuentran dentro la EML, son fuertemente enlazados como pares electrón-hueco y entonces pueden decaer radiativamente y emitir fotones.¹⁹ El color de la luz depende del tipo de material utilizado en la capa emisora y básicamente está determinado por su brecha de banda energética. Por lo tanto, cambiando esos materiales activos es posible variar la emisión de la luz en todo el intervalo visible e infrarrojo del espectro de luz.

2.4.1 Parámetros característicos de los LEDs

Aparte de las características espectrales, el parámetro más importante para la caracterización de los dispositivos LEDs es la eficiencia cuántica de electroluminiscencia (EQE), también conocida como eficiencia cuántica externa.

- *Eficiencia cuántica externa (EQE)*. Es una medida de que tan eficientemente son extraídos los fotones generados dentro del dispositivo al paso de una corriente. Está descrita como la razón entre el número de fotones (P_{ext}) y el número de portadores de carga inyectados (n_e)²⁰:

$$EQE = \frac{P_{ext}}{n_e} \quad (2.3)$$

- *Espectro de electroluminiscencia*. Es un gráfico de intensidad contra longitud de onda, que está relacionado con el color que emisión del LED y mide la intensidad de electroluminiscencia emitida por una muestra a una determinada longitud de onda. El área bajo la curva representa la intensidad de electroluminiscencia integrada.

2.4.2 Aspectos físicos de los LEDs

2.4.2.1 *Electroluminiscencia*

La luminiscencia es la emisión espontánea de luz causada por la recombinación de electrones y huecos dentro de un material desde estados más energéticos hacia estados menos energéticos. Existen muchos tipos de luminiscencia, que incluye quimioluminiscencia producida por reacciones químicas, principalmente oxidaciones a bajas temperaturas; triboluminiscencia producida por roce o aplastamiento de cristales y bioluminiscencia producida por organismos microscópicos vivos, entre otros. Si la luminiscencia es causada por la aplicación de un potencial eléctrico, se llama electroluminiscencia.²¹ Para observar el fenómeno de electroluminiscencia es necesario que los electrones y huecos migren desde el cátodo y ánodo respectivamente, hasta la capa emisora de luz. En esta capa ocurrirá la recombinación radiativa de electrones y huecos y generación de electroluminiscencia (ver Figura 2.9).

2.4.2.2 *Recombinación radiativa*

El resultado de cualquier proceso de recombinación es la transición de un electrón que ocupa un estado de mayor energía hacia un estado vacío de menor energía, acompañado por la liberación de energía que es la diferencia entre esos dos estados. Un proceso de recombinación electrón-hueco en un semiconductor puede ser radiativo o no radiativo. En un proceso de recombinación radiativa, la energía liberada es emitida como radiación electromagnética (fotón). En un proceso de recombinación no radiativa, no existe emisión de radiación y la energía liberada es eventualmente convertida en energía térmica en forma de vibraciones de la red cristalina (fonón). Estos procesos son esquematizados en la Figura 2.10. Solo los procesos radiativos son útiles para el funcionamiento de los LEDs. Los procesos de recombinación radiativa, o también llamada bimolecular siempre involucran un electrón y un hueco al mismo tiempo.

Existen principalmente dos diferentes procesos de recombinación radiativa:

- *Recombinación banda a banda*, se produce cuando se recombina un electrón de la banda de conducción y un hueco de la banda de valencia.

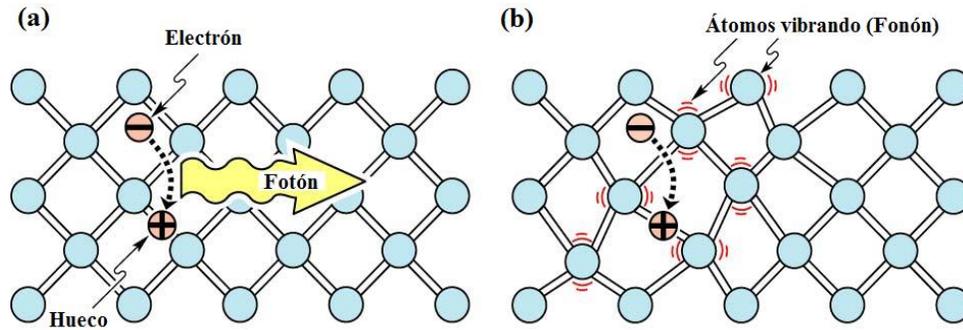


Figura 2.10. (a) Recombinación radiativa de un par electrón-hueco acompañado por la emisión de un fotón. (b) Recombinación no radiativa, la energía liberada es convertida a fonones.²²

- *Recombinación excitónica*, es cuando se recombina un par electrón-hueco, y su energía es ligeramente menor que la brecha de banda prohibida del semiconductor (ver Figura 2.11a).

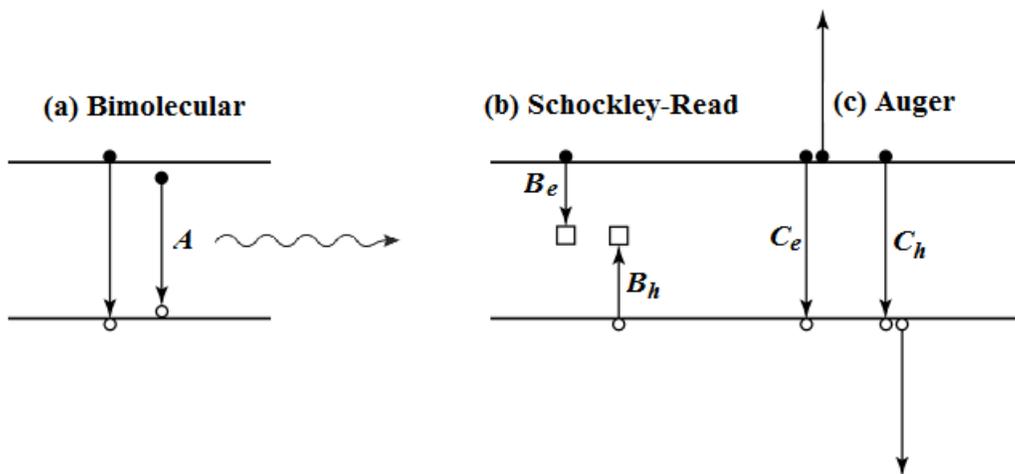


Figura 2.11. Procesos de recombinación de portadores en un semiconductor. (a) Recombinación bimolecular: (i) recombinación banda a banda y (ii) recombinación excitónica. (b) Recombinación Shockley-Read: (i) captura de un electrón, B_e y (ii) captura de un hueco, B_h . (c) Recombinación Auger: (i) dos electrones y un hueco, C_e y (ii) dos huecos y un electrón, C_h .

2.4.2.3 Recombinación no radiativa

- *Recombinación Shockley-Read*. Existen varios mecanismos físicos por los cuales ocurre la recombinación no radiativa. La causa más común de recombinación no radiativa son los defectos en la estructura cristalina e incluyen átomos de impurezas no deseados, defectos nativos y dislocaciones. En compuestos semiconductores, los defectos nativos son principalmente defectos intersticiales y

vacancias y crean centros de recombinación con niveles energéticos dentro de la brecha de banda prohibida, particularmente si se encuentra la mitad de la brecha como se muestra en la Figura 2.11b.

Un proceso Shockley-Read es un proceso de recombinación que ocurre por la captura de un portador, sea electrón o hueco, por un centro de recombinación. Un centro de recombinación está disponible para la captura de un electrón solo si no se encuentra ocupado previamente por un electrón, mientras que estará disponible para la captura de un hueco solo si no está ocupado por un electrón.

- *Recombinación Auger.* Es un proceso de tres cuerpos que requiere la participación de dos electrones y un hueco, o de un electrón y dos huecos. Como se muestra en la Figura 2.11c, en una recombinación Auger la energía liberada por la recombinación banda a banda de un electrón y un hueco es absorbida como energía cinética por un tercer portador, ya sea electrón o hueco. Esta energía es eventualmente transferida como energía térmica hacia la red cristalina del semiconductor con el relajamiento del portador hasta el borde la banda.

2.4.3 Perovskita como emisor de luz

Como se explicó anteriormente en la sección 2.2.3, las perovskitas de haluros de plomo con metilamonio con composición química $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_{3-n}\text{Y}_n$, donde CH_3NH_3 y Pb son cationes y X y Y pueden ser aniones de I, Br o Cl, han sido materiales ampliamente estudiados en los últimos 6 años en optoelectrónica. Esta perovskita es un semiconductor híbrido orgánico-inorgánico con brecha de banda prohibida directa y espectralmente sintonizable entre 390 y 790 nm a través del control de la composición de haluros (Figura 2.12).

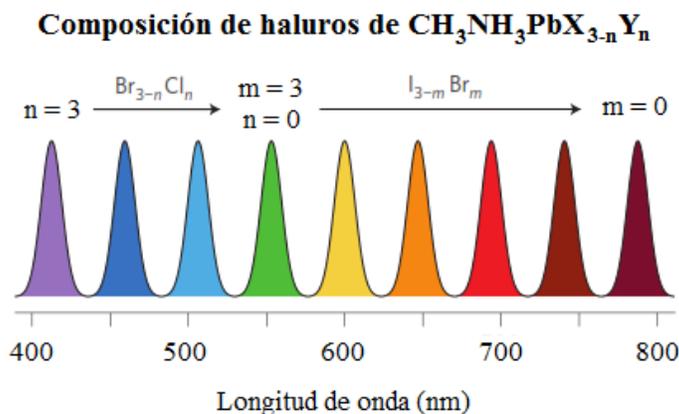


Figura 2.12. Sintonización de la longitud de onda de emisión de acuerdo a la composición de haluros en perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_{3-n}\text{Y}_n$.

Muchas de las propiedades físicas fundamentales de las perovskitas que han llevado a un progreso de las eficiencias en las celdas solares, también son aplicables en el desempeño de dispositivos LEDs. Las perovskitas poseen un inicio de absorción óptico muy pronunciado, con un coeficiente de absorción de 10^5 cm^{-1} cercano al borde de la banda²³, sobrepasando al GaAs, que es el material semiconductor líder en los dispositivos optoelectrónicos comerciales. Cuanto mayor sea la absorción de un semiconductor, mayor será su capacidad para convertir luz en corriente eléctrica. Además de las grandes movilidades de los portadores de carga en las perovskitas, que permiten alcanzar altos niveles brillo a bajos potenciales y las convierten en materiales promisorios para LEDs, poseen una brecha de banda con un mínimo de estados trampa que incrementa la recombinación radiativa banda a banda.

2.4.4 Diodos emisores de luz de perovskitas

Un LED típico de perovskita PeLED (Figura 2.13a), consiste en una capa emisora o activa de perovskita depositada entre una capa transportadora de electrones (ETL) y una capa transportadora de huecos (HTL). Bajo polarización directa, los portadores de carga son inyectados hasta la capa de perovskita donde se recombinan de forma radiativa y emiten luz de una longitud de onda específica, dependiendo de la composición química utilizada como se aprecia en la Figura 2.12. Los PeLEDs eficientes usan electrodos que inyectan fácilmente portadores de carga hacia la región activa y previenen que las cargas pasen a través del dispositivo y produzcan quenching en los contactos. La Figura 2.13b muestra algunos de los materiales que han sido reportados en la literatura para la construcción de PeLEDs, utilizando diferentes ETL y HTL.²⁴⁻²⁷

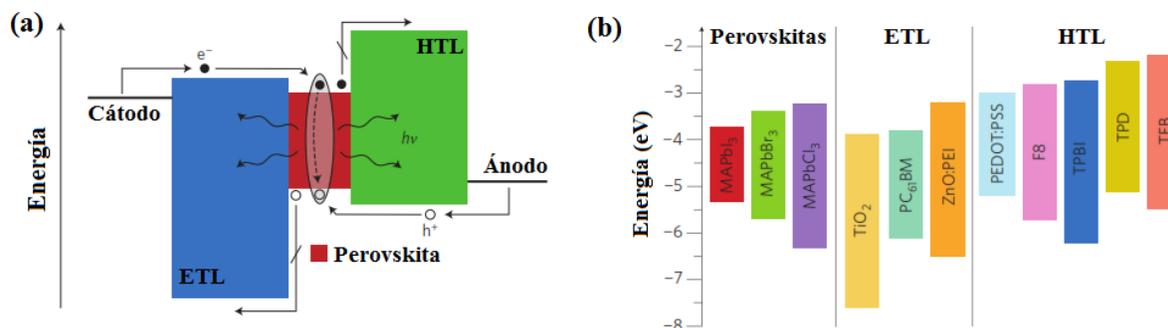


Figura 2.13. (a) Diagrama energético de diodos de perovskita PeLEDs. (b) Alineamiento energético de bandas de perovskitas de haluros con metilamonio y varios ETL y HTL reportados de PeLEDs.

El desempeño electrónico y óptico de los PeLEDs es altamente sensible al método de síntesis de la película. La selección del solvente y precursor, las condiciones de recocido y secado, la razón y concentración de los reactivos y la secuencia de deposición, son factores determinantes en la calidad de la película. El perfecto balance de emisión y absorción de la perovskita está en conexión con el excelente desempeño fotovoltaico y comportamiento como LED.

La inherente baja energía de enlace en las perovskitas, de aproximadamente unos pocos meV, es un factor limitante en el desarrollo de PeLEDs de alta eficiencia. Para promover recombinación radiativa, las películas de la capa emisora deben ser lo suficientemente delgadas para confinar espacialmente los portadores de cargas. Actualmente, la producción de películas de perovskita ultra delgadas con un completo cubrimiento del sustrato presenta una gran dificultad, y actualmente se muestra como un desafío para la obtención de altas eficiencias.

2.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) ha sido probada como una herramienta útil para la investigación de diferentes tipos de celdas solares, tales como las celdas solares sensibilizadas con tintes, donde los diferentes procesos iónicos y electrónicos está bien diferenciados.²⁸

En general, la técnica de EIS consiste en la medición de una corriente eléctrica alterna (AC) a una cierta frecuencia angular ω , $I(\omega)$, cuando un cierto voltaje AC, $V(\omega)$, es aplicado al sistema o viceversa. La impedancia está definida como:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (2.4)$$

Donde las cantidades de corriente y voltaje presentan las siguientes características:

- I. Son amplitudes complejas de una perturbación sinusoidal (AC).
- II. Son pequeñas perturbaciones.

Pequeñas perturbaciones son requeridas para obtener una impedancia lineal, es decir, $I(\omega)$ es lineal con respecto a $V(\omega)$ y viceversa, de forma tal que se cumpla la ecuación 2.4 y $Z(\omega)$ sea independiente de la amplitud. La impedancia, por ser un número complejo

expresado de forma matemática como $Z' + jZ''$, puede ser representada mediante un diagrama de Nyquist con la parte real Z' en el eje de las abscisas y la parte imaginaria Z'' en el eje de las ordenadas, tal y como se muestra en la Figura 2.14.

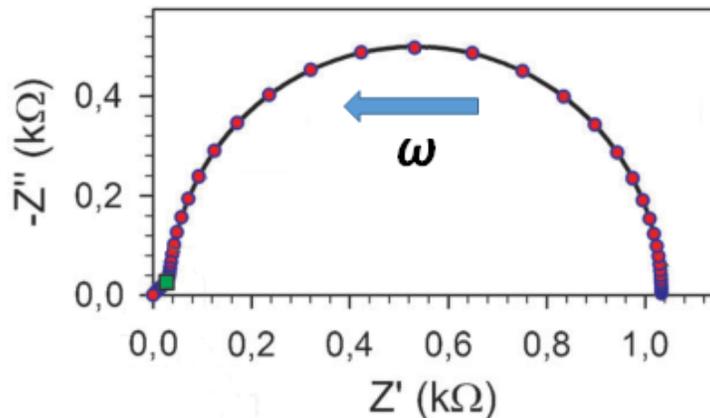


Figura 2.14. Diagrama de Nyquist de un espectro de impedancia.²⁹

Durante una medida de impedancia, el sistema es idealmente mantenido en un estado estable fijo por la imposición de restricciones tales como corriente directa (DC), intensidad de iluminación, entre otros, y la $Z(\omega)$ es medida mediante un barrido de un amplio intervalo de frecuencias (desde mHz hasta MHz). Esta técnica muestra arcos bien definidos en los diagramas de Nyquist para diferentes procesos iónicos y electrónicos a diferentes tiempos característicos. Desafortunadamente el uso de EIS en PeSCs ha sido bastante compleja, debido a la cantidad de procesos que ocurren de manera simultánea, tales como el transporte de los electrones y huecos y movimiento iónico.

2.5.1 EIS en celdas solares de perovskita

En celdas solares, el comportamiento de transporte y recombinación produce un espectro característico denominado como modelo de línea de transmisión (TL), que ha sido ampliamente utilizado en DSSC y SSSC.^{29,30} El modelo TL está definido como una línea recta asociada al transporte de carga, seguida por un arco a bajas frecuencias debido a un acoplamiento de capacitancias asociado a la recombinación. El ajuste de esta TL permite separar los parámetros resistivos asociados al transporte, R_{tr} , y a la recombinación, R_{rec} .

La Figura 2.15a muestra un patrón característico de un espectro de impedancia encontrado en experimentos de EIS en PeSC, donde los datos experimentales son graficados como

puntos y el ajuste como línea. Los datos se ajustan empleando un circuito eléctrico equivalente mostrado en la Figura 2.15b.

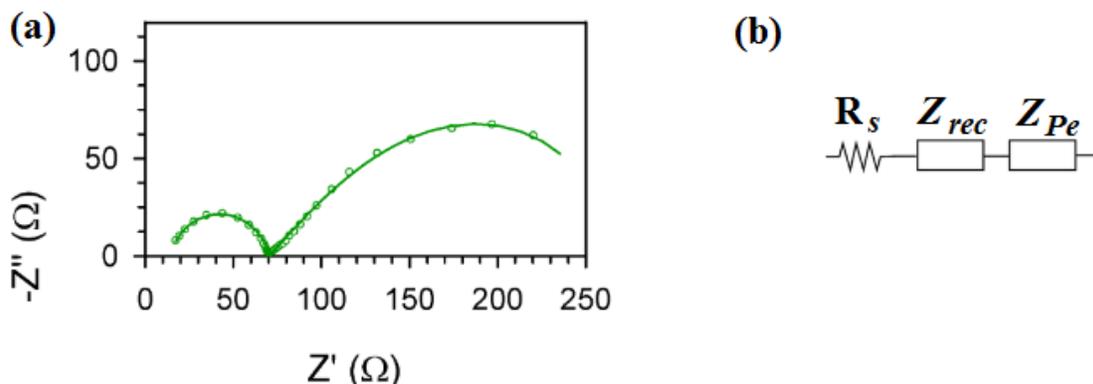


Figura 2.15. (a) Espectro de impedancia característico de PeSCs. (b) Circuito equivalente para el ajuste de datos experimentales.³¹

El espectro de impedancia está básicamente formado por dos arcos, uno a altas frecuencias (baja Z') y uno a bajas frecuencias (alta Z'). Los elementos del circuito equivalente para ajustar los datos obtenidos de manera experimental son:

- R_s es la resistencia en serie atribuida a los cables y el sustrato conductor utilizado la colección de electrones.
- Z_{rec} es la impedancia debida a los contactos selectivos o la interfaz de estos contactos con la película de perovskita. Esta contribución es responsable de los procesos que aparecen a altas frecuencias en los diagramas de Nyquist. Para ajustar esta parte, uno o dos circuitos R-CPE (elementos de fase constante) son empleados, dependiendo de si se observa uno o dos arcos en el espectro. Un circuito R-CPE está compuesto por una resistencia en paralelo con un CPE.
- Z_{Pe} es la impedancia a la capa de perovskita. Para su ajuste, es utilizado un circuito TL o R-C dependiendo de si se puede distinguir o no una línea recta, respectivamente.

Referencias

- [1] Nayak P.K., Garcia-Belmonte G., Kahn A., Bisquert J., Cahen D., *Energy Environ. Sci.*, 5 6022-6039 (2012).
- [2] Dambournet D., Belharouak I., Amine K., *Chem. Mater.*, 22 1173-1179 (2010).
- [3] Roose B., Pathak S. Steiner U., *Chem. Soc. Rev.*, 44 8326-8349 (2015).
- [4] Oh J.-K., Lee J.-K., Kim H.-S., Han S.-B., Park K.-W. *Chem. Mater.*, 22 1114-1118 (2010).
- [5] Wang C., Zhang X., Shao C., Zhang Y., Yang J., Sun P., Liu X., Liu H., Liu Y., Xie T., Wang D.J., *Colloid Interface Sci.*, 363 157 (2011).

-
- [6] He X., *Transl. Mater. Res.* 2 030301 (2015).
- [7] Docampo P., Bein T., *Acc. Chem. Res.* 49 339-346 (2016).
- [8] Zhao Y., Zhu K., *Chem. Soc. Rev.*, 45 655-689 (2016).
- [9] Manser J.S., Saidaminov M.I., Christians J.A., Bakr O.M., Kamat P.V., *Acc. Chem. Res.* 49 330-338 (2016).
- [10] Brivio F., Walker A.B., and Walsh A., *APL Mater.* 1 042111 (2013).
- [11] Stranks S.D., Eperon G.E., Grancini G., Menelaou C., Alcocer M.J.P., Leijtens T., Herz L. M., Petrozza A., Snaith H. J., *Science*, 342 341-344 (2013).
- [12] Sum, T.C., Mathews, N., *Energy Environ. Sci.* 7 2518-2534 (2014).
- [13] D'Innocenzo, V., Grancini, G., Alcocer, M.J.P., Kandada, A.R.S., Stranks, S.D., Lee, M. M., Lanzani, G., Snaith H.J., Petrozza, A., *Nat. Commun.*, 5, 3586 (2014).
- [14] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T., *J. Am. Chem. Soc.*, 131 6050-6051 (2009).
- [15] Burschka J., Pellet N., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., *Nature*, 499 316-319 (2013).
- [16] Best Research Cell Efficiencies: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg (consultado: septiembre de 2016).
- [17] Liu M., Johnston M.B., Snaith, H.J., *Nature*, 501 395-398 (2013).
- [18] Zhao Y., Nardes A.M., Zhu K., *Faraday Discuss.*, 176 301-312 (2014).
- [19] Brütting W., Berleb S., Mückl A.G., *Org. Electron.*, 2 1-36 (2001).
- [20] Geffroy B., Le Roy P., Prat C., *Polym. Int.*, 55 572-582 (2006).
- [21] Wood V., Panzer M.J., Bozyigit D., Shirasaki Y., Rousseau I., Geyer S., Bawendi M.G., Bulović V., *Nano Lett.*, 11 2927-2932 (2011).
- [22] Shockley W., *Electrons and Holes in Semiconductors*. Princeton, NJ: Van Nostrand (1950).
- [23] Wolf S.D., Holovsky J., Moon S.-J., Lçper P., Niesen H., Ledinsky M., Haug F.-J., Yum J.-H., Ballif C., *J. Phys. Chem. Lett.*, 5 1035-1039 (2014).
- [24] Tan Z.-K., Moghaddam R.S., Lai M.L., Docampo P., Higler R., Deschler F., Price M., Sadhanala A., Pazos L.M., Credginton D., Hanusch F., Bein T., Snaith H.J., Friend R.H., *Nat. Nanotechnol.*, 9 687-692 (2014).
- [25] Kumawat N.K., Dey A., Kumar A., Gopinathan S.P., Narasimhan K.L., Kabra D., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 13119-13124 (2015).
- [26] Wang J., Wang N., Jin Y., Si J., Tan Z.K., Du H., Cheng L., Dai X., Bai S., He H., Ye Z., Lai M.L., Friend R.H., Huang W., *Adv. Mater.*, 27 2311-2316 (2015).
- [27] Li G., Tan Z.-H., Di D., Lai M.L., Jiang L., Lim J. H.-W., Friend R.H., Greenham N.C., *Nano Lett.*, 15 2640-2644 (2015).
- [28] Fabregat-Santiago F., Bisquert J., Palomares E., Otero L., Kuang D., Zakeeruddin S.M., Grätzel M., *J. Phys. Chem. C*, 111 6550-6560 (2007).
- [29] Bisquert J., Mora-Sero I., Fabregat-Santiago F., *ChemElectroChem*, DOI: 10.1002/celec.201300091 (2013).
- [30] Zhao K., Pan Z., Mora-Seró I., Cánovas E., Wang H., Song Y., Gong X., Wang J., Bonn M., Bisquert J., Zhong X., *J. Am. Chem. Soc.*, 137 5602-5609 (2015).
-

- [31] Juárez-Pérez E.J., Wußler M., Fabregat-Santiago F., Lakus-Wollny K., Mankel E., Mayer T., Jaegermann W., Mora-Sero I., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5 680–685 (2014).

3. Metodología Experimental

3.1 Sustratos

Se emplearon sustratos de vidrio con una capa conductora de óxido de estaño dopado con flúor (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO, Aldrich, espesor 2 mm, $R_s = 15 \Omega$) cortados con dimensiones de 2.5 cm x 2.5 cm, para el crecimiento de los arreglos jerárquicos 1D y deposición de capas compactas.

3.1.1 Remoción de la capa de FTO

Para prevenir un corto circuito entre los caimanes o contactos de los soportes utilizados para las respectivas mediciones, se removió un área de 0.7 cm x 2.5 cm de la capa de FTO. Para esto, colocó cinta mágica en la parte de los sustratos que no será removida la capa conductora. En la parte no cubierta se puso zinc en polvo y se goteó una solución 2M de HCl. Luego, mediante la fricción de un hisopo con el sustrato se retiró la capa de FTO y se probó continuidad con un multímetro para asegurarse de no presentar ninguna conductividad.

3.1.2 Protocolo de limpieza

Posterior a la remoción de la capa de FTO, se lavaron todos los sustratos usando guantes de nitrilo, agua natural y detergente neutro concentrado, antes de ser usados, se lavaron. Luego, se limpiaron con agua desionizada (D.I.) y se desengrasaron ultrasónicamente en una mezcla de 2-propanol, acetona y etanol (1:1:1 v/v) por 15 minutos. Finalmente se enjuagaron con etanol, se secaron con nitrógeno y se almacenaron en una caja petri.

3.2 Síntesis de arreglos 1D de TiO_2

En esta tesis, la síntesis de los arreglos jerárquicos de TiO_2 se hizo mediante una secuencia de dos pasos del método hidrotérmico, donde primero se obtuvieron las nanobarras (NR) depositadas directamente sobre los sustratos de FTO, y luego utilizando las películas de NR como semillas, se crecieron las ramas compuestas por NR de TiO_2 por medio de una

segunda síntesis hidrotérmica. Las variables elegidas para este estudio fueron: la posición del sustrato dentro de la autoclave para ver el impacto en la morfología de las películas y la duración de síntesis para encontrar la longitud idónea de las NR que brinde el mejor desempeño (PCE) dentro de una PeSC.

3.2.1 Síntesis hidrotérmica de nanobarras de TiO_2

Para la preparación de la *solución precursora*, primero se mezclaron 25 mL de agua D.I. con 25 mL de ácido clorhídrico por 15 minutos. Luego, se adicionó 1 mL de isopropóxido de titanio (IV) gota a gota a la mezcla, y se dejó en agitación por 15 minutos hasta obtener una solución transparente.

Para el estudio del impacto de la posición de los sustratos de FTO en la morfología de las películas de NR, se pusieron los sustratos con la superficie conductora inclinada hacia arriba e inclinada hacia abajo dentro de un contenedor de teflón de 100 mL. Posteriormente se colocaron dentro de una autoclave y se pusieron en un horno eléctrico (F6000, Thermolyne) a 180°C por un intervalo de 110-130 min. Cuando la reacción se completa, la autoclave se retira del horno y deja enfriar a temperatura ambiente, lo que toma aproximadamente 1 hora. Las películas se sacaron del contenedor de teflón, se enjuagaron copiosamente con agua D.I. y se secaron a una temperatura de 50°C . La Figura 3.1 muestra un esquema donde se resume un poco el proceso de síntesis hidrotérmica de las películas de NR de TiO_2 .

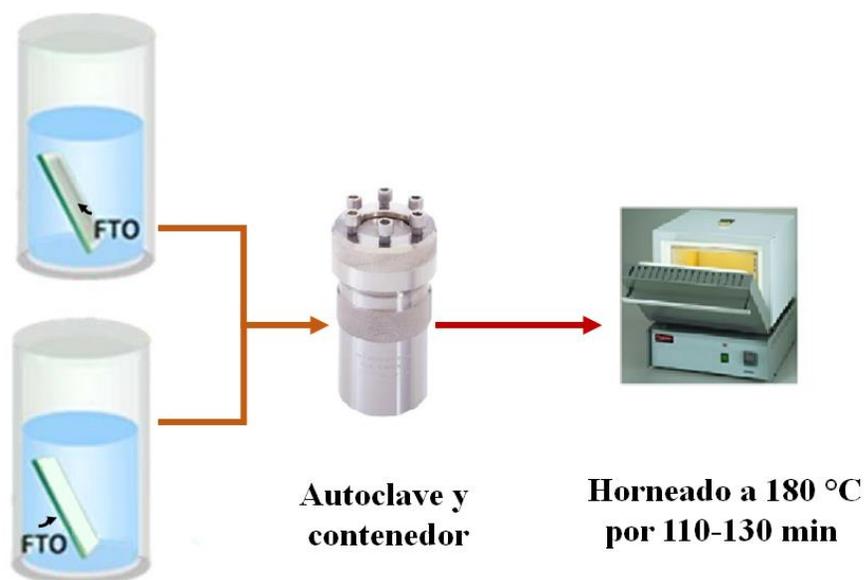


Figura 3.1. Esquema representativo de la síntesis hidrotérmica de NR.

3.2.2 Síntesis hidrotérmica de arreglos jerárquicos de TiO_2

Los arreglos jerárquicos de nanoestructuras 1D (1DHNA) se sintetizaron mediante de un segundo paso del método hidrotérmico, usando los películas de NR previamente sintetizadas como semillas. Para la nueva solución precursora, 2.4 mL de agua D.I. se gotearon lentamente en una mezcla de 20 mL de diclorometano y 0.4 mL de tetracloruro de titanio (TiCl_4) a una temperatura de 0 °C. De nuevo, la solución se puso dentro de un contenedor con los sustratos de FTO con las películas de NR y se llevó a un horno eléctrico a 150 °C por 2 horas. Después de la reacción, la autoclave se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente y las películas de 1DHNA se enjuagaron con etanol y agua D.I., respectivamente y secaron en una parrilla a 60 °C por 30 min. Las películas fueron almacenadas en una cámara de vacío hasta su uso.

3.3 Síntesis de capas compactas de TiO_2

Se utilizaron películas de capas compactas de TiO_2 como dispositivos de control obtenidas por la técnica de rocío pirolítico. Para esto, se preparó una solución precursora compuesta por una solución diluida de diisopropóxido de titanio bis(acetilacetato) (75 % en 2-propanol) en etanol (1:39 v/v). Los sustratos de FTO se colocaron sobre una parrilla calefactora y calentaron hasta alcanzar un temperatura de 450 °C (ver Figura 3.2). Una vez alcanzada la temperatura, se rocío las solución precursora mediante un atomizador utilizando oxígeno comprimido como gas transportador. Después de terminar el rocío, los sustratos se recocieron sobre la placa calefactora por 30 min a 450 °C y luego se enfriaron.

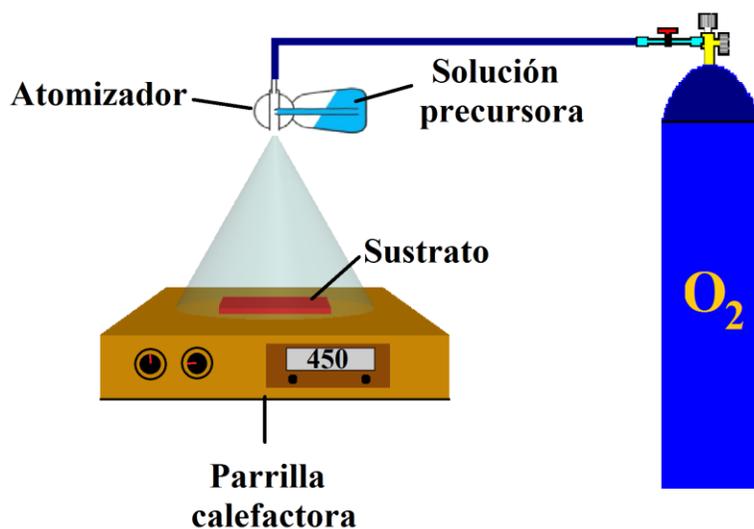


Figura 3.2. Esquema representativo del método de rocío pirolítico de capas compactas de TiO_2 .

3.4 Síntesis de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$

El yoduro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) se sintetizó reaccionando 30 mL de ácido yodhídrico con 27.86 mL de metilamina en un matraz mediante agitación a 0 °C por 2h. Los polvos precipitados se recuperaron por evaporación a 50 °C por 1 h, se disolvieron en etanol, se lavaron con dietiléter y por último se secaron al vacío por 24 h a 60 °C.

3.5 Fabricación de las celdas solares de perovskita

3.5.1 Celdas de arreglos de nanobarras de TiO_2

Para encontrar la influencia de la longitud de las nanobarras en el desempeño de la celda solar y encontrar de esta forma la longitud apropiada, se construyeron PeSCs con cada longitud de NR utilizando la configuración FTO/ TiO_2 NR/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /spiro-OMeTAD/Au. Para la síntesis de perovskita con mezcla de haluros $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, se preparó una solución precursora por medio de la adición de 1 mL de dimetilformamida (DMF) anhidro a una mezcla de 423 mg de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y 246 mg de PbCl_2 y se dejó en agitación durante toda la noche. Luego dentro de una caja de guantes, se depositaron 100 μL de la solución precursora sobre las películas de NR de TiO_2 puestas en un spin coater y se hicieron girar a diferentes velocidades angulares (desde 1000 hasta 4000 r.p.m.) por 60 s, para estudiar el efecto del espesor de la capa perovskita. Para finalizar, las películas se pusieron en una parrilla calefactora por 30 min a 100 °C, seguido por un recocido a 100 °C por una hora adicional en un horno bajo flujo de aire. Este procedimiento es conocido en la literatura como método de spin-coating de un paso como se dijo en el capítulo anterior.

3.5.1 Celdas de arreglos 1D y películas compactas de TiO_2

Por otra parte, se depositó una capa de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ por medio del método de deposición secuencial. Para esto, 20 μL de una solución de PbI_2 que se preparó disolviendo 462 mg de PbI_2 en 1mL de DMF anhidro bajo agitación a una temperatura de 70 °C, fue depositada sobre las diferentes películas de TiO_2 (NR, 1DHNA y capa compacta) y se giró a una velocidad de 3000 r.p.m. por 5 s y 6000 r.p.m. por 5 s. Después del giro, las películas se secaron a 40 °C por 3 min y 100 °C por 5 min, y se enfriaron hasta temperatura ambiente. Para completar la síntesis, las películas se sumergieron en una solución de 2-propanol que contiene 0.04 M de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y secada a 100 °C por 5 min. Todos los pasos de deposición se realizaron dentro de una caja de guantes.

El proceso de fabricación se completó usando la misma formulación y método de deposición del HTM y contraelectrodo para todas las PeSCs. La solución del material transportador de huecos se preparó con 72.3 mg de 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenil-amina)-9,9'-spirobifluoreno (spiro-MeOTAD) en 1 mL de clorobenceno. Entonces, la solución se mezcló con 28.8 μL de 4-tert-butilpiridina (TBP) y 17.5 μL de una solución de 520 mg/mL de sal de litio bis(trifluorometano)sulfonamida (LiTFSI) en acetonitrilo y se depositó sobre las películas de perovskitas a 4000 r.p.m. por 30 s bajo condiciones de aire. Finalmente, para el contraelectrodo se evaporaron térmicamente 60 nm de una película de oro sobre el HTM. Tan pronto se retiraron los sustratos de la evaporadora, todas las muestras se caracterizaron.

3.6 Fabricación de diodos emisores de luz de perovskita

Se fabricaron PeLEDs con las tres diferentes morfologías de TiO_2 y la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ siguiendo la misma metodología y configuración descrita en la sección 3.5.1., pero con la diferencia de que el intervalo de la velocidad angulares utilizados para depositar la perovskita por el método de spin-coating de un paso fue de entre 2000 y 6000 r.p.m.

3.7 Caracterización

Las películas hidrotérmicas sintetizadas de arreglos 1D de TiO_2 y los diferentes dispositivos (PeSCs y PeLEDs) construidos a lo largo de la investigación, se caracterizaron mediante distintas técnicas con el objetivo de determinar sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas, así como los fenómenos de recombinación en aplicaciones optoelectrónicas. A continuación se describen brevemente las técnicas empleadas, así como las condiciones de análisis bajo las cuales se llevaron a cabo las mediciones.

3.7.1 Difracción de rayos X (XRD)

La estructura y composición de la fase cristalina de las películas se determinaron por difracción de rayos X , mediante la técnica de haz rasante (GID), para disminuir la interferencia de los sustratos, utilizando un ángulo de inclinación del haz rasante, $\alpha = 0.5^\circ$ (Apéndice 1). Los patrones de GIXRD se registraron en un difractómetro Rigaku, modelo D/MAX 2200, con una radiación $\text{CuK}\alpha 1$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, entre un intervalo de 2θ de 20 a 70° a temperatura ambiente, con velocidad de barrido de 2° min^{-1} y un tamaño de paso de

0.02°. El voltaje del tubo de XRD fue de 40 kV y la corriente de 40 mA. La Figura 3.3 muestra una fotografía del equipo Rigaku.

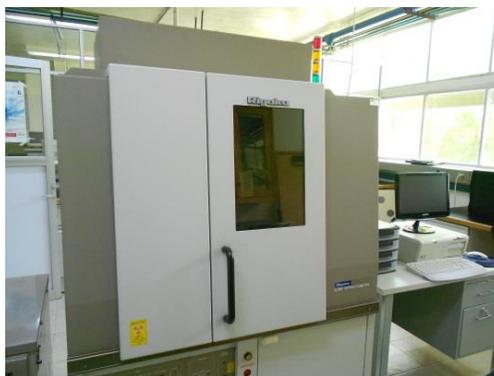


Figura 3.3. Fotografía equipo Rigaku D/MAX 2200.

3.7.1.1 *Tamaño promedio de los cristales*

El tamaño promedio de los cristales de TiO_2 , d_{hkl} , se determinó mediante la ecuación de Scherrer,

$$d_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

Donde,

- d_{hkl} , es el tamaño promedio en dirección normal a los planos;
- k , es la constante de Scherrer o factor de forma del cristal, $k = 0.9$;
- λ , es la longitud de onda de la radiación de $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15406$ nm;
- β , es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra reportado como FWHM por el programa Jade 6.1 en cada difractograma;
- θ , es el ángulo de reflexión de Bragg.

3.7.1.2 *Orientación preferencial*

La orientación preferencial se cuantificó mediante la evaluación del coeficiente de textura del TiO_2 , $P(hkl)_i$, que es calculada usando el método de Harris¹,

$$P(hkl)_i = \frac{\frac{I(hkl)_i}{I_o(hkl)_i}}{\left(\frac{1}{n}\right) \sum_i^n \frac{I(hkl)_i}{I_o(hkl)_i}} \quad (3.2)$$

Donde,

- $I(hkl)_i$, es la intensidad del pico i -ésimo medido en el plano (hkl);
- $I_o(hkl)_i$, es la intensidad del pico i -ésimo estándar (JCPDS) en el plano (hkl);
- n , es el número de picos de difracción, sin tener en cuenta los picos de difracción del sustrato.

3.7.2 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

La morfología y longitud de NR y 1DHNA de TiO_2 , así como espesores de las diferentes capas de los dispositivos se caracterizaron con microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), mediante la técnica de detección de electrones secundarios (Apéndice 2). Las muestras se examinaron en los microscopios FESEM Hitachi, modelo S5500 (ver Figura 3.4) y JEOL, modelo 7001F operados en el intervalo de potenciales de aceleración de electrones entre 1-5 keV, para alcanzar magnificaciones entre 30000-150000X.



Figura 3.4. Fotografía equipo Hitachi S5500.

Para las observaciones de top-view en el microscopio Hitachi S5500, se seccionaron las muestras en formas rectangulares con un cortador de vidrio Fletcher con ruedas de acero, en dimensiones de 4-5 mm de largo y 4-5 mm de ancho. Para las observaciones cross-view hechas en el microscopio JEOL 7001F, las muestras se cortaron por la parte del vidrio (posterior a los depósitos) en toda la mitad del sustrato. Las muestras se adhieren al portamuestra por medio de una cinta de carbono con adhesivo por ambas caras, para favorecer a una conducción eléctrica.

Se utilizó el software ImageJ, sobre las imágenes obtenidas por FESEM para estimar el valor de la dimensión de las nanobarras y ramas de las estructuras jerárquicas, así como dar un estimado del espesor de las películas cuando sea posible.

3.7.3 Espectroscopía UV-Vis

El espectro de absorción de las películas de TiO₂ y de las películas con el sensibilizador, se determinará con un espectrofotómetro Shimadzu 3101- UV/VIS en el intervalo 240-800 nm a una velocidad de 200 nm/min.

3.7.4 Curvas J-V y eficiencia de conversión de energía

Las curvas de densidad de corriente contra potencial ($J-V$) se registraron por medio de una fuente digital de medición Keithley, modelo 2400 y un simulador solar con una lámpara de xenón y filtro espectral AM 1.5G ABET Technologies, modelo Sun 2000. La densidad de potencia del simulador se calibró a una iluminación de 1 sol (100 mW cm⁻²) usando una celda solar de silicio calibrada de acuerdo a las especificaciones del NREL. Todas las medidas se hicieron con una máscara oscura de un área de 0.11 cm² y sin encapsular.

3.7.5 Eficiencia IPCE

Los espectros de IPCE (incident photon-to-current efficiency) se determinaron utilizando una lámpara de xenón QTH Apex Illuminator 100W, modelo Oriel 70528, acoplada con un monocromador, modelo Oriel 95270, controlado por una computadora. La fotocorriente se midió mediante un medidor Oriel Instruments, modelo 70310. Todo el sistema se calibró usando un fotodiodo de silicio.

3.7.6 Espectroscopía de impedancia

Las medidas de impedancia se realizaron en una estación electroquímica Autolab, modelo PGSTAT-30. Diferentes potenciales DC se aplicaron mediante una perturbación de potencial AC sinusoidal de 20 mV en un intervalo de frecuencia de 0.1 Hz hasta 1 MHz bajo condiciones de oscuridad e iluminación, empleando una configuración de 2 electrodos. El espectro de impedancia resultante se ajustó usando el software ZView (Scribner Associates Inc.).

3.7.7 Espectroscopía de fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia (PL) se obtuvieron por medio del uso de un espectrofotómetro, compuesto de un detector CCD Andor-iDUS, modelo DV420A-OE,

acoplado con una rejilla de difracción Newport, modelo 77400. Como fuente de excitación, se empleó un diodo laser comercial que emite en el azul con una longitud de onda de 405 nm y una densidad de potencia de 319 mW cm⁻². Se utilizó filtro de vidrio pasa altas, modelo FGL400S, para atenuar la contribución de luz de excitación.

3.7.8 Eficiencia cuántica externa

Las medidas de EQE se midieron en el espectrofotómetro previamente detallado, bajo oscuridad sin encapsulamiento y bajo condiciones de flujo de nitrógeno y aire. La calibración óptica del equipo se llevó a cabo mediante un diodo LED comercial infrarrojo de GaAs, modelo EL-23G, con pico de emisión en $\lambda_{max} = 940$ nm.

Referencias

- [1] Harris G.B., *Philos. Mag.*, 43 113-123 (1952).

4. Morfología y Estructura Cristalina de Arreglos 1D

En este capítulo de la tesis se presentan los resultados de FESEM y patrones de GIXRD de las diferentes películas hidrotérmicas de nanobarras y arreglos jerárquicos 1D de TiO_2 obtenidas sobre sustratos de FTO. La caracterización morfológica de los arreglos de NR y 1DHNA se realizó en función de la posición de la superficie conductora del sustrato de FTO dentro de la autoclave. Además se estudiaron diferentes longitudes de NR dependiendo de la duración de la reacción a similares condiciones de síntesis. A continuación se muestran los resultados obtenidos modificando la posición del sustrato, donde se puede ver que la ubicación de la cara conductora tiene un impacto en la estructura cristalina y morfología de los arreglos de nanoestructuras de 1D de TiO_2 . Esta sección está basada en la primera parte de la investigación desarrollada en el Laboratorio de Óxidos Metálicos del IER y publicada en “*Recombination Reduction on Lead Halide Perovskite Solar Cells based on Low Temperature Synthesized Hierarchical TiO_2 Nanorods*”.¹

4.1 Arreglos de nanobarras de TiO_2

4.1.1 Efecto de la posición del sustrato

La Figura 4.1a y c muestra las imágenes FESEM de las NR depositadas sobre FTO a 180 °C por 150 min, con la superficie conductora inclinada hacia abajo durante la síntesis hidrotérmica, y la Figura 4.1b y d con la superficie conductora inclinada hacia arriba. Las imágenes muestran que los arreglos de NR sintetizados con la superficie conductora hacia arriba constan de dos partes: nanoflores compuestas de NR en la parte superior y un arreglo NR en la parte inferior. El arreglo de la parte superior está compuesto de NR con longitud promedio de 1.4 μm y una sección transversal rectangular en el extremo de las NR (ver imagen magnificada dentro de la Figura 4.1a). Por otro lado, la longitud de las NR en las nanoflores está en el intervalo de 1.2-1.7 μm con un extremo afilado en forma de punta, como se muestra en la magnificación de la Figura 4.1b y un diámetro promedio de toda una nanoflor es de alrededor de 4.25 μm . En la Figura 4.1a y c, no se observan nanoflores

en la parte superior de los arreglos de NR, lo cual puede ser explicado como que la capa de nanoflores crece por la precipitación de TiO_2 formado en solución por nucleación homogénea, mientras que el arreglo de NR de TiO_2 se forman por nucleación heterogénea en la interfaz FTO/solución. De forma que, colocando la superficie conductora hacia abajo, las partículas de TiO_2 formadas por nucleación homogénea no se agregarán sobre la superficie de los arreglos de NR. La Figura 4.1c muestra una imagen transversal de las NR crecidos directamente sobre el sustrato de FTO, donde se aprecia que los arreglos de las NR están altamente ordenados y bien orientados. Debido a que la superficie conductora juega un papel importante en la síntesis de arreglos de NR, se seleccionó la posición con la superficie conductora inclinada hacia abajo para el desarrollo de los estudios de esta tesis, ya que solo crecen arreglos de NR sin presencia de nanoflores en la parte superior.

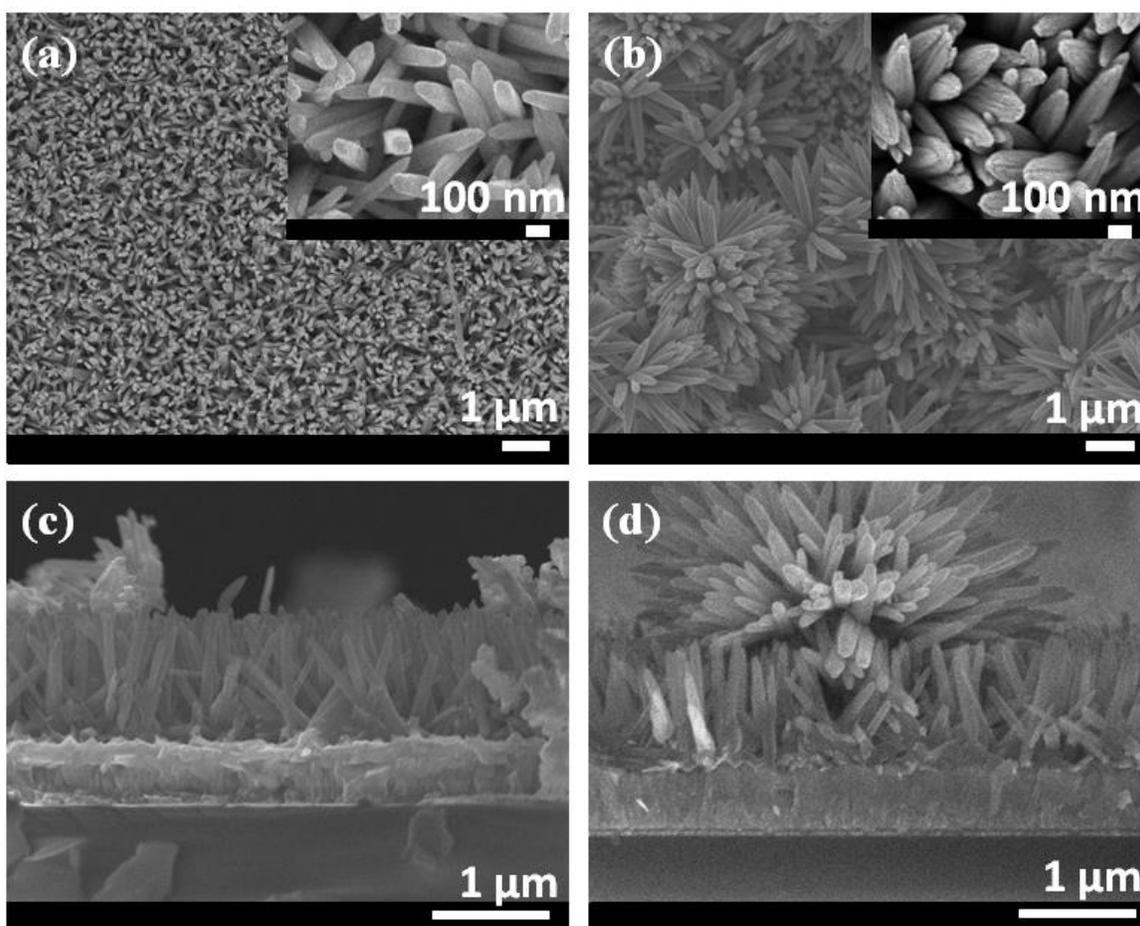


Figura 4.1. Imágenes FESEM de arreglos de NR fabricados $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 150 min. (a y c) Vista superior y transversal de los sustratos con superficie conductora hacia abajo, (b y d) Vista superior y transversal con superficie conductora hacia arriba. Las magnificaciones de (a y b) muestran los extremos de las NR y nanoflores, respectivamente.

4.1.2 Efecto de la duración de crecimiento

Para el desarrollo del estudio de la longitud de las NR en el desempeño de las PeSCs, que se discutirá en el Capítulo 5, se sintetizaron 4 diferentes longitudes de NR de TiO_2 usando similares condiciones de crecimiento, es decir a una temperatura de $180\text{ }^\circ\text{C}$ con 51 mL de solución precursora, y solo se cambió la duración de reacción. En la Figura 4.2a-d se aprecia la evolución de la longitud de NR conforme la duración de reacción incrementa. Después de mantener la reacción por 110, 120, 125 y 130 min, se encontraron longitudes de las NR de ~ 380 , ~ 540 , ~ 700 y ~ 1100 nm, respectivamente. Después de mantener la reacción a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 110 minutos, NR con diámetro promedio de ~ 80 nm crecieron sobre la superficie del sustrato de FTO, con relativamente buena densidad. Conforme la duración de reacción se incrementó hasta 130 min, tanto el diámetro como la densidad de las NR se incrementaron de forma progresiva hasta tener un diámetro promedio de ~ 120 nm.

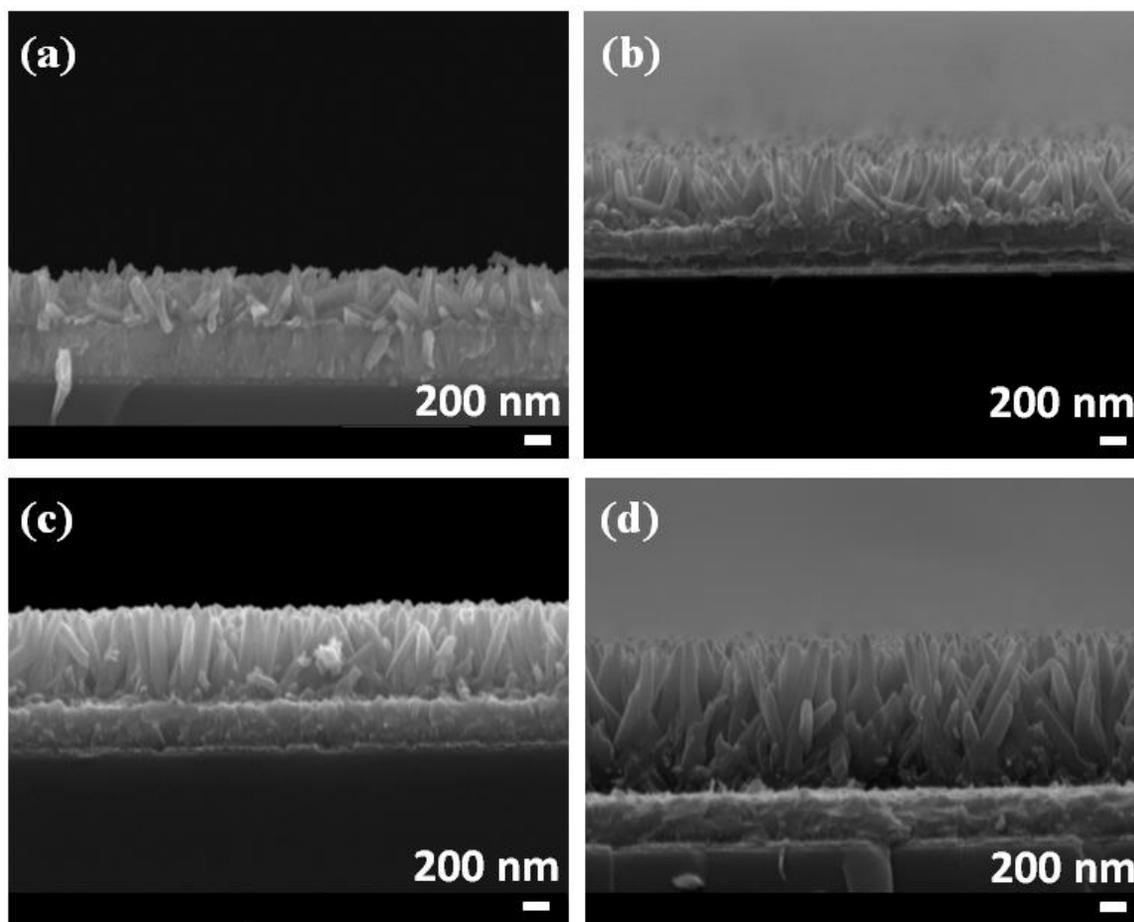


Figura 4.2. Imágenes FESEM transversales de arreglos de NR fabricados $180\text{ }^\circ\text{C}$ a diferentes duraciones de crecimiento. (a) 110 min, (b) 120 min, (c) 125 min y (d) 130min.

La Figura 4.3a-d muestra los patrones GIXRD a 0.5° de los arreglos de NR sintetizados sobre FTO a 180°C por 110, 120, 125 y 130 min, respectivamente. Se aprecia que todos los arreglos de NR presentan picos de difracción que pueden ser indexados como la fase tetragonal de rutilo ($P4_2/mnm$; JCPDS No. 21-1276, $a = b = 0.4593\text{ nm}$ y $c = 0.2960\text{ nm}$), resultado que está en concordancia con otros trabajos reportados en la literatura fabricados mediante síntesis hidrotérmica²⁻⁴. Todos los picos de difracción de los sustratos de FTO corresponde a la fase tetragonal SnO_2 (JCPDS No. 41-1445). El pico de difracción en $2\theta = 36.08^\circ$ corresponde al plano (1 0 1) de rutilo y está significativamente más intenso todos los arreglos de NR en comparación con el patrón de difracción en polvo de rutilo, lo que indica que las NR crecen perpendicular al sustrato en la dirección [1 0 1]. Conforme se aumenta la duración de reacción hasta 130 min, es posible observar un aumento considerable del pico de difracción en $2\theta = 62.7^\circ$ que corresponde al plano (0 0 2) de rutilo, que indica que los NR comienzan a crecer preferencialmente en dirección [1 0 1] con un aumento de temperatura.

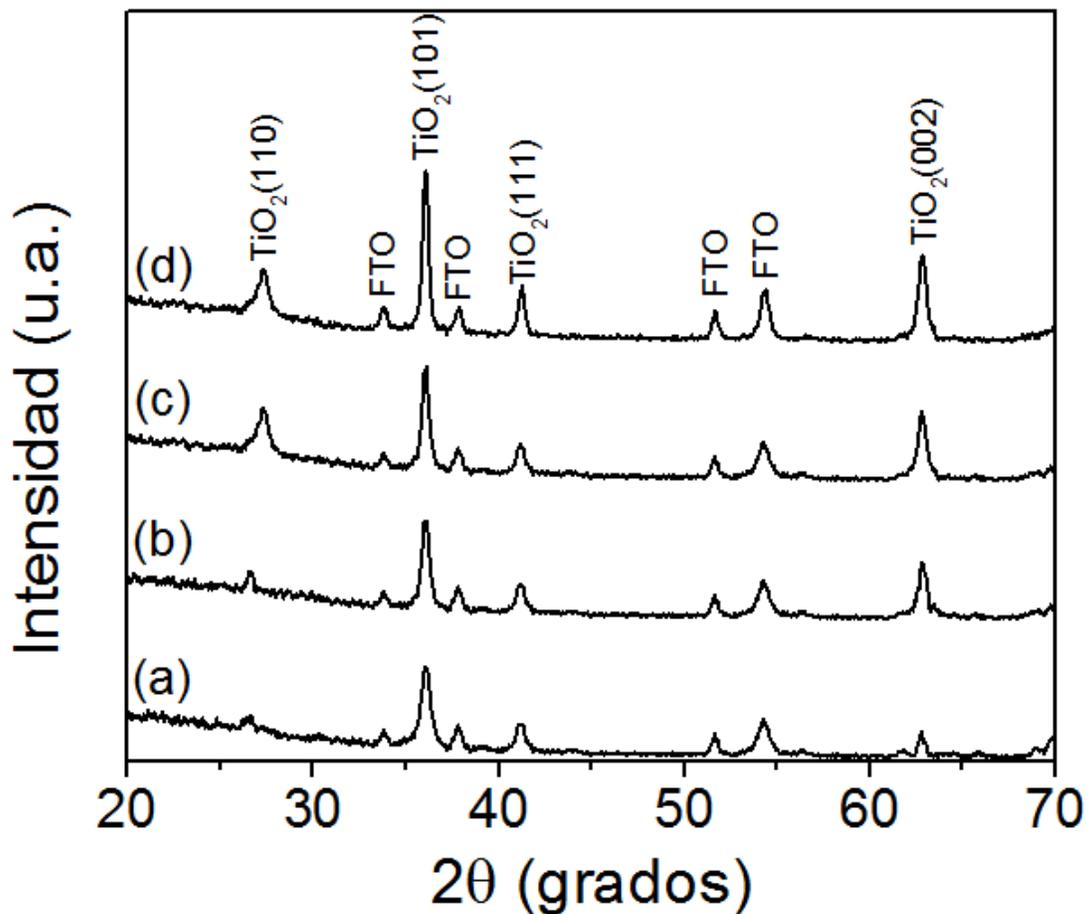


Figura 4.3. Patrones de GIXRD a 0.5° de arreglos de NR fabricados 180°C a diferentes duraciones de crecimiento. (a) 110 min, (b) 120 min, (c) 125 min y (d) 130min.

4.2 Arreglos de estructuras jerárquicas 1D de TiO_2

4.2.1 Efecto de la posición del sustrato

Los arreglos jerárquicos 1D de TiO_2 se crecieron utilizando los arreglos de NR sintetizados previamente como semillas, mediante un segundo tratamiento hidrotérmico a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h como se explicó en la sección 3.2.2. Después de la segunda reacción hidrotérmica se observa que todavía existe el arreglo de NR, pero se presentan diferentes resultados dependiendo de la posición de la superficie conductora del sustrato de FTO dentro de la autoclave (ver Figura 4.4). La Figura 4.4a y c muestra una estructura jerárquica compuesta de nanorramas de pequeñas NR densamente crecidas a lo largo de toda la superficie de las NR primarias de TiO_2 , cuando se colocaron los sustratos con la superficie conductora inclinada hacia abajo. El diámetro y longitud de las NR que forman las nanorramas son de alrededor de ~ 13 y ~ 45 nm, respectivamente. Por el contrario, al colocar la superficie conductora inclinada hacia arriba como se ve en la Figura 4.4b y d, se aprecia una capa compacta depositada entre todos los espacios no ocupado por el arreglo primario de las NR de TiO_2 .

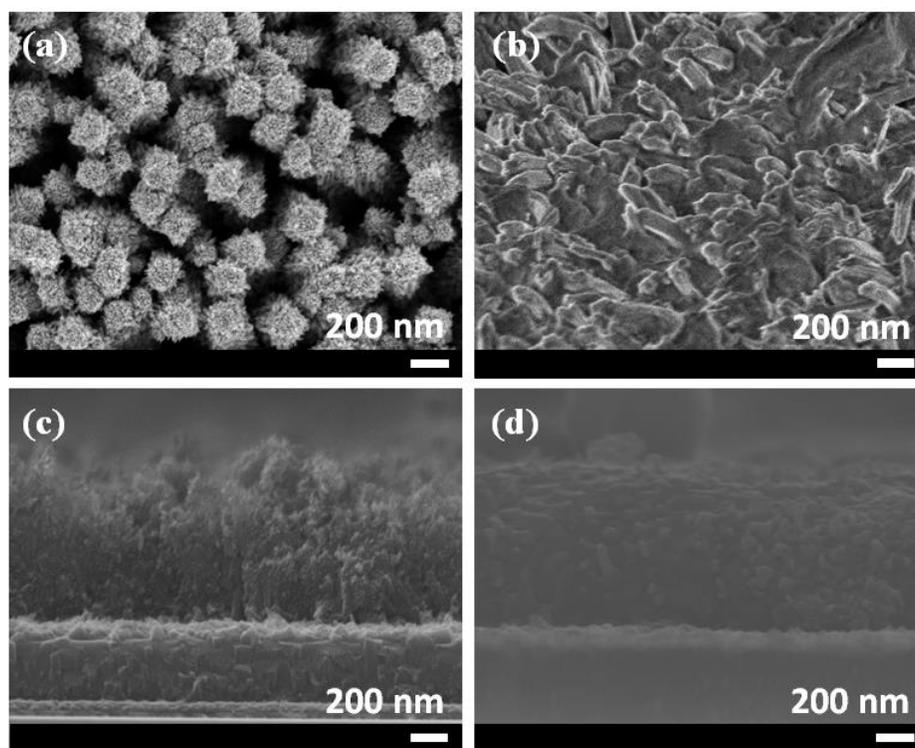


Figura 4.4. Imágenes FESEM de arreglos jerárquicos 1D de TiO_2 . (a y c) Vista superior y transversal de los sustratos con superficie conductora hacia abajo, (b y d) Vista superior y transversal con superficie conductora hacia arriba.

4.2.2 Formación de la estructura jerárquica 1D de TiO₂

Para conocer la estructura cristalina de las NR que componen las nanorramas de las 1DHNA, se empleó la técnica de GIXRD a 0.5°. La Figura 4.5 muestra el patrón de difracción de los arreglos de TiO₂ de NR y los arreglos de 1DHNA crecidos sobre sustratos de FTO. Después del segundo tratamiento hidrotérmico con solución precursora de la mezcla de agua, diclorometano y TiCl₄ por 2 h, se ve en la Figura 4.5b como los arreglos de 1DHNA también pueden ser indexados dentro de la fase tetragonal de rutilo ($P4_2/mnm$; JCPDS No. 21-1276, $a = b = 0.4593$ nm y $c = 0.2960$ nm), al igual que los arreglos de NR de TiO₂. Además, es posible observar un claro aumento en la intensidad de los picos de difracción en $2\theta = 36.08^\circ$ y 41.24° en los arreglos de 1DHNA comparados con los arreglos de NR, los cuales corresponden a la difracción característica de los planos (1 0 1) y (1 1 1) de la fase de rutilo de TiO₂, respectivamente. Esto representa que las nanorramas crecen con una orientación preferencial a lo largo de la dirección [1 0 1] sobre las NR primarias de TiO₂, ya que muestra una mayor intensidad de difracción en el plano (1 0 1) comparado con el patrón de difracción de polvos de la fase de rutilo.

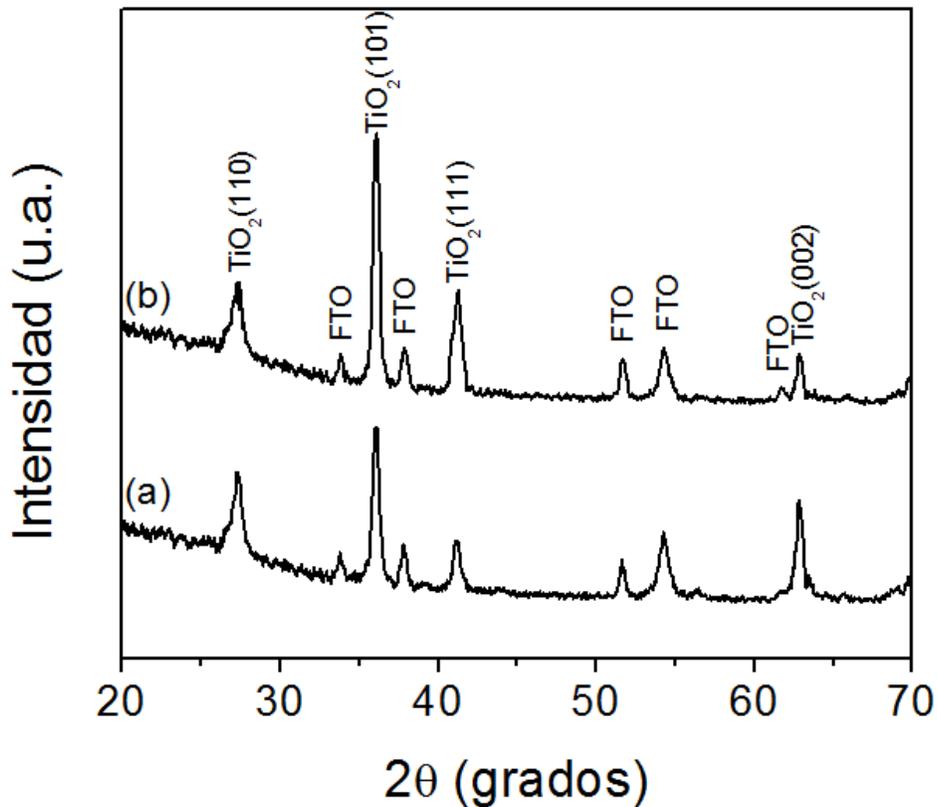
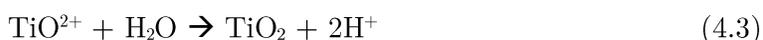
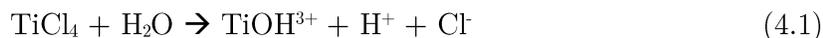


Figura 4.5. Patrones de GIXRD a 0.5° de los arreglos de nanoestructuras crecidos sobre FTO por síntesis hidrotérmica. (a) NR de TiO₂ (b) 1DHNA.

La formación de la estructura 1DHNA se puede explicar mediante el proceso descrito por Wang y col.⁵ En un comienzo de la reacción, se crea una interfaz entre los dos líquidos inmiscibles que componen la solución precursora (agua y diclorometano), donde permanecen las nanopartículas de TiO_2 formadas por la hidrólisis del precursor TiCl_4 como se ha documentado ampliamente en la literatura en los siguientes pasos:⁶⁻⁸



A temperaturas elevadas, particularmente mayores a $40\text{ }^\circ\text{C}$ que es la temperatura de ebullición del diclorometano, se crea una emulsión de agua y nanopartículas de TiO_2 en diclorometano como se muestra en la Figura 4.6. Las gotas de la emulsión llegan a tener contacto con los arreglos de NR crecidos sobre FTO, lo cual causa la adherencia de las nanopartículas de TiO_2 sobre la superficie de las NR primarias que actúan como núcleos energéticamente favorables para el crecimiento de las nanorramas con fase rutilo, y desfavorables para el crecimiento de las NR que forman los troncos de las estructuras jerárquicas de TiO_2 . La alta concentración de iones liberados de Cl^- , causados por la hidrólisis del precursor TiCl_4 (ver ecuación 4.1), favorece el crecimiento de la fase rutilo en lugar de la fase anatasa de los NR que componen las nanorramas.⁴

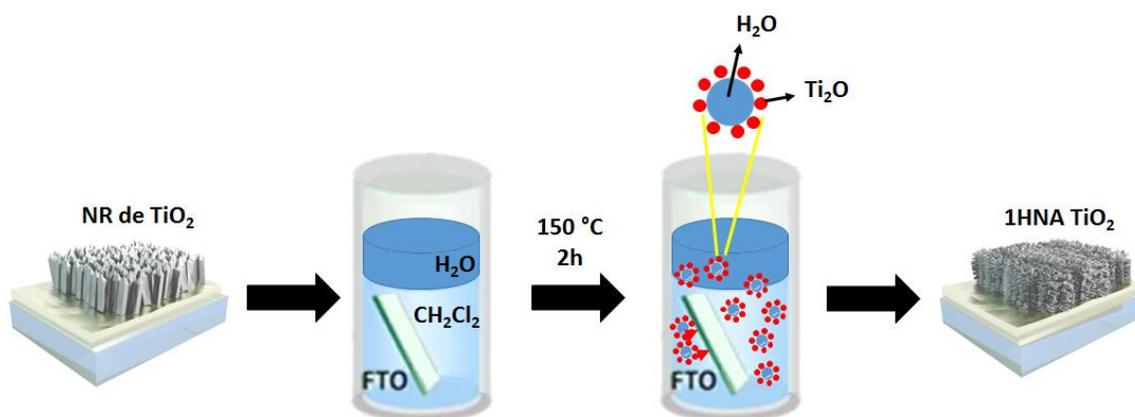


Figura 4.6. Esquema del proceso de formación de la estructura jerárquica 1D de TiO_2 .

Referencias

- [1] Jaramillo-Quintero O.A., Solís de la Fuente M., Sanchez R.S., Recalde-Ruiz I.B., Juarez-Perez E.J., Rincón M.E., Mora-Sero I., *Nanoscale*, 8 6271-6277 (2016).
- [2] Lv M.Q., Zheng D.J., Ye. M.D., Sun L., Xiao J., Guo W., Lin C., *Nanoscale*, 4 5872-5879 (2012).
- [3] Ge M., Cao C., Huang J., Li S., Chen Z., ZhangK.-Q., Al-Deyab S.S., Lai Y., *J. Mater. Chem. A*, 4 6772-6801 (2016).
- [4] Iraj M., Nayeri F.D., Asl-Soleimani E., Narimani K., *J. Alloys Compd.*, 659 44-50 (2016).
- [5] Wang C., Zhang X., Shao C., Zhang Y., Yang J., Sun P., Liu X., Liu H., Liu Y., Xie T., Wang D.J., *Colloid Interface Sci.*, 363 157 (2011).
- [6] Lin Y., Skaff H., Emrick T., Dinsmore A.D., Russell T.P., *Science* 299 226-229 (2003).
- [7] Krishnaswamy R., Sood A.K., *J. Mater. Chem.* 20 3539-3552 (2010).
- [8] Li Y., Liu J., Jia Z., *Mater. Lett.* 60 1753-1757 (2006).

5. Celdas Solares de Perovskitas Basadas en Arreglos 1D

En este capítulo se reporta el empleo de arreglos de nanoestructuras 1D (NR y 1DHNA) de TiO_2 de fase rutilo, como material conductor de electrones en celdas solares de perovskita. En un primer estudio, para conocer la longitud y espesor óptimo de las NR y de la perovskita mixta $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, respectivamente, se fabricaron y midieron los desempeños de PeSCs con las 4 longitudes de NR (~380, ~540, ~700 y ~1100 nm) sintetizadas previamente y los diferentes espesores de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ por medio del control de las velocidades angulares de giro (1000 a 4000 r.p.m.). Por otro lado, se probó el efecto del uso de los arreglos de 1DHNA compuestos de troncos de NR de TiO_2 con longitudes óptimas de 540 nm y nanorramas con longitud de 45 nm, como ETM en PeSCs. Para este segundo estudio, se evaluó tanto la influencia de las diferentes estructuras de TiO_2 (NR, 1DHNA y capa compacta), como el efecto del método de crecimiento de la perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ por el método de spin-coating de un paso y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ por el método de deposición secuencial). PeSCs basadas en 1DHNA y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ alcanzaron la mayor PCE (10.52%) comparadas con PeSCs construidas con las otras estructuras de TiO_2 , debido principalmente a una menor recombinación de carga determinada por espectroscopia de impedancia. Este capítulo está basado en la segunda parte de la investigación desarrollada en el Instituto de Materiales Avanzados de la UJI y publicada en “*Recombination Reduction on Lead Halide Perovskite Solar Cells based on Low Temperature Synthesized Hierarchical TiO_2 Nanorods*”.¹

5.1 PeSCs basadas en arreglos de nanobarras de TiO_2

5.1.1 Efecto de la longitud de las nanobarras

Para la fabricación de PeSCs eficientes con arreglos jerárquicos de TiO_2 (NR PeSCs), se realizaron estudios preliminares de dispositivos con configuración FTO/ TiO_2 NR/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /spiro-OMeTAD/Au como se muestra en la Figura 5.1a. Las 4 diferentes longitudes de las NR de TiO_2 (desde 380 hasta 1100 nm) se seleccionaron con base en estudios previos reportados en la literatura, donde se utilizaron estructuras

mesoporosas de TiO_2 en PeSCs.^{2,4} Brevemente, sobre los arreglos de NR de TiO_2 controlados por la duración de reacción como se explicó en la sección 4.1.2, se depositó una capa de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ por el método de spin-coating de un paso a diferentes velocidades angulares de giro (desde 1000 hasta 4000 r.p.m.). Luego, se depositó una capa de Spiro-OMeTAD por la técnica de spin-coating utilizada como material transportador de huecos (HTM). Por último, se evaporó oro sobre el Spiro-OMeTAD para formar un contacto óhmico (ver Figura 5.1b).

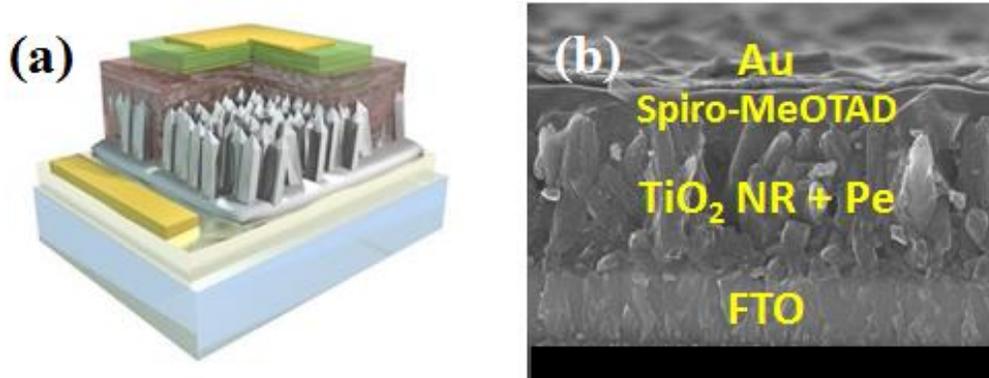


Figura 5.1. (a) Esquema de la configuración de una PeSC basada en NR mostrando las diferentes capas. (b) Imagen FESEM transversal de la configuración mostrada en (a).

La Figura 5.2 muestra los valores de PCE de las NR PeSCs obtenidas para cada una de las longitudes de NR de TiO_2 con diferentes espesores de capas de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Se observa que, independientemente de la velocidad angular de giro usada en el depósito de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, todos los dispositivos NR PeSCs muestran la misma tendencia y presentan un valor máximo de PCE cuando la longitud de las NR es de ~ 540 nm, el cual es un valor muy cercano a las longitudes típicas que se reportan para alcanzar el mayor desempeño de una PeSC.^{2,3,5} Por esta razón, tanto las curvas de densidad de corriente contra potencial (J-V) de los dispositivos NR PeSCs con mejor desempeño bajo una iluminación de 1 sol se muestran en la Figura 5.3, como los parámetros promedios relacionados a este desempeño se enlistan en la Tabla 5.1 (en función de la longitud de NR de TiO_2 y a 2000 r.p.m. de depósito de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$). Es importante señalar que para garantizar la fiabilidad de los resultados, se obtuvo un valor promedio de PCE (PCE_{prom}) de las mediciones de 10 NR PeSCs diferentes y un área de celda de 0.11 cm^2 . Una PCE_{max} de 9.1% y una PCE_{prom} de 8.92% se obtuvieron para longitudes de NR de TiO_2 de 540 nm, con densidad de fotocorriente de corto circuito (J_{sc}) = 17.49 mA cm^{-2} , potencial de circuito abierto (V_{oc}) = 822.63 mV y factor de llenado (FF) = 0.63.

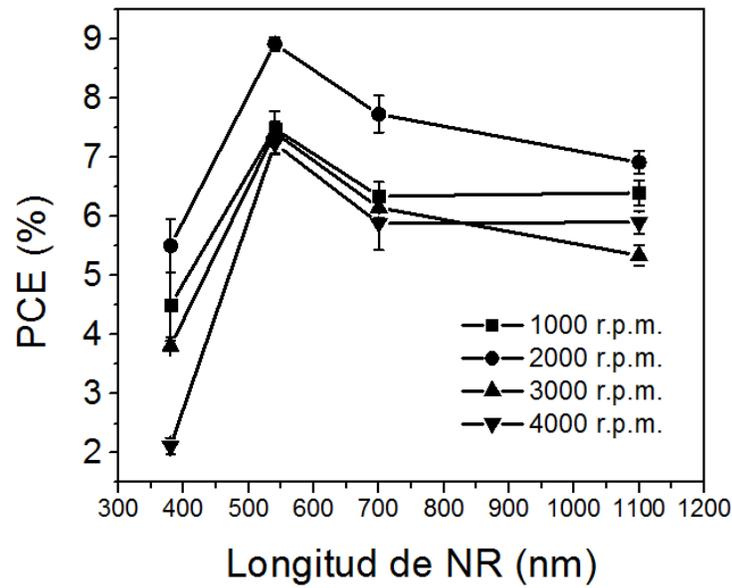


Figura 5.2. Valores de PCE vs. longitud de NR a diferentes velocidades angulares de giro de depósito.

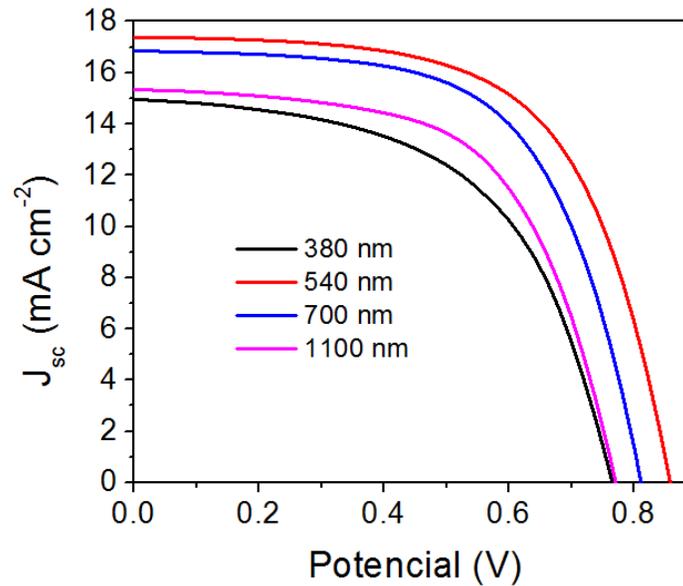


Figura 5.3. Curvas J-V de PeSCs a varias longitudes de NR y 2000 r.p.m. de depósito. Área celda de 0.11 cm².

Tabla 5.1. Parámetros promedios de las curvas J-V y desviaciones estándares de 10 dispositivos NR PeSCs a varias longitudes de NR y 2000 r.p.m. Área de celda de 0.11 cm².

Long. NR (nm)	J_{sc} (mAcm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
380	13.35 ± 0.79	807.95 ± 11.19	50.98 ± 0.63	5.91 ± 0.45
540	17.34 ± 0.15	803.91 ± 18.72	62.45 ± 0.95	8.92 ± 0.08
700	16.48 ± 0.86	797.67 ± 19.53	58.87 ± 1.51	7.73 ± 0.31
1100	15.31 ± 0.11	791.31 ± 15.73	57.11 ± 0.63	6.92 ± 0.22

En contraste a estas condiciones óptimas, PeSCs basadas en NR con longitudes de 380 nm y mayores de 600 nm no son eficientes. En el primero de los casos se encontró un valor bajo de J_{sc} , que está en acuerdo con resultados previos en la literatura usando nanoestructuras 1D de TiO_2 ,^{6,7} donde se sugiere que no se depositó suficiente perovskita sobre ni dentro de estos arreglos. Con longitudes de NR de 700 y 1100 nm, el V_{oc} y el FF disminuyeron hasta valores promedios de 797.67 y 791.31 mV y 58.87 y 57.11%, respectivamente. Este fenómeno también ha sido reportado^{7,8} y se puede deber a una mayor tasa de recombinación de carga por el incremento en la interfaz entre las NR y la perovskita. Tomando en cuenta que la tasa de recombinación es inversamente proporcional a la resistencia de recombinación (R_{rec}),⁹ se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para encontrar la R_{rec} de los dispositivos NR PeSC en función de la longitud de NR. La Figura 5.4a muestra el diagrama de Nyquist de las medidas de impedancias bajo una iluminación de 1 sol y polarización con un potencial de 0.7 V a diferentes longitudes de NR. De la Figura 5.4b se observa como la R_{rec} sigue la misma tendencia ($380 > 540 > 700 > 1100$ nm) que V_{oc} al aumentar la longitud de NR, comprobando que la tasa de recombinación de carga es alta a una mayor interfaz entre las NR y la perovskita. Por todo lo anterior, los parámetros fotovoltaicos dependen fuertemente de la longitud de los NR de TiO_2 .

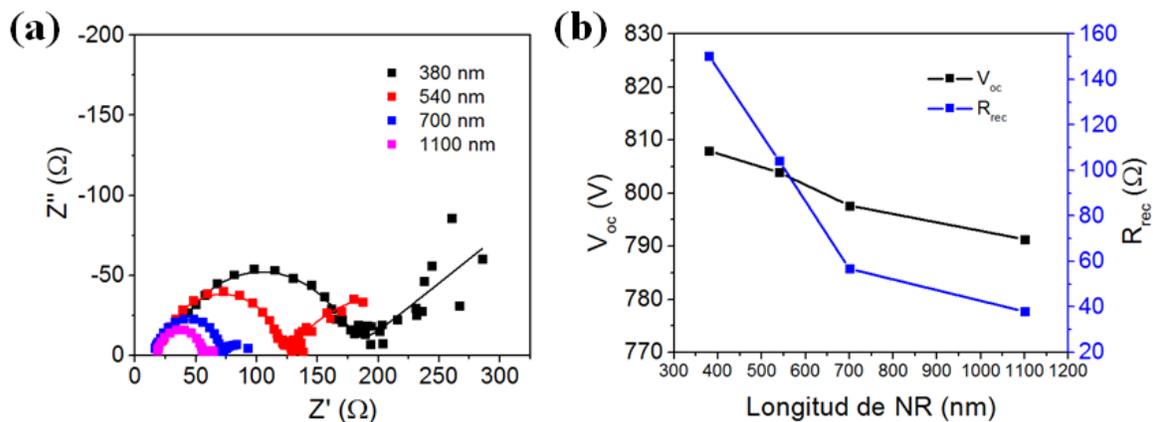


Figura 5.4. (a) Diagrama de Nyquist medidos a 0.7 V y (b) variación de V_{oc} y R_{rec} para PeSCs a diferentes longitudes de NR y 2000 r.p.m. de depósito.

5.1.2 Efecto del espesor de la capa de perovskita

La dependencia del espesor de la capa de perovskita $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ depositada por la técnica de spin coating de un paso sobre las NR (sobre capa) a diferentes velocidades angulares de giro, se muestra en la Figura 5.5. Las mediciones se tomaron sobre 4 muestras

de cada espesor, y se encontró que el espesor de la sobre capa de perovskita incrementa de forma lineal con la disminución de la velocidad angular de giro de depósito. Además, el proceso de depósito se encontró relativamente reproducible con desviaciones estándares promedio de 30 nm asociadas a cada medida del perfilómetro.

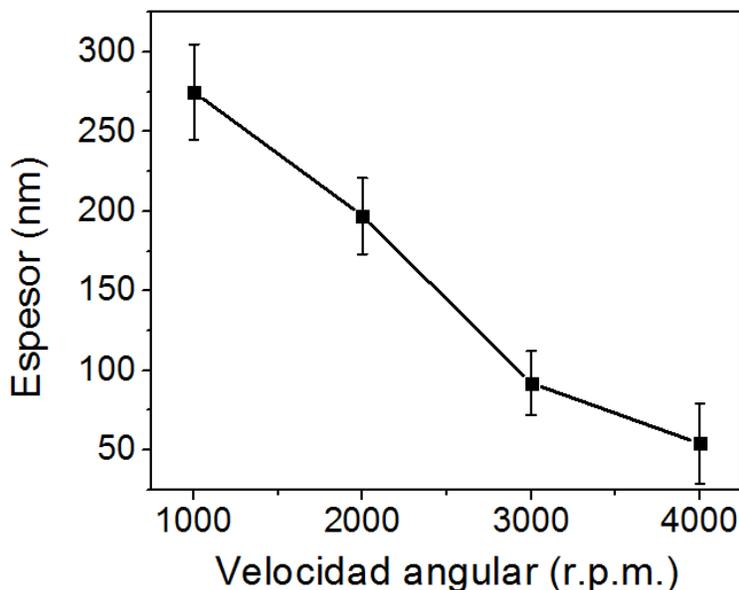


Figura 5.5. Espesor de la sobre capa de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ en función de la velocidad angular de giro de depósito, determinado sobre 4 muestras por perfilometría.

En la Figura 5.6a-c se aprecia la variación de PCE, curvas J-V y espectros IPCE de las NR PeSCs en función del espesor de la capa de perovskita, respectivamente, con configuración FTO/ TiO_2 NR/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /spiro-OMeTAD/Au (ver Figura 5.1). De la Figura 5.6a y de los datos enlistados en la Tabla 5.2, se aprecia que el espesor promedio óptimo de la sobre capa de perovskita independiente de la longitud de NR, es de ~197 nm. Además, se observa una PCE_{prom} de 8.92% para NR PeSCs fabricadas con longitudes óptimas de 540 nm y espesor de la sobre capa de perovskita de 197 nm, mientras que para espesores más delgados o más gruesos el valor de PCE_{prom} está entre 7.1 y 7.49%. Comparando los datos obtenidos de las curvas J-V para todos los dispositivos PeSCs, se distingue que para espesores de sobre capa entre 54-92 nm hay un pequeño incremento de J_{sc} y de FF, que continúa con un incremento considerable cuando se aumenta el espesor de la sobre capa hasta 197 nm.; mientras que el V_{oc} presenta siempre un aumento constante entre el intervalo de espesores de 54 y 197 nm. Estas mejoras en el desempeño de los dispositivos NR PeSCs con el incremento en la sobre capa de perovskita se puede deber a dos factores importantes.

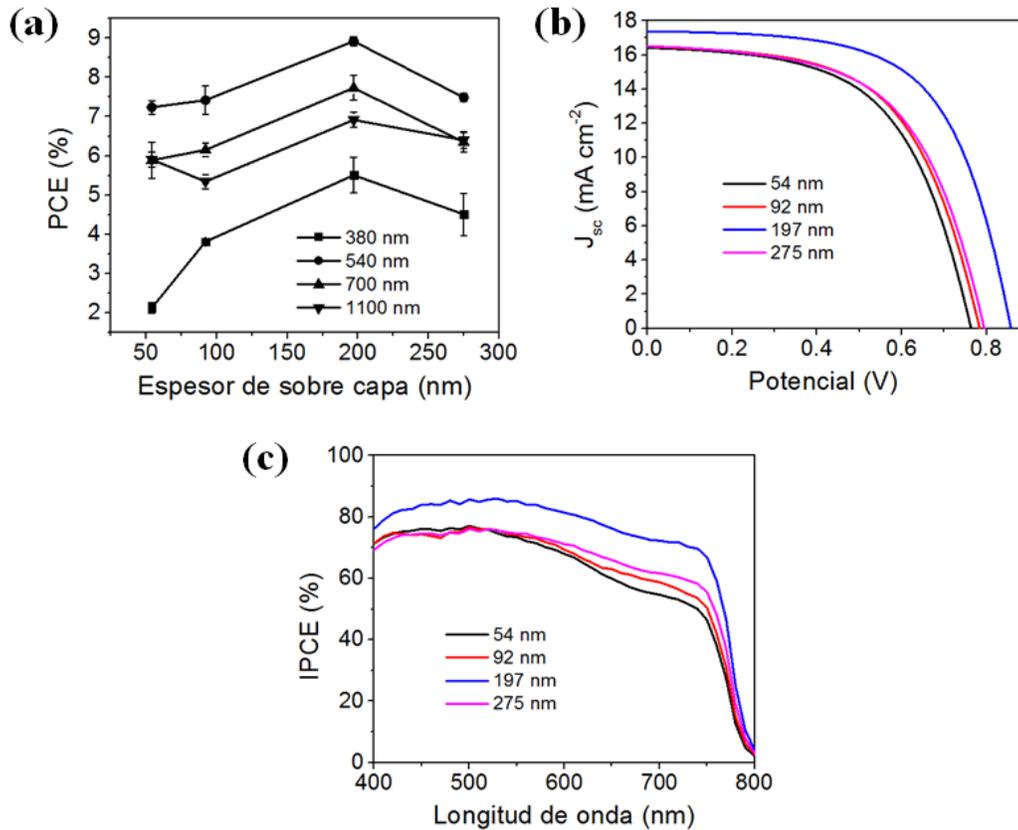


Figura 5.6. (a) Valores de PCE vs. Espesor de sobre capa de Pe a diferentes longitudes de NR. (b) Curvas J-V y (c) espectros IPCE de PeSCs a varios espesores de sobre capa y una longitud de NR de 540 nm.

Tabla 5.2. Parámetros promedios de las curvas J-V y desviaciones estándares de 10 dispositivos NR PeSCs a varios espesores de sobre capa de perovskita y longitud de NR de 540 nm.

Espesor Pe (nm)	J_{sc} (mAcm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
54	16.41 ± 0.02	763.42 ± 18.69	56.81 ± 0.23	7.11 ± 0.17
92	16.48 ± 0.38	783.48 ± 3.06	57.60 ± 1.51	7.42 ± 0.31
197	17.34 ± 0.15	803.91 ± 18.72	62.45 ± 0.95	8.92 ± 0.11
275	16.51 ± 0.07	794.66 ± 2.40	57.09 ± 0.47	7.49 ± 0.11

El primer factor es la mejora de V_{oc} y FF, que se puede deber a la prevención de un contacto directo entre el spiro-OMeTAD y TiO₂ con el incremento del espesor de la sobre capa de perovskita, reduciendo la tasa de recombinación de carga. Estos resultados se validaron con medidas de EIS, ajustando los datos con el circuito equivalente explicado en la sección 2.5.1. En el diagrama de Nyquist mostrado en la Figura 5.7, se observa que la resistencia de recombinación es menor en los dispositivos con sobre capa más delgada, que provee una explicación justificada a los menores valores de FF y V_{oc} dado que hay una menor cobertura de la superficie de los NR por la perovskita y una mayor recombinación

de carga en la interfaz $\text{TiO}_2/\text{spiro-OMeTAD}$. Conforme el espesor de la sobre capa se incrementa, se presenta un aumento en la resistencia de recombinación que es consistente con el aumento en FF y V_{oc} , y está en completo acuerdo con observaciones previas entre la R_{rec} y V_{oc} en PeSC de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ con estructura plana¹⁰ y mesoporosa⁵.

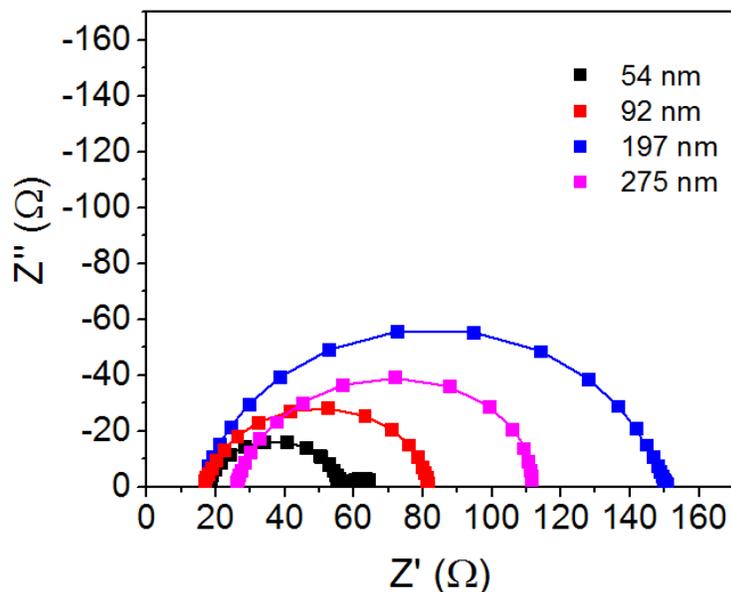


Figura 5.7. Diagrama de Nyquist para dispositivos con varios espesores de sobre capa de perovskita, medidos a 0.7 V. Los cuadros representan los datos experimentales y las líneas continuas los ajustes.

El segundo factor que lleva a un mejor desempeño y mayor PCE, es el incremento de J_{sc} causado por una mejor conversión de fotones incidentes a electrones (IPCE) con el aumento del espesor de la sobre capa de perovskita, como se muestra en la Figura 5.6c. En NR PeSCs con sobre capa más delgada, se observa una pobre conversión IPCE de aproximadamente 55% a una longitud de onda de 700 nm, que combinado con una mayor tasa de recombinación resulta en una menor J_{sc} . Cuando se incrementa el espesor de la sobre capa se consigue un espectro de IPCE más fuerte, especialmente en longitudes de onda grandes. Para dispositivos con espesores de sobre capa óptimos de 197 nm, se alcanza un máximo de $\sim 73\%$ a una longitud de onda de 700 nm y una mejor J_{sc} .

Para dispositivos NR PeSCs con sobre capa de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x > 197$ nm, se observa una disminución en todos los parámetros de desempeño. En la Figura 5.7 se aprecia un aumento en Z' entre 5 y 7 Ω en la resistencia en serie de los dispositivos con el incremento de la sobre capa de perovskita, que está en concordancia con aumentos reportados previamente por Mora-Seró y col.¹¹ y donde se sugiere que este aumento es debido a un incremento en la resistencia de contacto entre la perovskita y las capas interfaciales. Dado

que la interfaz entre el TiO_2 y la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ no cambia con el incremento de espesores > 197 nm, este fenómeno ocurre en la interfaz perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /spiro-OMeTAD y se puede deber a que cuando el espesor de la sobre capa es muy grande, el HTM spiro-OMeTAD tiene una mayor dificultad para penetrar en la superficie porosa de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y contribuye a un aumento en la resistencia de serie en estos dispositivos. Comportamientos similares en el desempeño de PeSCs se reportaron en la literatura cuando se deposita por encima del espesor óptimo de la sobre capa.^{12,13}

5.2 PeSCs basadas en arreglos jerárquicos 1D de TiO_2

5.2.1 Efecto de la morfología en PeSCs de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

Para demostrar los beneficios de utilizar nanoestructuras jerárquicas como material conductor de electrones (ETM), se fabricaron dispositivos PeSCs con tres diferentes morfologías de TiO_2 , capa compacta, arreglos de nanobarras y arreglos jerárquicos 1D, sintetizadas bajo las condiciones descritas en las secciones 3.2 y 3.3. Para estos estudios, se utilizaron las PeSCs basados en capas compactas (CL PeSCs) como dispositivos de control.

Para los estudios con perovskita de mezcla de haluros $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, se construyeron dispositivos con configuración FTO/ TiO_2 (CL, NR, 1DHNA)/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /spiro-OMeTAD/Au como se muestra en la Figura 5.8, con base en las condiciones óptimas del estudio previo en NR PeSCs descrito en la sección anterior. Brevemente, se utilizó el mismo método de spin-coating de un paso con una velocidad angular de giro de 2000 r.p.m. para la deposición de la película de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (Sing-MAICl) en todos los dispositivos, sin realizar análisis extras para cada morfología de TiO_2 en particular.

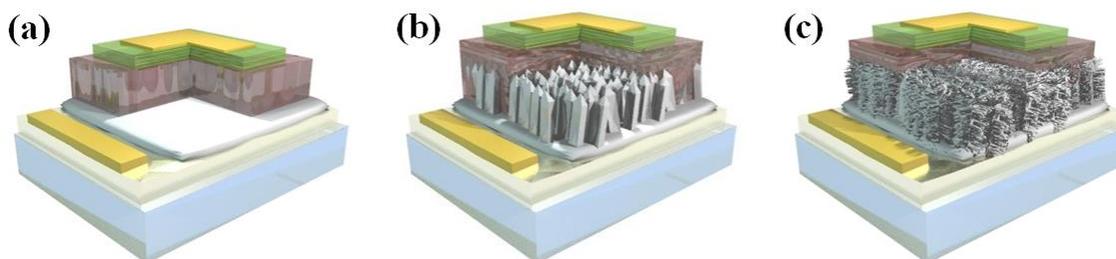


Figura 5.8. Esquema de las diferentes configuraciones de PeSCs Sing-MAICl basadas en distintas morfologías de TiO_2 : (a) CL, (b) NR y (c) 1DHNA, mostrando las diferentes capas.

Se tomaron imágenes FESEM de la sección transversal de las interfaces FTO/TiO₂/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x, para investigar la infiltración de la película de perovskita dentro de cada una de las morfologías de ETM de TiO₂ (CL, NR, 1DHNA) y para conocer el espesor de la sobre capa (ver Figura 5.9a-c). Se observa una buena infiltración de la perovskita CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x dentro de los arreglos de TiO₂ NR y 1DHNA; mientras que para TiO₂ CL no se aprecia ninguna infiltración. Igualmente, se observa una sobre capa continua de perovskita Sing-MAIcI con espesores promedios de ~278, ~197 y ~304 nm, depositada sobre los ETM de TiO₂ CL, NR y 1DHNA, respectivamente. Debido a que en resultados previos^{14,15} se observó la necesidad de conseguir un cubrimiento uniforme además de una adecuada infiltración para obtener excelentes parámetros fotovoltaicos en PeSCs, también se investigó la uniformidad de la capa perovskita Sing-MAIcI. La Figura 5.10 muestra una imagen de la vista superior de la película de perovskita Sing-MAIcI depositada sobre 1DHNA, que es representativa para todas las morfologías de TiO₂, donde se aprecia una película con ligera rugosidad, homogénea y que cubre perfectamente los arreglos y capa compacta de TiO₂.

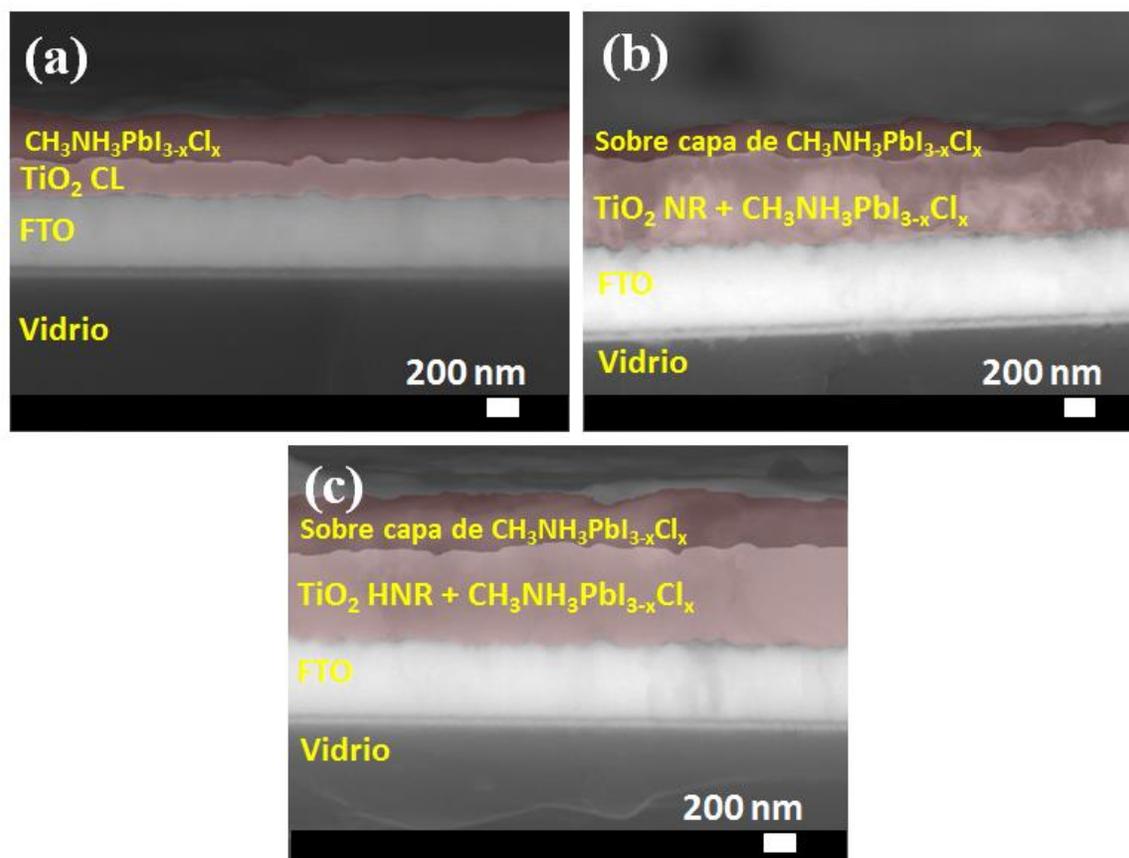


Figura 5.9. Imágenes FESEM de la sección transversal de la interfaz Sing-MAIcI y las distintas morfologías de TiO₂: (a) CL, (b) NR y (c) 1DHNA.

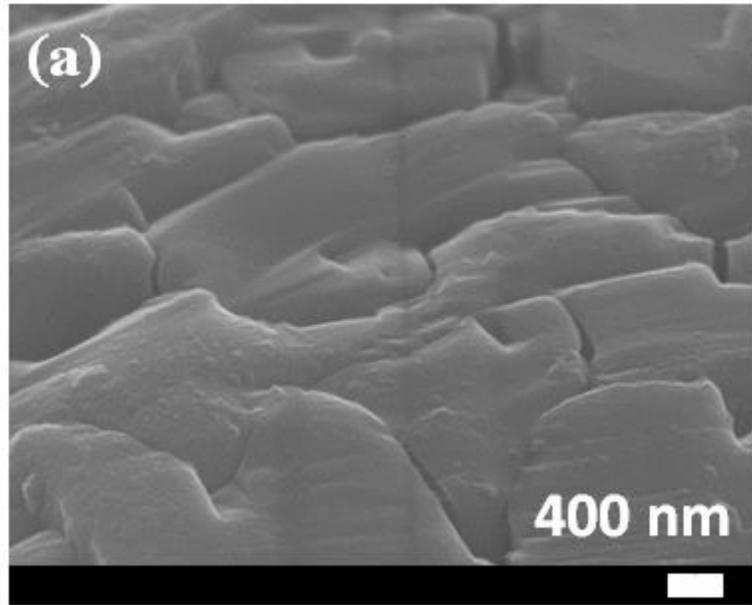


Figura 5.10. Imágenes FESEM del cubrimiento superficial de los arreglos 1DHNA de TiO₂ usando perovskita Sing-MAICl.

Para evaluar el impacto de las diferentes morfologías de TiO₂ en el desempeño fotovoltaico de PeSCs, se fabricaron 10 muestras de cada uno de los dispositivos basados en CL, NR y 1DHNA de TiO₂ y perovskita Sing-MAICl con la configuración mostrada en la Figura 5.8. Las curvas J-V, los espectros IPCE y los parámetros promedios obtenidos del desempeño de las PeSCs Sing-MAICl, se muestran y enlistan en la Figura 5.11 y la Tabla 5.3, respectivamente. Las PeSCs basadas en 1DHNA alcanzaron una PCE máxima de 9.44% con parámetros promedios de $J_{sc} = 17.07 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 836.42 \text{ mV}$ y $FF = 63.86\%$ entre todas las PeSCs fabricadas con las otras morfologías de TiO₂, indicando que la arquitectura jerárquica 1D es superior a las arquitecturas CL y NR. Se observa que J_{sc} es mayor en los dispositivos basados en NR y 1DHNA que en los basados en CL, debido a un mayor depósito de película de perovskita (infiltrada y sobre capa) como se muestra en la Figura 5.9. Este fenómeno se aprecia en la disminución de la eficiencia IPCE a partir de una longitud de onda de ~480 nm de las NR y CL PeSCs comparadas con las 1DHNA PeSCs, y una caída más pronunciada de la eficiencia IPCE en dispositivos con morfología CL para longitudes de onda superiores a ~625 nm. Para demostrar que los valores obtenidos del simulador solar son consistentes, se calculó la densidad de corriente de corto circuito integrada, $J_{sc,INT}$, mediante la ecuación 5.1 (ver Tabla 5.4).

$$J_{sc,INT} = \frac{F \cdot \int (W_{\lambda} \cdot IPCE) d\lambda}{N_A} \quad (5.1)$$

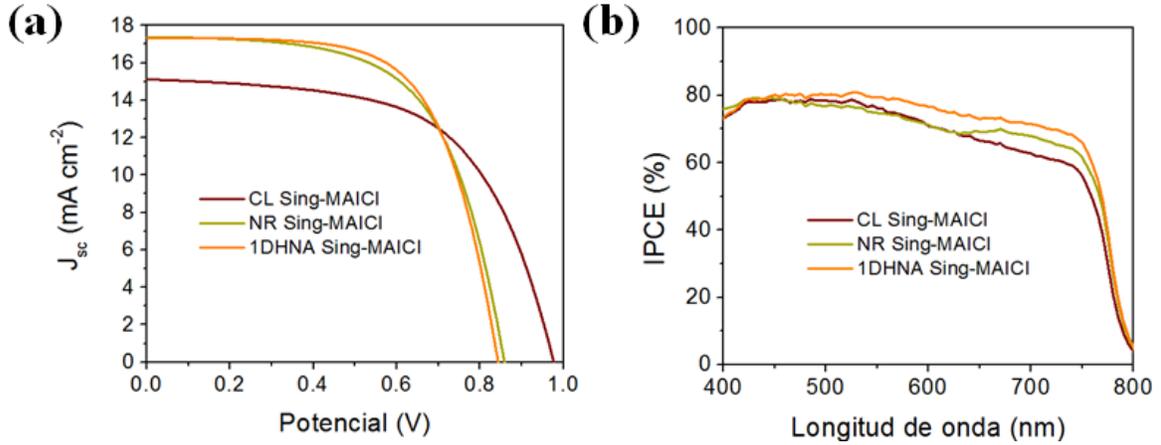


Figura 5.11. (a) Curvas J-V y (b) espectros IPCE de PeSCs basadas en Sing-MAICl y diferentes morfologías de TiO₂.

Tabla 5.3. Parámetros promedios de las curvas J-V y desviaciones estándares de 10 dispositivos PeSCs basada en Sing-MAICl y diferentes morfologías de TiO₂.

Morfología de TiO ₂	J_{sc} (mAcm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
CL Sing-MAICl	14.54 ± 0.62	984.85 ± 21.11	60.24 ± 1.19	8.62 ± 0.40
NR Sing-MAICl	16.91 ± 0.65	832.77 ± 27.43	62.46 ± 1.84	8.86 ± 0.31
1DHNA Sing-MAICl	17.07 ± 0.83	836.42 ± 13.02	63.86 ± 0.77	9.03 ± 0.42

Tabla 5.4. Densidad de corriente de corto circuito experimental e integrada de PeSCs basada en Sing-MAICl y diferentes morfologías de TiO₂.

Morfología de TiO ₂	J_{sc} (mAcm ⁻²)	$J_{sc,INT}$ (mAcm ⁻²)
CL Sing-MAICl	14.54 ± 0.62	15.70
NR Sing-MAICl	16.91 ± 0.65	16.38
1DHNA Sing-MAICl	17.07 ± 0.83	16.82

Donde, F es la constante de Faraday ($C \text{ mol}^{-1}$), N_A en la constante de Avogadro (mol^{-1}) y W_λ es la irradiancia espectral solar¹⁶.

Resulta interesante el cambio de valores de V_{oc} con la morfología de TiO₂, donde las PeSCs fabricadas con TiO₂ CL presentan un mayor V_{oc} que las basadas en estructuras de NR y 1DHNA. Con base en la dependencia vista en las secciones anteriores entre la tasa de recombinación y el V_{oc} en NR PeSCs, se empleó la técnica de EIS para estudiar el efecto de la morfología de TiO₂ en PeSCs Sing-MAICl. Los datos de la tabla 5.3 y la Figura 5.12 muestran una clara correlación entre R_{rec} y V_{oc} , donde una mayor resistencia de recombinación conlleva un mayor V_{oc} . Por esta razón, para todos los potenciales impuestos

como condiciones de estado estacionario en EIS a CL Sing-MAICl hay siempre una mayor R_{rec} que en PeSCs fabricadas con NR y 1DHNA, lo que indica una menor tasa de recombinación y mayor V_{oc} en la interfaz TiO_2 CL y Sing-MAICl. Estos resultados están en conformidad con los trabajos reportados por los grupos de Jose⁵ y de Boix⁶, entre la interfaz de nanoestructuras 1D de TiO_2 y perovskita.

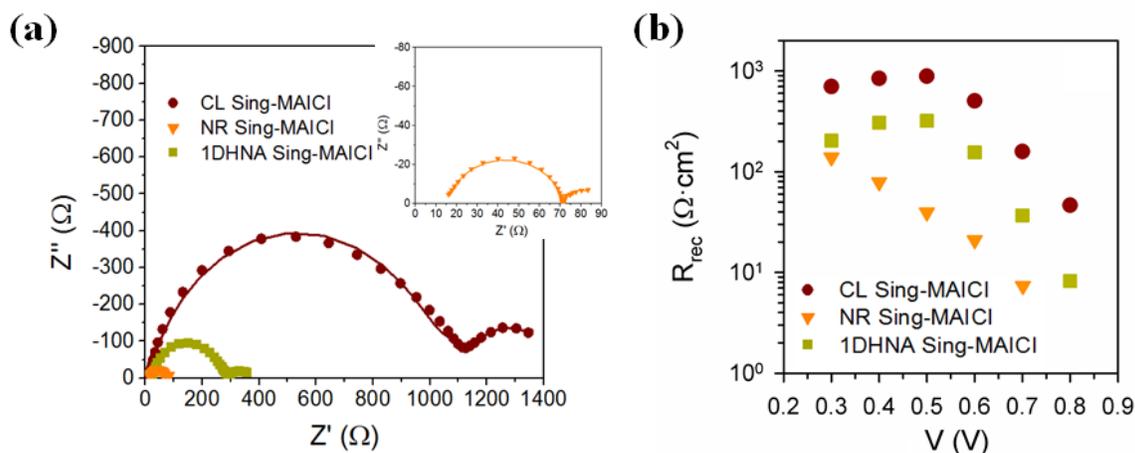


Figura 5.12. Datos obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica para Sing-MAICl PeSCs basadas en diferentes morfologías de TiO_2 . (a) Diagrama de Nyquist, (b) resistencia de recombinación R_{rec} . En el recuadro de la (a) se muestra una ampliación del diagrama de Nyquist para CL Sing-MAICl.

5.2.2 Efecto de la morfología en PeSCs de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Se fabricaron dispositivos con configuración FTO/TiO_2 (CL, NR, 1DHNA)/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /spiro-OMeTAD/Au, como se muestra en los esquemas representados en la Figura 5.13, para evaluar el efecto de utilizar arreglos de nanoestructuras 1D como ETM en PeSCs basados en perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Para este estudio, se utilizó la misma metodología descrita en la sección 5.2.1 para la síntesis de las diferentes morfologías CL, NR y 1DHNA de TiO_2 . Por otra parte, la deposición de la película de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se realizó por medio del método de deposición secuencial (Seq- $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), bajo las mejores condiciones de síntesis obtenidas por Park y col.¹⁷, sin implementar ninguna optimización posterior, como se explicó en la sección 3.5.1 del capítulo de metodología experimental. Rápidamente, primero se depositó una capa de PbI_2 por spin-coating sobre los arreglos de NR, 1DHNA y CL de TiO_2 , seguido por un tratamiento de inmersión en una solución de yoduro de metilamonio $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$.

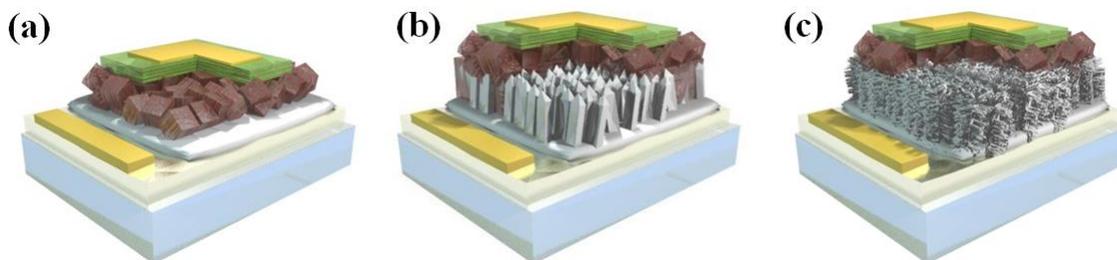


Figura 5.13. Esquema de las diferentes configuraciones de PeSCs Seq-MAI basadas en distintas morfologías de TiO₂: (a) CL, (b) NR y (c) 1DHNA, mostrando las diferentes capas

En la Figura 5.14 se muestran imágenes FESEM de la sección transversal de la interfaz entre las diferentes morfologías CL, NR y 1DHNA de TiO₂ y la capa de perovskita Seq-MAI. Se observa que el método de deposición secuencial produce una buena infiltración de perovskita dentro de los arreglos de nanoestructuras 1D de TiO₂ y lleva a la formación de una sobre capa en forma de cubos con tamaño de grano promedio de ~405 nm, que está en acuerdo con resultados reportados por Park y col.¹⁷ Además se aprecia que los espesores de la sobre capa de Seq-MAI en CL y HNR son mayores que en los NR, debido a que los cubos de perovskita pueden nuclear desde los espacios presentes en los arreglos de NR.

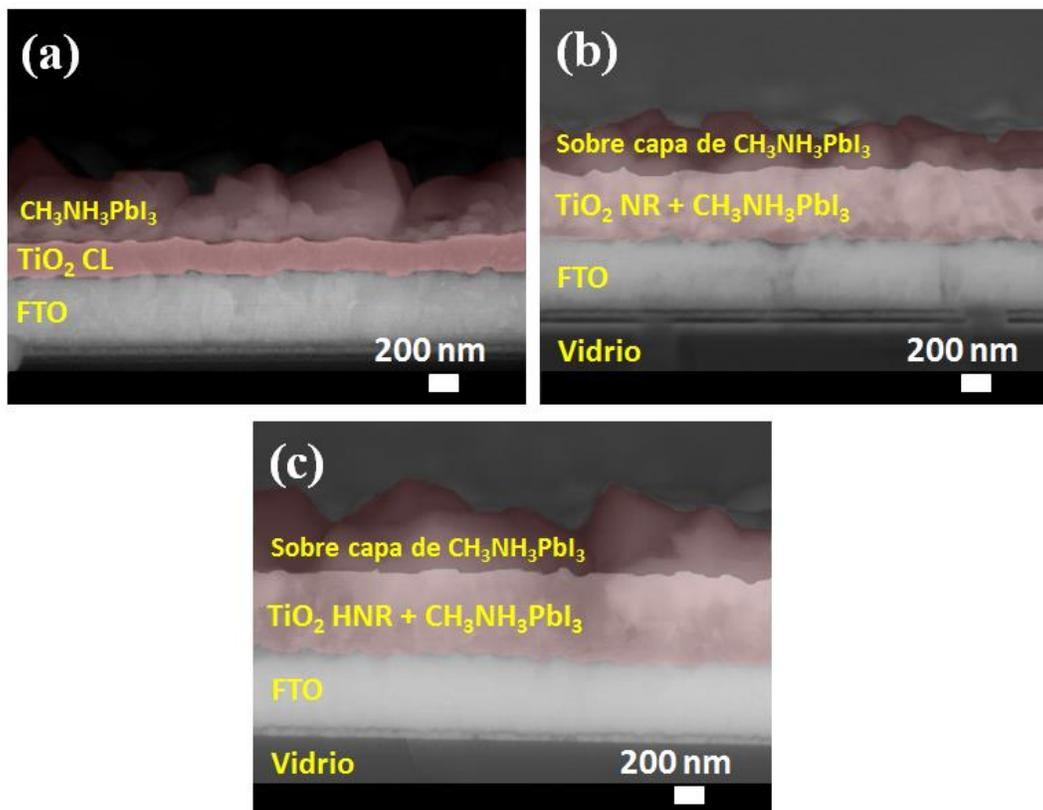


Figura 5.14. Imágenes FESEM de la sección transversal de la interfaz Seq-MAI (a) CL, (b) NR y (c) 1DHNA.

Para evaluar el grado de cobertura de la superficie de los ETM de TiO_2 por la sobre capa de Seq-MAI, se tomaron imágenes de la vista superior de las muestras. En la Figura 5.15b se confirma que las NR presentan una completa cobertura de su superficie tanto por los cubos de perovskita, como por la película que se logra infiltrar por los espacios entre las NR. Por el contrario, en la Figura 5.15a se observa la presencia de lugares descubiertos entre los cubos de perovskita Seq-MAI en la superficie de las películas de CL de TiO_2 y que a diferencia de las nanoestructuras 1D, no se deposita ninguna capa entre los cubos de perovskita.

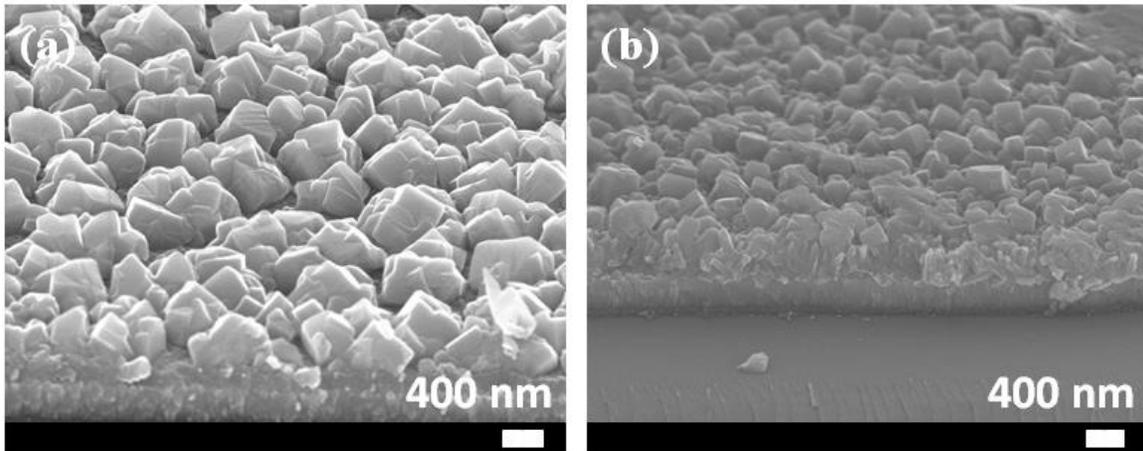


Figura 5.15. Imágenes FESEM del cubrimiento superficial de (a) CL y (b) NR de TiO_2 usando perovskita Seq-MAI.

Los dispositivos fabricados con las tres morfologías de TiO_2 y perovskita Seq-MAI de acuerdo a las configuraciones mostradas en la Figura 5.13, se colocaron bajo una iluminación de 1 sol para evaluar el efecto de la morfología en el desempeño fotovoltaico. La Figura 5.16 y la Tabla 5.5, resumen los parámetros promedios de 10 dispositivos de cada una de las configuraciones de PeSCs Seq-MAI. Al igual que en los dispositivos construidos con perovskita depositada por el método Sing-MAICl, las PeSCs Seq-MAI basadas en arreglos jerárquicos 1DHNA obtuvieron los mejores desempeños fotovoltaicos de todos los dispositivos fabricados con perovskita depositada por el método Seq-MAI, con una eficiencia PCE máxima de 10.5% y parámetros de $J_{sc} = 17.33 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 946.96 \text{ mV}$ y $FF = 64.09\%$. Examinando los datos obtenidos de las curvas J-V para todos los dispositivos PeSCs Seq-MAI, se observa una mejora en J_{sc} cuando se pasa de utilizar una morfología de CL a morfologías 1D, que se debe a un mejor depósito de la capa de perovskita y una mayor cobertura de la superficie de las películas de TiO_2 como se explicó anteriormente. Los espectros de eficiencia IPCE de la Figura 5.16b ratifican las mejoras en

la cobertura del depósito de Seq-MAI y en J_{sc} , al mostrar valores de IPCE inferiores al 70% para todas las longitudes de onda en las PeSCs Seq-MAI fabricadas con CL. Comparando las PeSCs Seq-MAI basadas en NR y 1DHNA, la eficiencia IPCE presenta una caída más pronunciada para dispositivos con NR desde longitudes de onda mayores a ~ 480 nm que para dispositivos con 1DHNA. Los valores de densidad de corriente de corto circuito integrados $J_{sc,INT}$ calculados de los espectros IPCE son consistentes con los valores J_{sc} obtenidos del simulador solar, como se muestra en la Tabla 5.6.

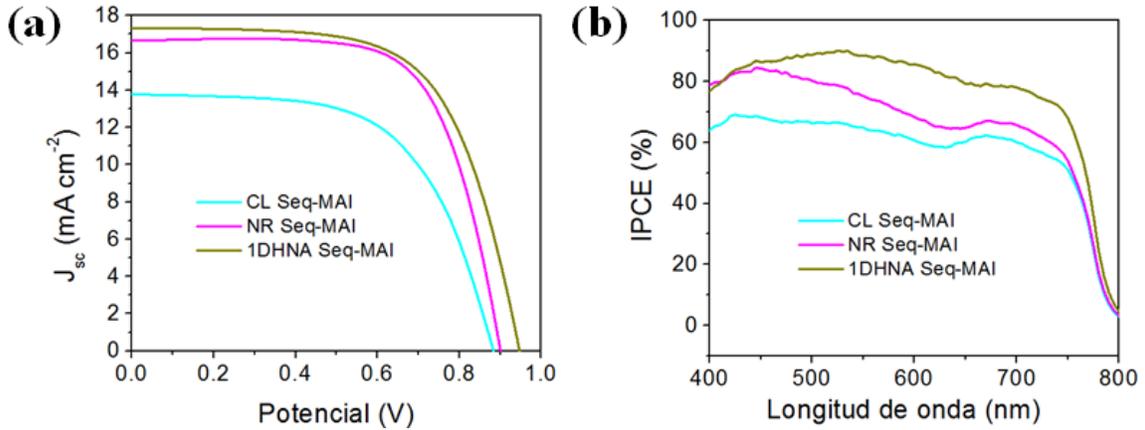


Figura 5.16. (a) Curvas J-V y (b) espectros IPCE de PeSCs basadas en Seq-MAI y diferentes morfologías de TiO_2 .

Tabla 5.5. Parámetros promedio de las curvas J-V y desviaciones estándares de 10 dispositivos PeSCs basada en Seq-MAI y diferentes morfologías de TiO_2 .

Morfología de TiO_2	J_{sc} ($mAc m^{-2}$)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
CL Seq-MAI	14.56 ± 0.52	885.14 ± 13.18	54.69 ± 3.49	7.01 ± 0.44
NR Seq-MAI	16.60 ± 0.51	898.20 ± 6.58	65.10 ± 2.01	9.72 ± 0.31
1DHNA Seq-MAI	16.97 ± 0.23	937.99 ± 10.01	62.83 ± 1.57	10.06 ± 0.46

Tabla 5.6. Densidad de corriente de corto circuito experimental e integrada de PeSCs basada en Seq-MAI y diferentes morfologías de TiO_2 .

Morfología de TiO_2	J_{sc} ($mAc m^{-2}$)	$J_{sc,INT}$ ($mAc m^{-2}$)
CL Seq-MAI	14.56 ± 0.52	14.07
NR Seq-MAI	16.60 ± 0.51	16.02
1DHNA Seq-MAI	16.97 ± 0.23	18.11

Los mayores valores alcanzados por los dispositivos PeSCs Seq-MAI basados en arreglos jerárquicos 1D de TiO_2 , se deben principalmente a las mejoras en los valores de V_{oc} . El incremento en V_{oc} con el uso de estructuras jerárquicas en lugar de CL o NR está en

acuerdo con resultados previos en la literatura.^{18,19} Para evaluar el efecto de recombinación en las diferentes morfologías de TiO₂ en PeSCs Seq-MAI medidas, se realizaron estudios de EIS bajo 1 sol de iluminación. En la Figura 5.17, se evidencia una clara correlación entre la R_{rec} y V_{oc} donde R_{rec} sigue la tendencia 1DHNA > NR > CL, de la misma forma que V_{oc} lo hace. Tomando en cuenta que la tasa de recombinación es inversamente proporcional a la resistencia de recombinación, estos resultados demuestran un mejor desempeño de la morfología 1DHNA en comparación con las morfologías NR y CL en dispositivos PeSCs Seq-MAI. Este fenómeno se puede deber a una menor densidad de trampas superficiales en 1DHNA que produce una menor recombinación de carga neta en la interfaz TiO₂/perovskita, a pesar de tener una mayor superficie efectiva que las NR.

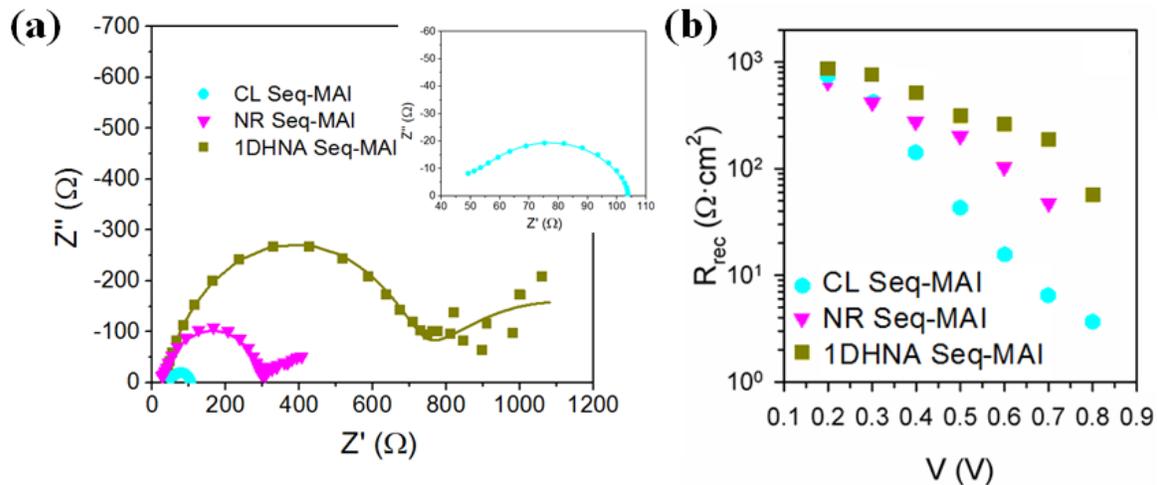


Figura 5.17. Datos obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica para Seq-MAI PeSCs basadas en diferentes morfologías de TiO₂. (a) Diagrama de Nyquist, (b) resistencia de recombinación R_{rec} . En el recuadro de la (a) se muestra una ampliación del diagrama de Nyquist para CL Seq-MAI.

Las diferencias entre las perovskitas Sing-MAI y Seq-MAI en las PeSCs basadas en CL, se debe a una mayor recombinación de carga en CL Seq-MAI por el cubrimiento incompleto de la superficie de la película compacta de TiO₂ (ver Figura 5.15), como se comentó anteriormente. En general, el desempeño fotovoltaico superior de la perovskita Seq-MAI comparado con la perovskita Sing-MAI, con excepción del caso comentado de CL Seq-MAI, es causado por una menor tasa de recombinación en Seq-MAI. La menor recombinación de carga que se observó para Seq-MAI en el caso de las NR y HNR, es responsable de los mayores V_{oc} encontrados en los dispositivos PeSCs Seq-MAI mostrados en las Tablas 5.3 y 5.5.

Referencias

- [1] Jaramillo-Quintero O.A., Solís de la Fuente M., Sanchez R.S., Recalde-Ruiz I.B., Juarez-Perez E.J., Rincón M.E., Mora-Sero I., *Nanoscale*, 8 6271-6277 (2016).
- [2] Bi D., Boschloo G., Schwarzmüller S., Yang L., Johansson E.M.J., Hagfeldt A., *Nanoscale*, 5 11686-11691 (2013).
- [3] Kim H.S., Lee J.W., Yantara, N., Boix P.P., Kulkarni S.A., Mhaisalkar S., Grätzel M., Park N.G., *Nano Lett.*, 13 2412-2417 (2013).
- [4] Zhangand J., Pauporté T., *ChemPhysChem*, 16 2836–2841(2015).
- [5] Fakharuddin A., Di Giacomo F., Ahmed I., Brown T.M., Wali Q., Jose R., *J. Power Sources*, 283 61-67 (2015).
- [6] Dharani S., Mulmudi H.K., Yantara N., Trang P.T.T., Park N.-G., Grätzel M., Mhaisalkar S., Mathews N., Boix P.P., *Nanoscale*, 6 1675–1679 (2014).
- [7] Ramos F.J., Oliva-Ramirez M., Nazeeruddin M.K., Graetzel M., González-Elipe A.R., Ahmad S., *J. Mater. Chem. A*, 3 13291–13298 (2015).
- [8] Qin P., Paulose M., Dar M.I., Moehl T., Arora N., Gao P., Varghese O.K., Grätzel M., Nazeeruddin M.K., *Small*, DOI: 10.1002/sml.201501460 (2015).
- [9] Fabregat-Santiago F., Garcia-Belmonte G., Mora-Sero I., Bisquert J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 9083–9118 (2011).
- [10] Chavhan S., Miguel O., Grande H.-J., Gonzalez-Pedro V., Sanchez R.S., Barea E.M., Mora-Sero I., Tena-Zaera R., *J. Mater. Chem. A*, 2 12754–12760 (2014).
- [11] Juarez-Perez E.J., Wußler M., Fabregat-Santiago F., Lakus-Wollny K., Mankel E., Mayer T., Jaegermann W., Mora-Sero I., *J. Phys. Chem. Lett.*, 5 680–685 (2014).
- [12] Momblona C., Malinkiewicz O., Roldán-Carmona C., Soriano A., Gil-Escrig L., Bandiello E., Scheepers M., Edri E., Bolink H.J., *APL Mater.*, 2 081504 (2014)
- [13] Wang K., Liu C., Du P., Chen L., Zhu J., Karim A., Gong X., *Org. Electron.*, 21 19–26 (2015).
- [14] Heo J.H., Im S.H., Noh J.H., Mandal T.N., Lim C.-S., Chang J.A., Lee Y.H., Kim H.-J., Sarkar A., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., Seok S.I., *Nat. Photonics*, 7 486–491 (2013).
- [15] Leijtens T., Lauber B., Eperon G.E., Stranks S.D., Snaith H.J., *J. Phys. Chem. Lett.*, 5 1096–1102 (2014).
- [16] Reference Solar Spectral Irradiance Air Mass 1.5: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/> (consultado: junio de 2016).
- [17] Im J.-H., Jang I.-H., Pellet N., Grätzel M., Park N.-G., *Nat. Nanotechnol.*, 9 927–932 (2014).
- [18] Wu W.-Q., Huang F., Chen D., Cheng Y.-B., Caruso R.A., *Adv. Funct. Mater.*, 25 3264–3272 (2015).
- [19] Mahmood K., Swain B.S., Amassian A., *Adv. Mater.*, 27 2859–2865 (2015).

6. Diodos Emisores de Luz de Perovskita Basados en Arreglos 1D

En este capítulo se evalúa el uso de arreglos jerárquicos 1D (1DHNA) de TiO_2 , como capa transportadora de electrones (ETL) en diodos emisores de luz de perovskita (PeLEDs). En particular, se utilizó perovskita mixta $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ como capa emisora y se exploró una configuración invertida sin capas adicionales bloqueadoras de electrones y huecos. En este estudio se probaron diferentes espesores de perovskita controlados por la velocidad angular de giro (2000 a 5000 r.p.m.), depositada sobre películas de TiO_2 con espesores de 60 nm y 380 nm y morfologías de CL y 1DHNA, respectivamente. Como capa transportadora de huecos (HTL) y material bloqueador de electrones, se utilizaron 100 nm de spiro-OMeTAD. Dispositivos PeLEDs basados en CL y una capa de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ depositada a 4000 r.p.m., demostraron un buen brillo combinado con una radiancia de $7.1 \text{ W sr}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y una eficiencia cuántica externa promedio (EQE_{PROM}) de 0.48%, que supera valores reportados en la literatura a un potencial de 2 V. Por otra parte, dispositivos PeLEDs fabricados con 1DHNA y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ depositada a 4000 r.p.m., se alcanzó una radiancia de tan solo $65 \text{ mW sr}^{-1} \text{ m}^{-2}$ con una EQE_{PROM} de 0.0013%, debido principalmente a que no se logró conseguir una buena cobertura de la superficie de 1DHNA con el espesor óptimo de perovskita. Parte de este capítulo está basado en el trabajo en el desarrollado en el Instituto de Materiales Avanzados de la UJI y publicado en “*Bright Visible-Infrared Light Emitting Diodes Based on Hybrid Halide Perovskite with spiro-OMeTAD as a Hole-Injecting Layer*”.¹

6.1 PeLEDs basados en capa compacta de TiO_2

La Figura 6.1a muestra un esquema representativo de la configuración invertida empleada para la fabricación de PeLEDs de CL (FTO/TiO_2 CL/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /spiro-OMeTAD/Au). Brevemente, una película compacta delgada de TiO_2 que funciona como capa transportadora de electrones (ETL) y material bloqueador de huecos, se depositó por el método de spray pirolisis siguiendo la metodología que se explicó en la sección 3.3. De manera inversa, se empleó una película de spiro-OMeTAD como capa transportadora de huecos (HTL) y material bloqueador de electrones, que se depositó por la técnica de spin-

coating. Entre estos dos materiales, se colocó una capa de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ por spin-coating. De la imagen FESEM de la sección transversal mostrada en la Figura 6.1b, se puede estimar los espesores de las diferentes capas: 60 nm de TiO_2 (cian), 150 nm de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ depositada a 4000 r.p.m. (café), 100 nm de spiro-OMeTAD (verde) y 60 nm de oro (amarillo).

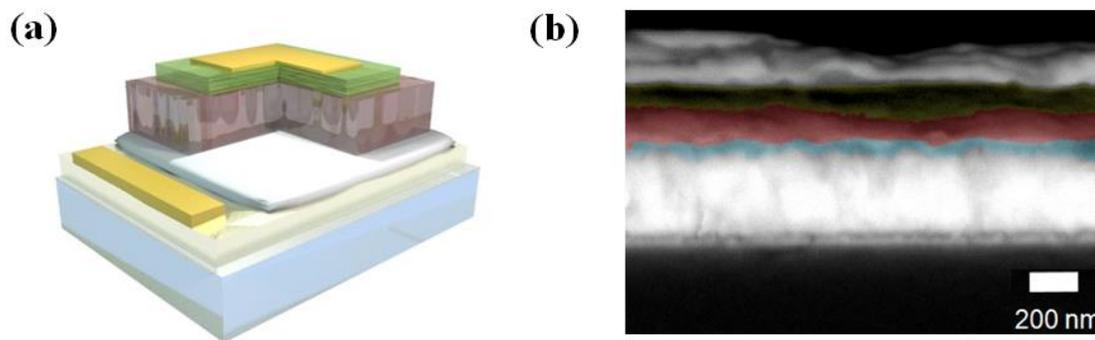


Figura 6.1. (a) Esquema representativo de la configuración utilizada en PeLEDs basados en CL mostrando las diferentes capas. (b) Imagen FESEM de la sección transversal de los dispositivos a 4000 r.p.m. TiO_2 CL (cian), perovskita (rojo), spiro-OMeTAD (verde) y oro (amarillo).

En la Figura 6.2 se ilustra el diagrama energético de bandas de los materiales empleados para la preparación de los dispositivos PeLEDs, en donde todos los valores se extrajeron de la literatura tomando como referencia el nivel de vacío.² Se observa que la posición de energía de la banda de conducción del TiO_2 (-4.0 eV) se encuentra cercanamente por debajo de la banda de conducción de la perovskita (-3.93 eV), mientras que la banda de valencia del spiro-OMeTAD (-5.22 eV) está ligeramente por encima de la banda de valencia de la perovskita (-5.43 eV), asegurando una eficiente inyección de carga desde ambos contactos selectivos hacia la capa activa de perovskita.

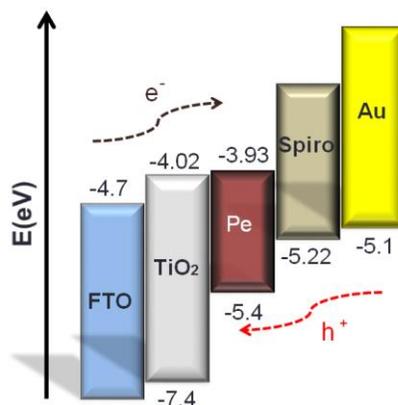


Figura 6.2. Diagrama energético de bandas de los materiales empleados para los PeLEDs.

Del espectro de fotoluminiscencia (PL) normalizado mostrado en la Figura 6.3, se observa un fuerte y estrecho pico centrado en una longitud de onda de 773 nm cercano al infrarrojo, que es causado por la emisión PL de la película de perovskita depositada sobre un sustrato con la interfaz TiO₂ CL /FTO cuando se excitó con un diodo láser azul de onda continua de 405 nm. Un espectro de PL estrecho, con una anchura de pico a la mitad de su altura máxima (FWHM) de 42 nm (Figura 6.3), asegura una emisión de un color con una alta pureza por parte de la perovskita. Por otra parte, una señal fuerte, evidencia una tasa de recombinación baja no radiativa³ y demuestra tener una buena perspectiva para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

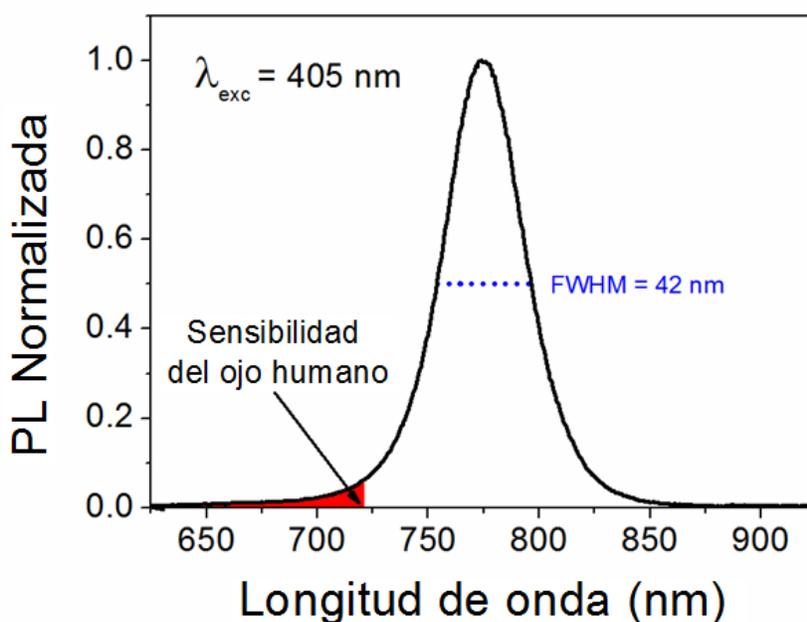


Figura 6.3. Espectro de fotoluminiscencia normalizada de las películas de CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x con una excitación de $\lambda_{exc} = 405$ nm. El área roja muestra el intervalo de longitud de onda bajo la curva donde el ojo humano tiene su mayor sensibilidad.

Convencionalmente, se considera que el espectro visible se encuentra entre longitudes de onda de 390 y 720 nm. El área roja bajo la curva de PL en la Figura 6.3, indica el intervalo de longitudes de onda donde el ojo humano es más sensible, con un máximo de sensibilidad en 555 nm. Se puede notar que la mayoría de la luz emitida por la perovskita mixta CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x corresponde a la región cercana al infrarrojo.

6.1.1 Efecto del espesor de la capa de perovskita

Debido a la inherente baja energía de enlace del excitón (E_B) en las perovskitas híbridas de yoduro de metilamonio, en especial para la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ utilizada en esta tesis que se encuentra en el intervalo de 30 y 70 meV⁴, es necesario encontrar el espesor ideal que permita la confinación espacial de los portadores de carga y promover la recombinación radiativa. Para realizar el estudio de la optimización del espesor de la capa de perovskita, se fabricaron dispositivos PeLEDs siguiendo la configuración FTO/ TiO_2 CL/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /spiro-OMeTAD/Au y se varió la velocidad angular de giro (de 2000 a 5000 r.p.m.) con la que se depositó la capa de perovskita.

La dependencia del espesor de la capa de perovskita con la velocidad angular de giro se muestra en la Figura 6.4. Los espesores de las capas de perovskita se determinaron de las imágenes FESEM tomadas para cada una de las velocidades angulares de giro (ver Figura 6.5). Como tendencia general, se aprecian capas de perovskita más delgadas cuando se incrementa la velocidad de giro desde 2000 hasta 5000 r.p.m. Es importante aclarar que se hicieron otros intentos para depositar películas más delgadas de perovskita a velocidades angulares >5000 r.p.m. y mediante la reducción la concentración de la solución precursora, pero los dispositivos se degradaron muy rápido mientras se medían. Este fenómeno se puede deber al bajo grado de cobertura de la superficie del TiO_2 CL cuando se incrementa la deposición por encima de 5000 r.p.m. o se diluye la solución precursora.

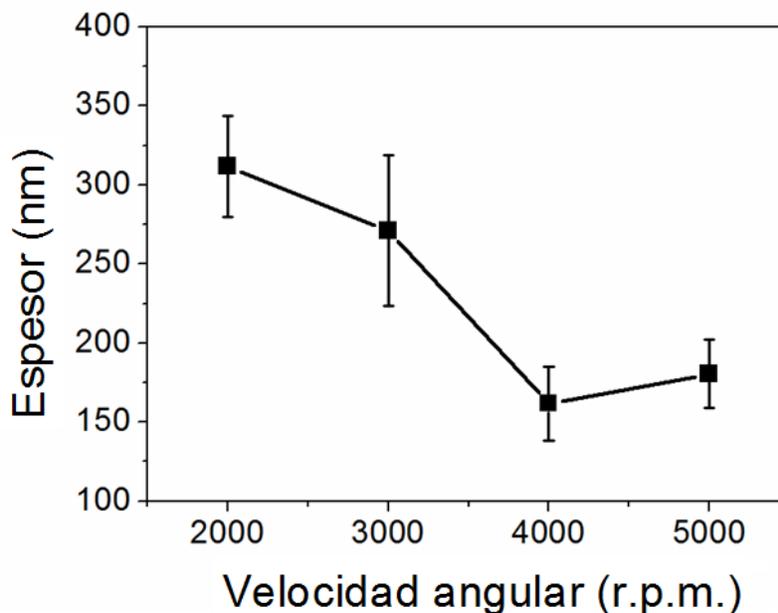


Figura 6.4. Espesor de la capa de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ en función de la velocidad angular de giro de depósito, determinado por FESEM.

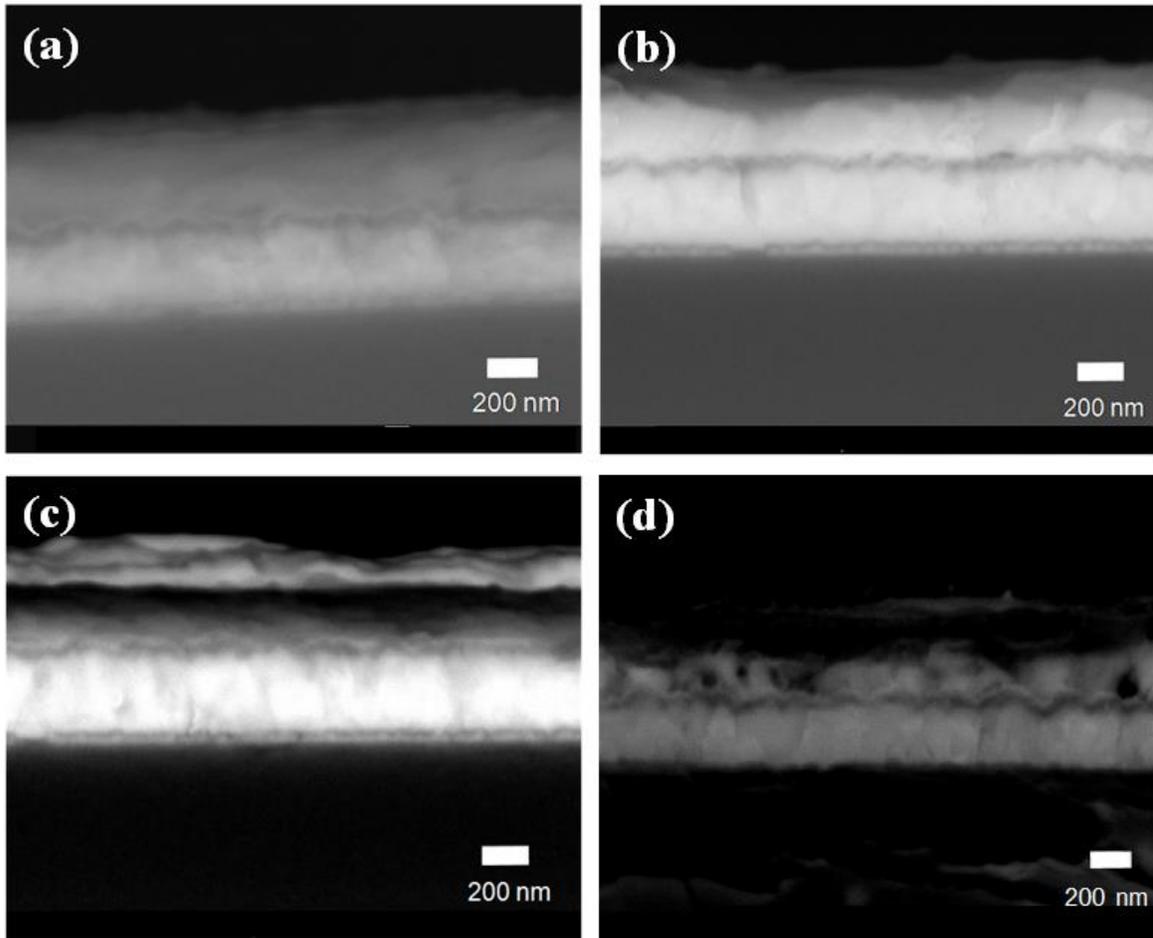


Figura 6.5. Imágenes FESEM de los dispositivos PeLEDs preparados a diferentes velocidades angulares de giro. (a) 2000 r.p.m. (b) 3000 r.p.m. (c) 4000 r.p.m. (d) 5000 r.p.m.

La Figura 6.6 muestra las curvas J-V y J-V promedio de los dispositivos PeLEDs basados en CL fabricados a diferentes velocidades angulares de giro, considerando barridos de avance y retroceso. Como se aprecia generalmente en las celdas solares de perovskita bajo iluminación, se detectó un efecto de histéresis en las curvas J-V en oscuridad (ver Figura 6.6a) que se reporta ampliamente en la literatura de PeSCs y cuyo origen está aún en debate.⁵⁻⁷ De las curvas J-V promedio desde 2000 hasta 4000 r.p.m., se observa claramente la tendencia de que a mayores espesores de perovskita se obtiene una mayor resistencia al paso de carga de los dispositivos, y por lo tanto, menores valores de densidad de corriente promedio al mismo potencial aplicado. Sin embargo, la resistencia de la película incrementa con una velocidad de giro de 5000 r.p.m. Todos los dispositivos PeLEDs fabricados bajo diferentes condiciones de depósito de perovskita, demostraron emisión de electroluminiscencia (EL) cuando se aplicó un potencial externo.

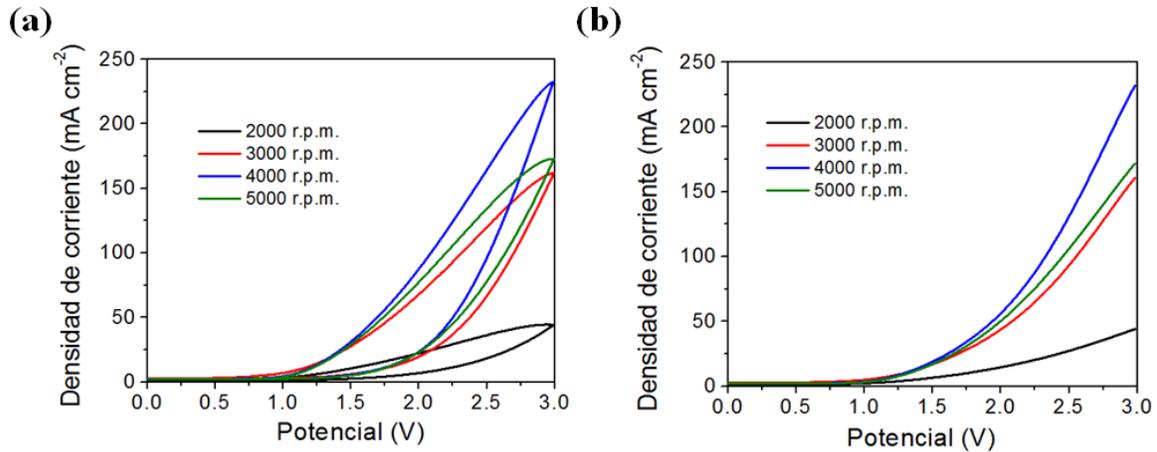


Figura 6.6. (a) Curvas J-V de los dispositivos CL PeLEDs fabricados mediante el depósito de la capa de perovskita a diferentes velocidades angulares de giro, donde se aprecia el fenómeno de histéresis entre las direcciones de barrido de avance y retroceso. (b) Curvas J-V promedio.

En la mayoría de los casos, los dispositivos LEDs sufren de señales parásitas de EL que son producidas por procesos de recombinaciones radiativas que ocurren en las interfaces o en los contactos selectivos de electrones y huecos, en lugar del bulbo del material activo. Este efecto usualmente limita el desempeño último de los dispositivos LEDs causando modificaciones significativas en las señales de EL. La Figura 6.7a muestra la intensidad de EL normalizada a diferentes potenciales externos de un dispositivo PeLED basado en CL y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ depositada a 4000 r.p.m. Debido a las excelentes propiedades bloqueadoras de huecos y electrones de los contactos selectivos de electrones (TiO_2) y huecos (spiro-OMeTAD), respectivamente, que se emplearon en esta tesis, los PeLEDs fabricados no sufren de señales parásitas de recombinación radiativa, como se evidencia en el perfecto ajuste de los espectros de emisión de PL y EL (ver Figura 6.7b).

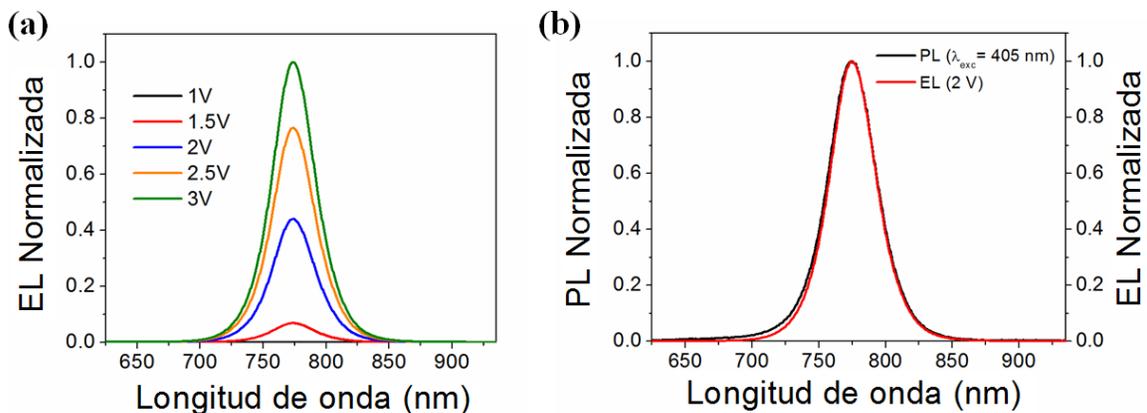


Figura 6.7. (a) EL Normalizada a diferentes potenciales aplicados. (b) Señales de EL y PL Normalizadas.

La Figura 6.8 muestra los valores de eficiencia cuántica externa (EQE) obtenidos para una serie de 9 dispositivos PeLEDs basados en CL y diferentes espesores de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Como se puede observar en la Figura 6.8a, los mayores valores se obtuvieron para PeLEDs fabricados a velocidades angulares de giro de 4000 r.p.m. Por lo tanto, bajo estas condiciones óptimas de depósito de perovskita se encontró un valor promedio de $\text{EQE} = 0.42\%$, con una eficiencia máxima (EQE_{MAX}) de 0.48% a potenciales (2 V) significativamente bajos. Además, se presenta un histograma de los valores de EQE medidos a 2 V para los 9 dispositivos PeLEDs (Figura 6.8b).

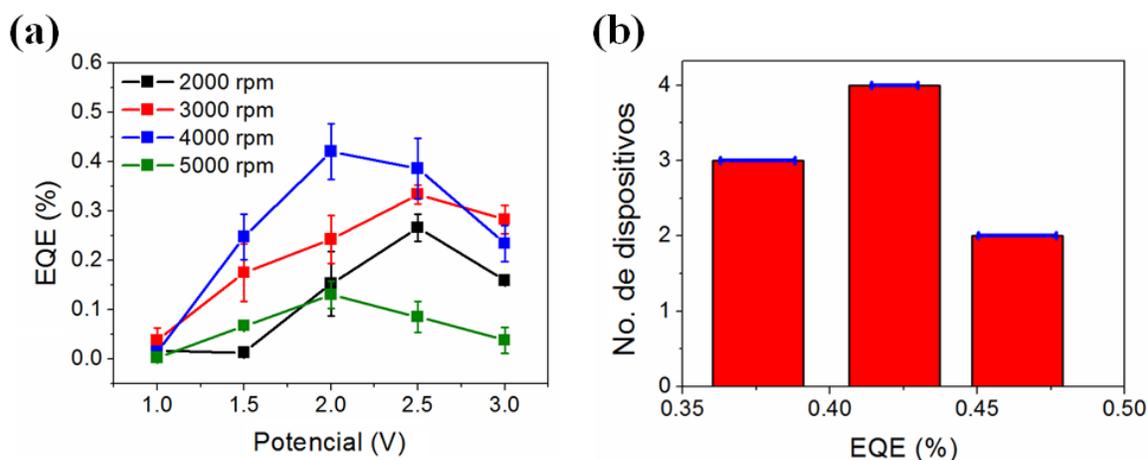


Figura 6.8. (a) EQE de los dispositivos CL PeLEDs depositados a diferentes velocidades angulares de giro y potenciales externos aplicados. (b) Histograma de los valores de EQE medidos a 2V de 9 dispositivos preparados a 4000 r.p.m.

Adicionalmente, en la Figura 6.9 se grafica la densidad de corriente y radiancia en función del potencial externo aplicado a los PeLEDs construidos a 4000 r.p.m., los cuales muestran una densidad de corriente de 232 mA cm^{-2} y valores promedio de radiancia de $7.1 \text{ W sr}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (con un máximo de $7.7 \text{ W sr}^{-1} \text{ m}^{-2}$) a un potencial de 3V. Estos resultados demuestran que la configuración utilizada para la construcción de los PeLEDs en este estudio, y en especial el uso de las capas inyectoras de cargas (TiO_2 y spiro-OMeTAD), mejora casi en 2 órdenes de magnitud los valores de EQE y radiancia máxima comparado con estudios similares reportados en otros trabajos⁸⁻¹⁰, con densidades de corriente significativamente más bajas. Además, es necesario aclarar que en dichos estudios se obtienen mayores EQE con configuraciones más sofisticadas usando capas bloqueadoras entre las capas inyectoras. Como ejemplo, Tan y col.⁸ exploraron una configuración ($\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{F8}/\text{MoO}_3/\text{Ag}$), donde Al_2O_3 se utiliza como material bloqueador de huecos y

obtuvieron un EQE de 0.76% para un potencial aplicado de 7 V. Sin embargo, estos dispositivos mostraron un EQE de tan solo $\sim 0.02\%$ a 2 V.

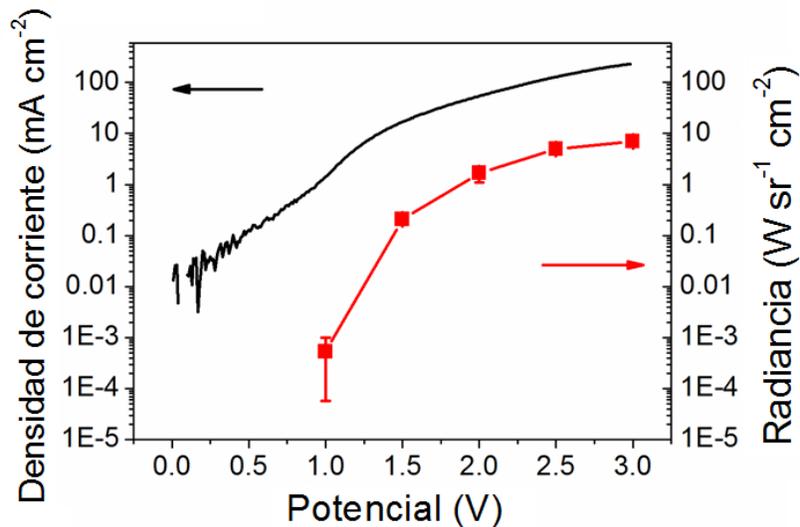


Figura 6.9. Densidad de corriente y radiancia de los PeLEDs a 4000 r.p.m. en función del potencial aplicado.

En la curva radiancia (roja) de la Figura 6.9, se revela un aumento abrupto de los valores de radiancia dentro del intervalo de potencial comprendido entre 1 y 1.5 V, que está acompañado por un incremento en la densidad de corriente. Este comportamiento indica que el potencial de encendido de los PeLEDs se encuentra dentro del intervalo de potencial anteriormente mencionado. Por lo tanto, para conocer el potencial de encendido ($V_{\text{turn-on}}$), se graficaron los valores de radiancia en función del potencial externo aplicado en una escala lineal-lineal (Figura 6.10), y se realizó un ajuste lineal de los valores de radiancia. De los datos obtenidos del ajuste, se puede estimar que el voltaje de encendido de los dispositivos PeLEDs es de 1.45 V aproximadamente.

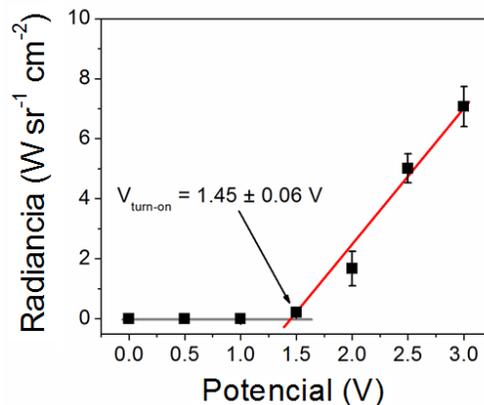


Figura 6.10. Radiancia de los dispositivos PeLEDs a 4000 r.p.m. en función del potencial aplicado.

Como se muestra en la Figura 6.3, la mayoría de la luz que emite los dispositivos PeLEDs basados en CL de TiO_2 está localizada en el intervalo de emisión cercano al infrarrojo donde el ojo humano presenta poca sensibilidad. De hecho, solo el 3% del área bajo la curva del espectro de PL de los PeLEDs corresponde al intervalo de luz visible donde el ojo humano tiene la mayor sensibilidad. No obstante, los PeLEDs muestran una fuerte emisión en longitudes de onda que corresponden al color rojo y es observable a simple vista, como se observa en las imágenes de la Figura 6.11, que corrobora el alto brillo de los dispositivos PeLEDs basados en CL de TiO_2 y perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. También se muestra un dispositivo fabricado en área grande (área $> 1.5 \text{ cm}^2$) con un desempeño óptico y brillo comparable con los de PeLEDs de área menor.

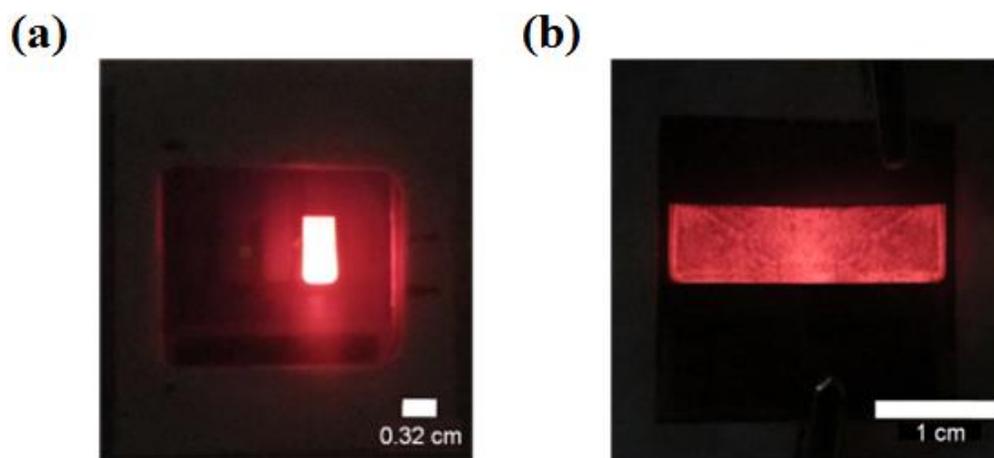


Figura 6.11. Imágenes de los dispositivos PeLEDs trabajando con un voltaje aplicado de 2 V con diferentes áreas. (a) 0.224 cm^2 y (b) 1.54 cm^2 .

6.1.2 Estabilidad de los dispositivos PeLEDs

Además del desempeño de los PeLEDs en términos de eficiencia, brillo y otros parámetros relacionados, se analizó la estabilidad de los dispositivos sin encapsular y bajo operación continua con un potencial externo constante. Estas medidas se realizaron utilizando un soporte adaptado para que los dispositivos recibieran un flujo continuo de nitrógeno (N_2). Particularmente, se aplicó un potencial de 1.5 V de manera constante mediante una fuente externa de poder, mientras se medía la intensidad de EL en el tiempo utilizando el montaje que se explicó en la sección 3.7.8. La Figura 6.12 muestra la evolución de la señal de EL bajo atmosfera de aire (sin ningún flujo externo) y bajo flujo continuo de N_2 . Se observa claramente en el recuadro, que los PeLEDs bajo condiciones de aire sufren de una rápida disminución de la intensidad de la señal (quenching) de EL, donde se aprecia una caída del

50% de la señal después de pocos segundos y desaparece completamente después de 2 minutos de aplicado el potencial. Por el contrario, en un ambiente inerte (flujo continuo de N_2) la señal de EL disminuye significativamente más despacio y se detecta la señal emitida por los dispositivos PeLEDs aun después de 300 minutos bajo operación continua.

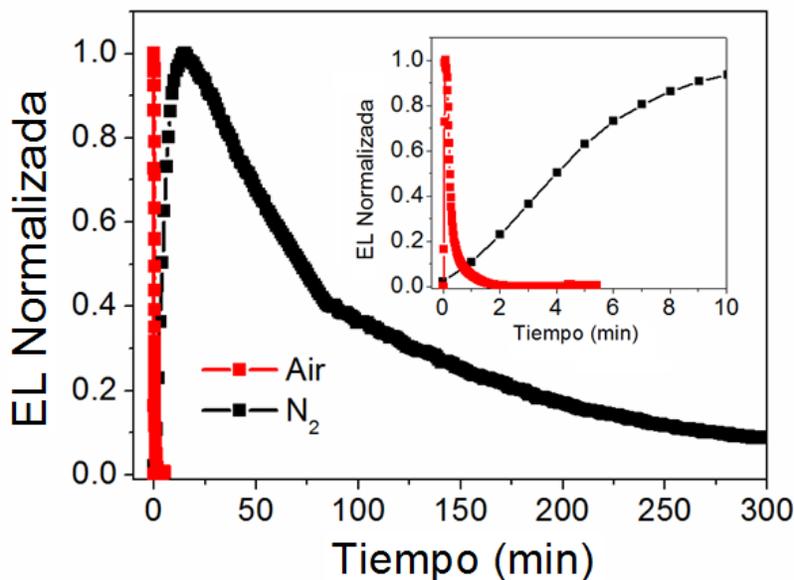


Figura 6.12. Evolución de la señal de electroluminiscencia normalizada de un dispositivo PeLED en funcionamiento bajo atmósfera de aire y nitrógeno a un potencial constante de 1.5 V. El recuadro muestra la evolución de la señal en una ventana de escala de tiempo menor.

Adicionalmente, se observa que después de 15 minutos bajo funcionamiento a un potencial constante, la señal de EL comienza a disminuir, mientras que la densidad de corriente continua incrementando progresivamente hasta aproximarse a la saturación después de 300 minutos, como se aprecia en la Figura 6.13. Debido a que la pérdida de EL no se recupera una vez el potencial externo es desconectado, se encontró que cuando se aplica un campo eléctrico constante a los dispositivos, esto conlleva a una evolución irreversible en el desempeño de los PeLEDs. Por lo tanto, los PeLEDs basados en CL de TiO_2 y spiro-OMeTAD presentan un comportamiento diferente en términos de estabilidad comparados con resultados previos en LEDs de puntos cuánticos.¹¹ Para LEDs basados en puntos cuánticos núcleo coraza PbS/CdS con emisión cercana al infrarrojo, la reducción de EL va acompañada con una reducción de la densidad de corriente medida y una recuperación completa después de que se desconecta el potencial externo y se pone en corto circuito los contactos.

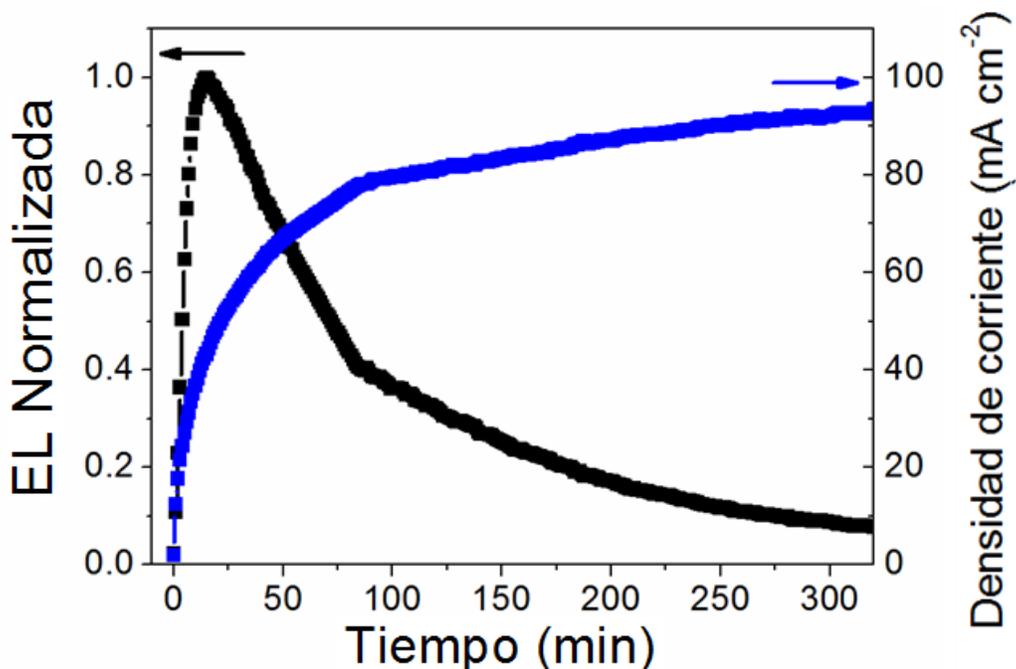


Figura 6.13. Evolución de la señal de electroluminiscencia normalizada y densidad de corriente de un dispositivo CL PeLED en funcionamiento bajo atmosfera de nitrógeno a un potencial constante de 1.5 V.

Convencionalmente la degradación de la capa de perovskita se detecta por un cambio en la absorción óptica de la perovskita, que origina un cambio de color desde un café oscuro hasta un amarillo como se reporta en la literatura.^{12,13} En el caso de los PeLEDs basados en CL de TiO_2 medidos bajo ambientes de aire y nitrógeno, la disminución de la señal de EL bajo las distintas condiciones de operación no se puede asociar a la degradación de la capa de perovskita, debido a que no se observa un cambio de color de la perovskita dentro del tiempo de la realización de las mediciones (ver Figura 6.14).

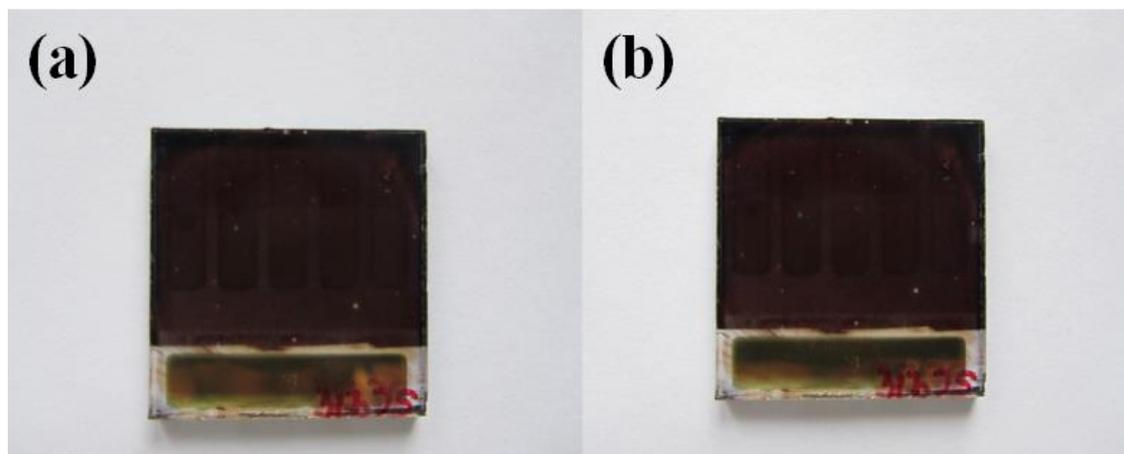


Figura 6.14. Imágenes de los dispositivos PeLEDs (a) antes y (b) después de operación continua por 300 min.

Debido a que los comportamientos anteriormente encontrados en los CL PeLEDs, como lo son la preservación de la corriente, la aparente no degradación de la capa de perovskita y la no reversibilidad de la EL incrementan la recombinación no radiativa en los dispositivos, se realizaron mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) que permiten investigar más a fondo las razones de los fenómenos de recombinación a través de la resistencia de recombinación (R_{rec}). La Figura 6.15a muestra el diagrama de Nyquist a 0 V del mismo dispositivo antes y después de la aplicación de un potencial externo de 1.5 V durante 300 min bajo flujo constante de N_2 . Se observa claramente que la R_{rec} , definida previamente en la sección 2.5 como el diámetro del semicírculo, se reduce desde un valor de $3.5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-2}$ antes de la aplicación del potencial hasta un valor de $40 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-2}$ después de un funcionamiento continuo bajo 1.5 V por 300 min. Tomando en cuenta que la R_{rec} implica un aumento en la tasa de recombinación¹⁴ y que al mismo tiempo ocurre una disminución de la emisión de EL (ver Figura 6.13), se puede inferir que hay un incremento de recombinación no radiativa después de la aplicación de un potencial externo a los dispositivos PeLEDs.

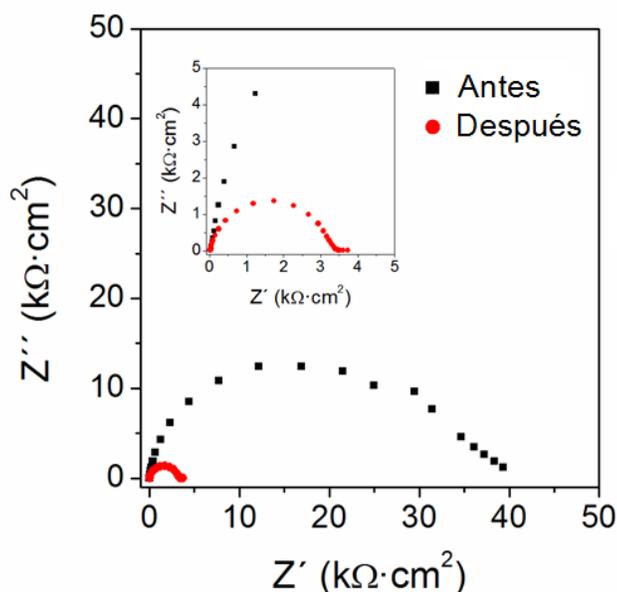


Figura 6.15. Diagrama de Nyquist a 0 V de un dispositivo PeLED antes y después de un funcionamiento continuo bajo un potencial de 1.5 V por 300 min. El recuadro muestra un aumento del diagrama de Nyquist del dispositivo antes de aplicar el potencial externo.

Asimismo, en estudios realizados recientemente con celdas solares de perovskita^{15,16} se reporta que la capacitancia real obtenida en las mediciones de EIS, está asociada principalmente a la capa de perovskita. Por el hecho anterior, se analizó el comportamiento

de la capacitancia real del dispositivo antes y después de la operación continua por 300 min, como se aprecia en la Figura 6.16. De los datos de la gráfica de capacitancia real en función de la frecuencia de perturbación, no se observa ningún cambio sustancial en los valores de capacitancia real después de aplicado el potencial externo, lo que permite argumentar que la película de perovskita no sufre de degradación.

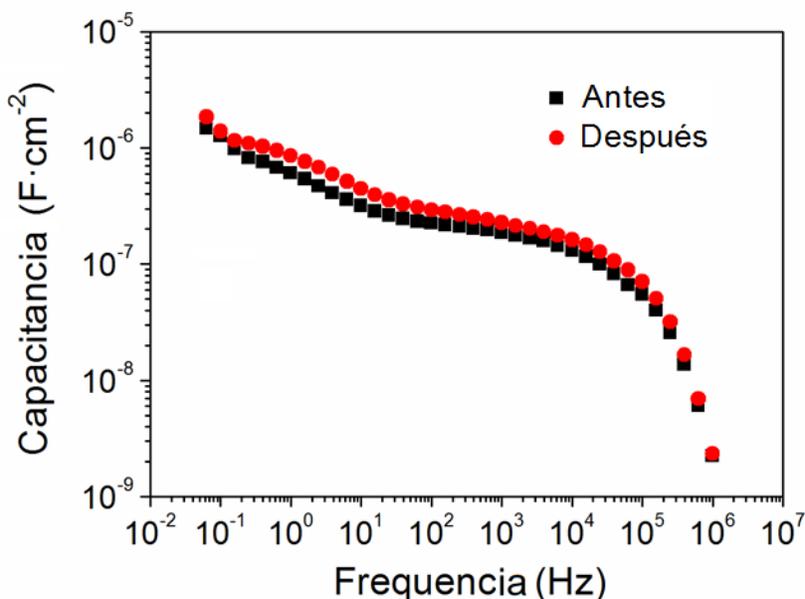


Figura 6.16. Diagrama de Bode de la capacitancia real antes y después de un funcionamiento continuo bajo un potencial de 1.5 V por 300 min.

De todos los análisis anteriores, se puede concluir que la disminución de la señal de EL que se presenta en los CL PeLEDs después de aplicado un potencial externo, se debe a la activación de procesos no radiativos que disminuyen las rutas radiativas. Una de los posibles procesos es debido a la capa de spiro-OMeTAD. Se ha reportado que el spiro-OMeTAD se oxida parcialmente en presencia de aditivos, exposición al oxígeno y aplicación de un campo eléctrico.^{17,18} Bajo estas condiciones la conductividad de la capa de spiro-OMeTAD se mejora con la inyección de carga, como se aprecia en el incremento de la señal de EL de los dispositivos CL PeLEDs en los instantes iniciales después de la aplicación del potencial externo (Figura 6.12). Además, la oxidación del spiro-OMeTAD es obviamente más favorecida bajo atmosfera de aire, la cual está visiblemente de acuerdo con la diferencia en los resultados que se observa en el recuadro de la Figura 6.12, entre las atmósferas de nitrógeno y aire. Sin embargo, después de alcanzar una saturación en la oxidación del spiro-OMeTAD, se observa que esta oxidación origina una pérdida completa de la señal de EL después de un tiempo.

6.2 PeLEDs basados arreglos jerárquicos de TiO_2

Para evaluar el potencial uso de arreglos jerárquicos de TiO_2 (1DHNA) como capa transportadora de electrones (ETL) en PeLEDs, se fabricaron dispositivos de acuerdo a la configuración invertida mostrada en la Figura 6.17. Brevemente, se sintetizaron 1DHNA con la menor longitud de NR primarias (380 nm) siguiendo la metodología explicada en la sección 3.2.1 y caracterizados previamente de forma morfológica y estructural en el capítulo 4. La selección de la menor longitud de NR primarias como semillas para la posterior síntesis de 1DHNA mediante un segundo paso del método hidrotérmico, se basó en la necesidad del uso de películas muy delgadas reportadas ampliamente en la literatura de dispositivos LEDs.^{19,20} En la Figura 6.17b se muestra una imagen de FESEM de la sección transversal de la interfaz entre 1DHNA/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, donde se encuentra un espesor de 132 nm de la capa de perovskita para un depósito con una velocidad angular de giro de 4000 r.p.m.

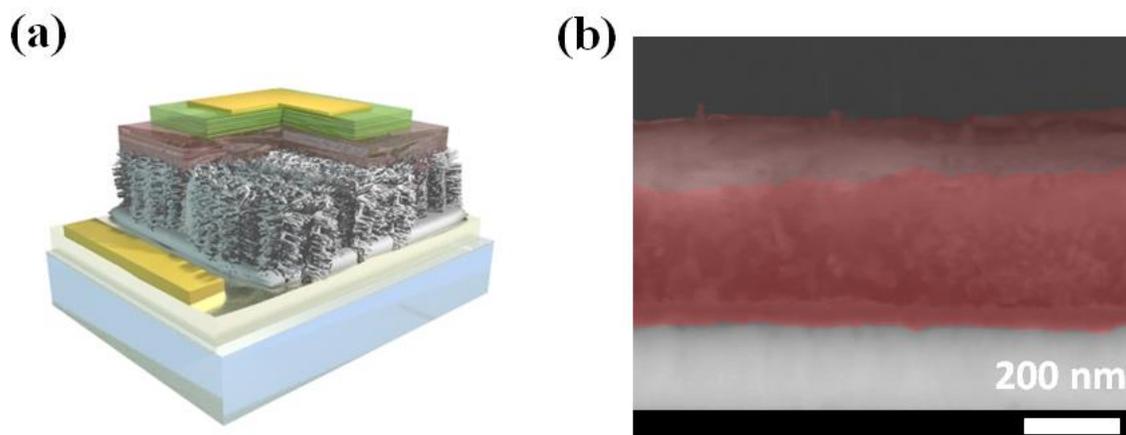


Figura 6.17. (a) Esquema representativo de la configuración utilizada en PeLEDs basados en 1DHNA mostrando las diferentes capas. (b) Imagen FESEM de la sección transversal de los dispositivos a 4000 r.p.m. TiO_2 1DHNA (rojo) y perovskita (vino).

En el espectro de PL normalizada de la película de perovskita depositada sobre 1DHNA de TiO_2 que se aprecia en la Figura 6.18, no se observa ningún corrimiento del pico de emisión comparado con la señal de PL normalizada obtenida para la perovskita depositada bajo las mismas condiciones sobre CL de TiO_2 . Ambos espectros de la señal de PL se encuentran centrados en una longitud de onda de 773 nm y con una anchura de pico a la mitad de su altura máxima (FWHM) de 42 nm, lo que evidencia que no existe una diferencia en las propiedades ópticas de las películas de perovskita depositadas sobre los distintas ETL de TiO_2 .

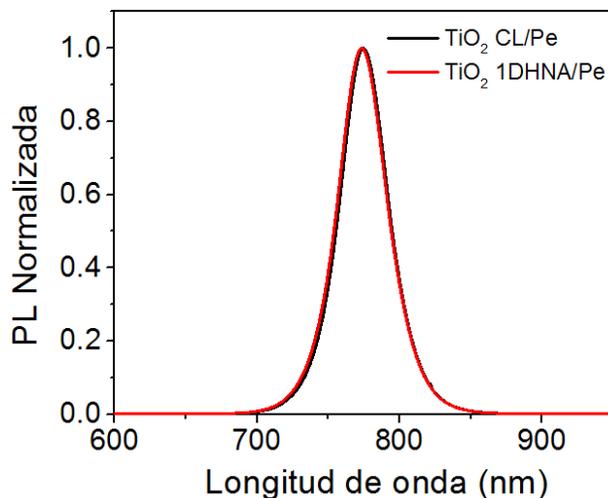


Figura 6.18. Espectros de fotoluminiscencia normalizada de las películas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ depositadas sobre TiO_2 CL y 1DHNA con una excitación de $\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm.

6.2.1 Efecto del espesor de la capa de perovskita

Para encontrar el espesor óptimo de la película de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ depositada sobre los 1DHNA, se realizó un estudio a diferentes velocidades angulares de giro (de 2000 r.p.m. hasta 5000 r.p.m.) por el método de spin-coating. Como se observa en la Figura 6.19, existe una dependencia lineal entre el espesor de la perovskita y la velocidad angular de giro. Los espesores fueron determinados para dos muestras de cada espesor mediante la técnica de perfilometría, con desviaciones estándar promedio de 28 nm. Al igual que en el caso de los PeLEDs basados en TiO_2 CL, no fue posible obtener dispositivos PeLEDs fabricados con TiO_2 1DHNA que resistieran la imposición de un potencial externo cuando se probaron velocidades de giro > 5000 r.p.m. o una reducción de la concentración de solución precursora de perovskita.

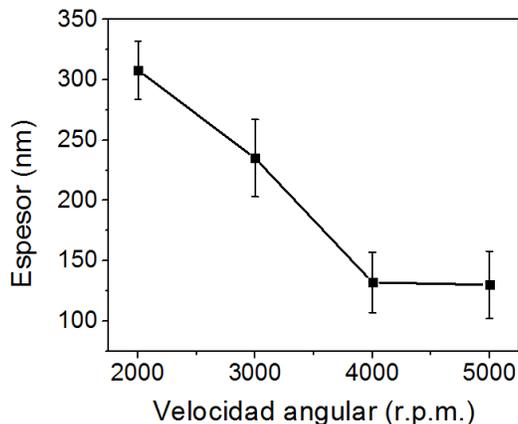


Figura 6.19. Espesor de la película de perovskita en función de la velocidad angular de giro de depósito.

El fenómeno de histéresis propio de la perovskita comentado en la sección anterior, también se evidencia en los dispositivos PeLEDs basados en 1DHNA como se muestra en la Figura 6.20a. En las curvas J-V y curvas J-V promedio se observa que a mayores velocidades angulares de giro (desde 2000 hasta 4000 r.p.m.) se obtiene una mayor densidad de corriente. De manera adicional, se aprecia una menor resistencia al paso de portadores de carga en los dispositivos fabricados con 1DHNA que en los que utilizan CL, aun cuando los arreglos 1DHNA tienen una mayor longitud comparados con la CL, debido a la mejora en la inyección de electrones hacia la capa de perovskita por las superiores propiedades de transporte de carga de las nanoestructuras 1D de TiO_2 .²¹

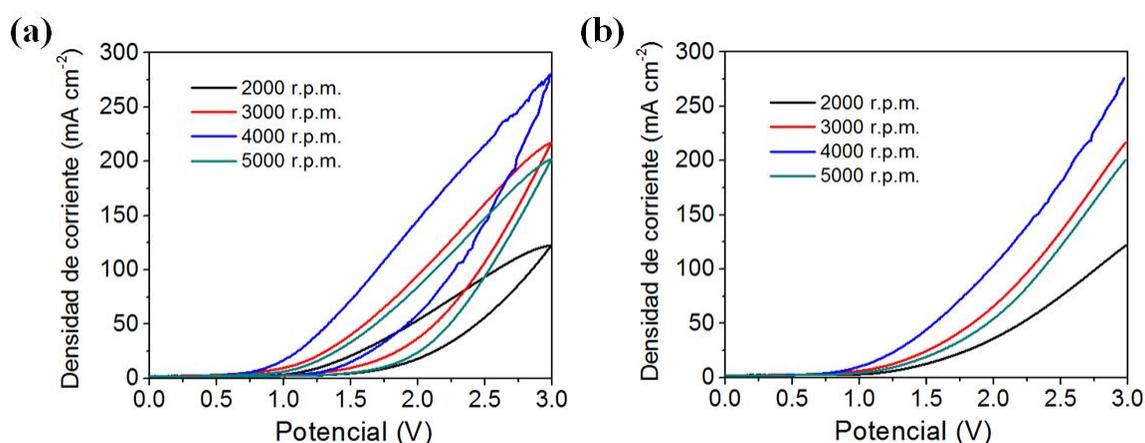


Figura 6.20. Curvas J-V de los dispositivos 1DHNA PeLEDs fabricados mediante el depósito de la capa de perovskita a diferentes velocidades angulares de giro, donde se aprecia el fenómeno de histéresis entre las direcciones de barrido de avance y retroceso. (b) Curvas J-V promedio.

Los valores de eficiencia promedio EQE en función del potencial externo aplicado de los dispositivos 1DHNA PeLEDs fabricados a diferentes velocidades de depósito, se muestran en la Figura 6.21. De los datos de EQE obtenidos, se observa que los PeLEDs con la película de perovskita depositada a 4000 r.p.m. alcanzaron una eficiencia EQE promedio de 0.0025% y una EQE_{MAX} de 0.0026% a un potencial aplicado de 2.5 V. Además, se aprecia la misma tendencia que con los dispositivos fabricados con CL, en donde una mayor velocidad angular de giro conlleva a un menor espesor y una mayor eficiencia EQE. El efecto de un menor espesor en la película de la capa emisora (perovskita) permite un mayor confinamiento espacial de los portadores de carga para que ocurra una recombinación radiativa efectiva y que el dispositivo PeLED emita luz. En la gráfica 6.20b, se evidencia una importante diferencia de eficiencia EQE entre los PeLEDs basados en CL y 1DHNA. A pesar de tener una mejor inyección de portadores carga hacia la capa EML cuando se aplica un potencial externo en los 1DHNA PeLEDs, no se logra un perfecto

cubrimiento de la superficie por la mesoporosidad de los arreglos jerárquicos a diferencia de un mejor cubrimiento de la superficie de la capa compacta con el método de deposición empleado (como se aprecia en la Figura 6.22), lo que implica que haya un contacto directo entre la capa transportadora de huecos y electrones, y los portadores de carga no alcancen la capa EML produciendo una recombinación no radiativa. Este mismo hecho hace que los dispositivos 1DHNA PeLEDs depositados a velocidades angulares de 5000 r.p.m. disminuyan su EQE (ver Figura 6.19a).

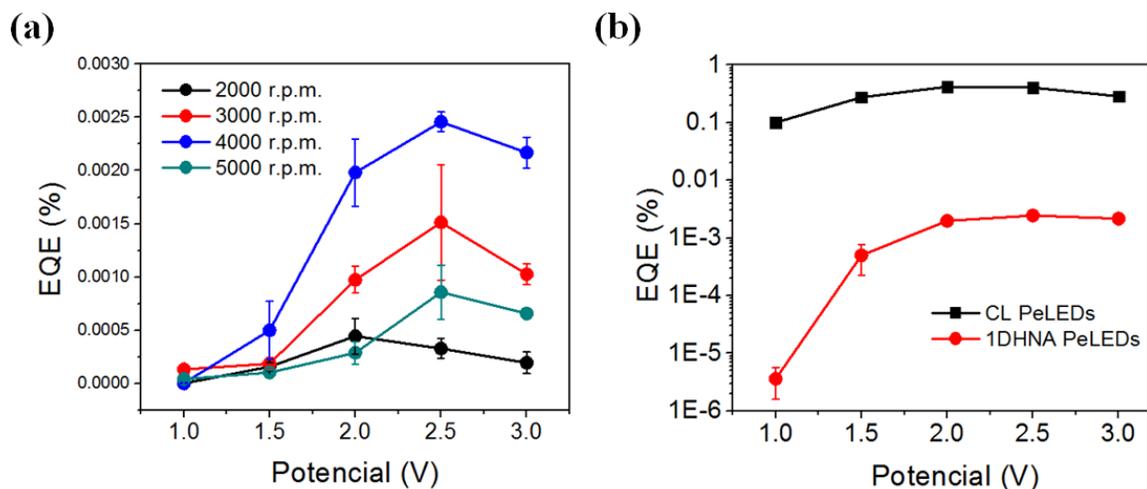


Figura 6.21. (a) EQE de los dispositivos 1DHNA PeLEDs depositados a diferentes velocidades angulares de giro y potenciales externos aplicados. (b) Comparativo de EQE entre dispositivos PeLEDs basados en CL y 1DHNA a 4000 r.p.m. en función del potencial externo.

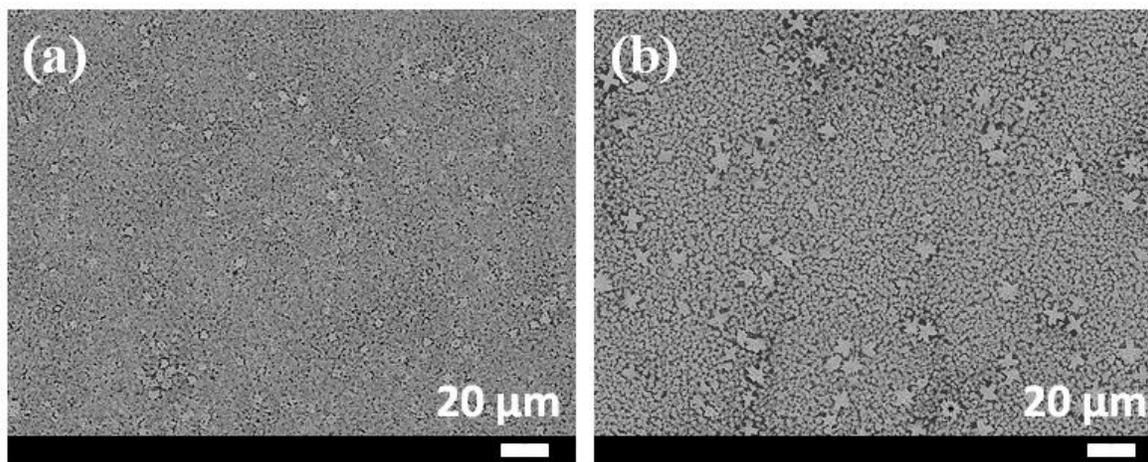


Figura 6.22. Imágenes FESEM de la vista superior de la capa de perovskita depositada sobre las diferentes morfologías de TiO₂. (a) CL y (b) 1DHNA.

La Figura 6.23a muestra el aumento del espectro de radiancia de los dispositivos óptimos PeLEDs basados en 1DHNA y una capa de perovskita depositada a una velocidad angular de giro de 4000 r.p.m. con el incremento del potencial aplicado en el intervalo entre 0 y 3 V. Para conocer el potencial de encendido ($V_{\text{turn-on}}$) de los 1DHNA PeLEDs, se realizó un ajuste lineal de los valores de radiancia en función del potencial externo aplicado como se aprecia en la Figura 6.23b. De los datos obtenidos, se encontró que el $V_{\text{turn-on}}$ tiene un valor promedio de 1.5 V que está en concordancia con la brecha de banda de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ reportada en la literatura,² indicando que no existe una barrera de potencial para la inyección de electrones y huecos hacia la capa emisora de perovskita. Este resultado es especialmente significativo tomando en cuenta la rugosidad del cátodo (FTO y 1DHNA de TiO_2). En ninguno de los 1DHNA PeLEDs se detecta una emisión de señal a simple vista de los dispositivos como en el caso de los CL PeLEDs a pesar de estar en fase los espectros de PL y EL, debido a la diferencia de casi 2 órdenes de magnitud en los valores de radiancia.

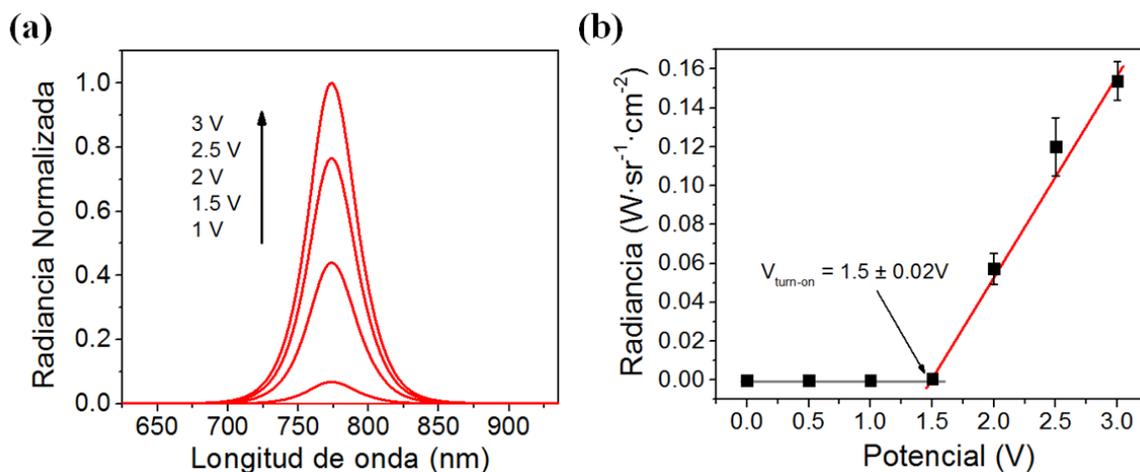


Figura 6.23. (a) Espectro de radiancia normalizada a diferentes potenciales externos. (b) Radiancia de los dispositivos 1DHNA PeLEDs a 4000 r.p.m. en función del potencial aplicado.

6.2.2 Estabilidad de los dispositivos PeLEDs

Los PeLEDs basados en 1DHNA también se sometieron a pruebas continuas de operación bajo un potencial de 1.5 V y atmósferas de aire y N_2 , para analizar la estabilidad de los dispositivos sin encapsular (ver Figura 6.24). En el recuadro de la Figura 6.24 se observa nuevamente, que la señal de EL de los 1DHNA PeLEDs que operan bajo atmósfera de aire aumenta de manera instantánea cuando se aplica el potencial externo, debido al ambiente rico en oxígeno e inyección de carga que favorecen al incremento de la conductividad de la

capa transportadora de huecos (spiro-OMeTAD). Sin embargo, la señal de EL presenta un quenching de casi el 95 % de su valor inicial hasta desaparecer de manera completa a los 2 minutos de aplicado el potencial de la misma manera que ocurrió en los dispositivos CL PeLEDs. Por el contrario, la señal de EL de los PeLEDs funcionando bajo flujo continuo de N_2 tarda 7 minutos en llegar hasta el 100 % de la emisión de luz cercana al infrarrojo después de aplicar 1.5 V y permanece estable hasta el minuto 12, donde comienza una caída exponencial de la señal de EL que desaparece después de 100 minutos de operación continua. La principal diferencia entre el tiempo de duración de las señales de EL de los PeLEDs basados en CL y 1DHNA, se puede deber a que los dispositivos fabricados con 1DHNA presentan sitios sin cobertura en la superficie de TiO_2 por parte de la película de perovskita (Figura 6.22), que propician un contacto directo entre el TiO_2 y el spiro-OMeTAD y originan que los portadores de carga prefieran recombinar de manera no radiativa en esos sitios donde no existe capa emisora.²²

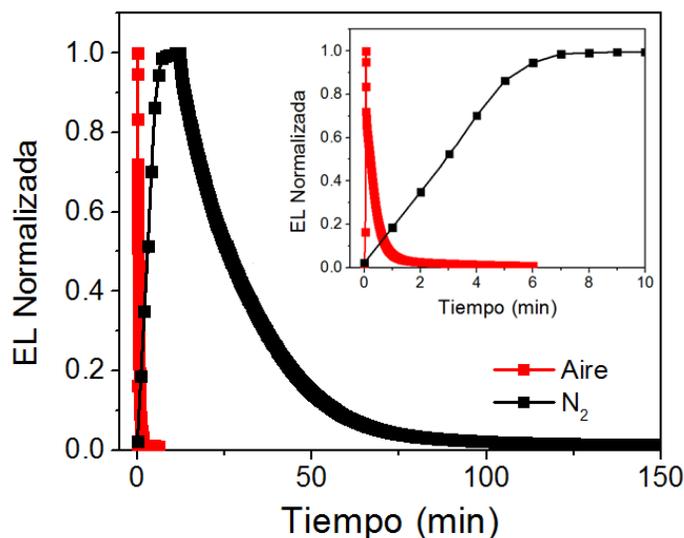


Figura 6.24. Evolución de la señal de EL normalizada de un dispositivo 1DHNA PeLED en funcionamiento continuo bajo atmósfera de aire y flujo de N_2 a un potencial constante de 1.5 V.

Asimismo, en los dispositivos fabricados con 1DHNA también se observa el fenómeno de un aumento en la densidad de corriente acompañado con una disminución y la no reversibilidad en la señal de EL, como se aprecia en la Figura 6.25. Aunque no es posible proveer una explicación robusta a este comportamiento, es muy reportado en la literatura del campo de las celdas solares de perovskita, que estos dispositivos muestran procesos electroópticos con una dinámica característica lenta.^{23,24} Por lo tanto, este fenómeno se puede atribuir a las propiedades intrínsecas de las perovskita, como la polarización dieléctrica o la migración de iones de haluros dentro de los cristales de perovskita.

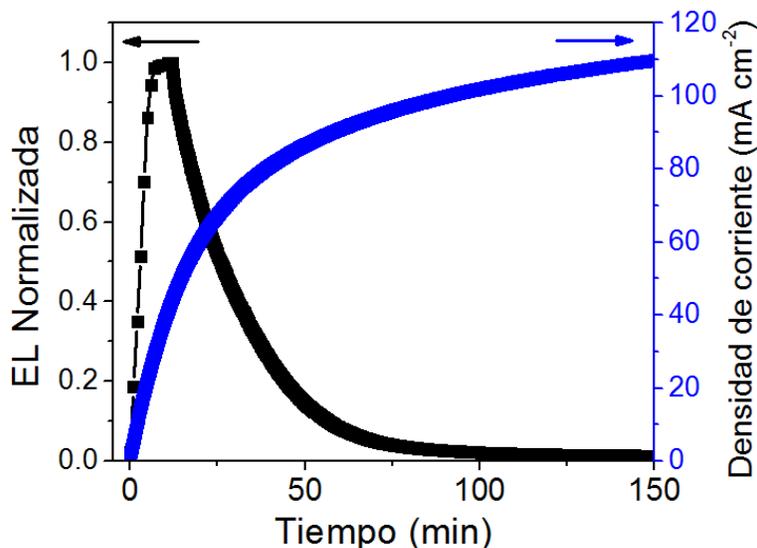


Figura 6.25. Evolución de la señal de EL normalizada y densidad de corriente de un PeLED bajo N_2 y 1.5 V.

Para comprobar que la disminución de la EL no ocurre por una posible degradación de la película de perovskita e investigar los procesos de recombinación antes y después de la operación continua de los dispositivos 1DHNA PeLEDs, se realizaron estudios de EIS. En la Figura 6.26a se grafican los valores de capacitancia real en función de la frecuencia de perturbación, donde se observa que no existe un cambio en la capacitancia después del funcionamiento continuo de los dispositivos PeLEDs bajo una atmósfera de N_2 y un potencial de 1.5 V, resultado que corrobora junto con la prueba visual que no hay una degradación de la capa de perovskita. Por otro lado, los diagramas de Nyquist para obtener los datos de R_{rec} de los dispositivos antes y después de la operación, son mostrados en la Figura 6.26b. Como se observa en el recuadro, el diámetro del semicírculo se reduce hasta un valor de $2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, lo que indica que hay un aumento en la recombinación después de aplicado el potencial externo a los dispositivos PeLEDs basados en 1DHNA. Este incremento en la tasa de recombinación de los portadores de carga que no es causado por la degradación de la capa de perovskita y que después de un intervalo de tiempo deja de emitir señal de EL, se debe al aumento de procesos de recombinación no radiativos por la falta de una cobertura óptima de la superficie de los 1DHNA de TiO_2 por la película de perovskita y el posible dopado del spiro-OMeTAD por la inyección de carga cuando se conecta a un campo eléctrico. En la Figura 6.27 se muestra un diagrama representativo que resume los procesos anteriormente mencionados, en donde las líneas punteadas naranja y morada muestran las rutas de recombinación no radiativa causadas por la presencia de

espacios no cubiertos por la película de perovskitas y por la posible oxidación del spiro-OMeTAD, respectivamente.

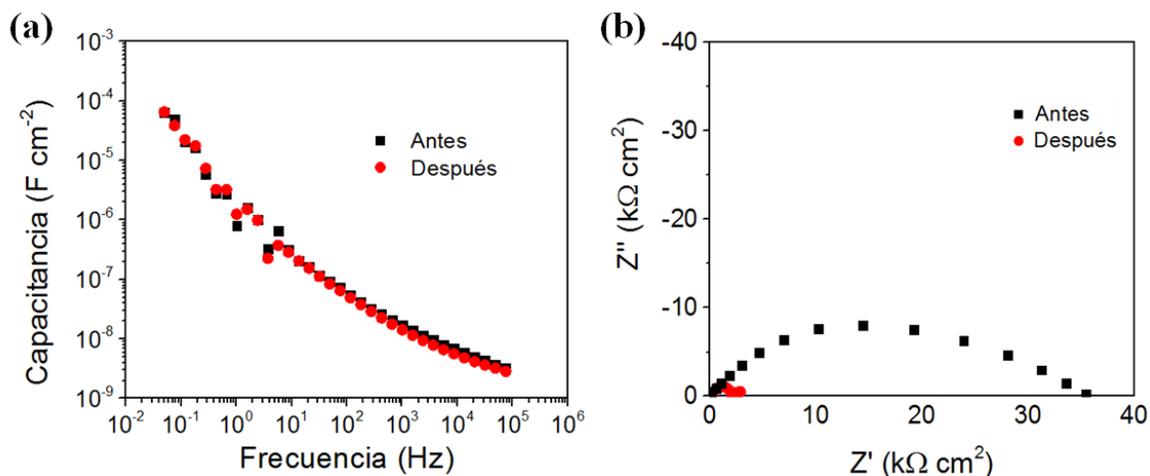


Figura 6.26. (a) Diagrama de Bode y (b) Diagrama de Nyquist a 0 V de un dispositivo PeLED antes y después de un funcionamiento continuo bajo un potencial de 1.5 V por 150 min.

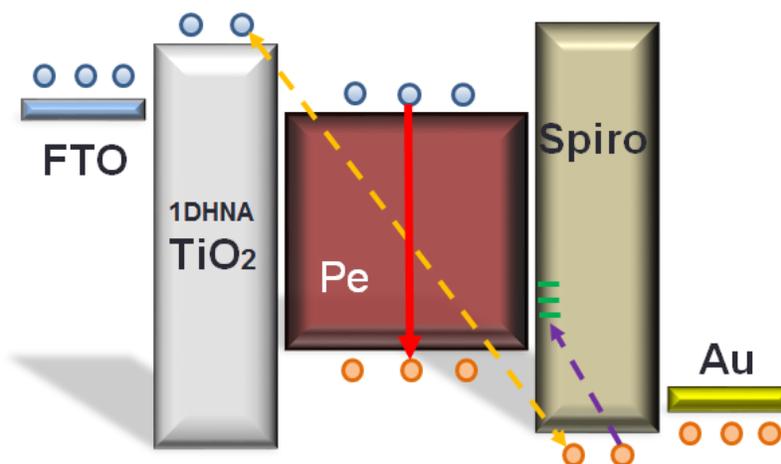


Figura 6.27. Diagrama representativo de las rutas de recombinación no radiativa (líneas punteadas) y recombinación radiativa (línea continua) en los dispositivos PeLEDs.

Referencias

- [1] Jaramillo-Quintero O.A., Sanchez R.S., Rincón M.E., Mora-Sero I., *J. Phys. Chem. Lett.*, 6 1883-1890 (2015).
- [2] Kim H.-S., Lee C.-R., Im J.-H., Lee K.-B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Yum J.-H., Moser J. E., M. Grätzel, Park N.-G., *Sci. Rep.*, 2 591 (2012).
- [3] Yamada Y., Nakamura T., Endo M., Wakamiya A., Kanemitsu Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 136 11610-11613 (2014).

- [4] D'Innocenzo V., Grancini G., Alcocer M.J.P., Kandada A.R.S., Stranks S.D., Lee M.M., Lanzani G., Snaith H.J., Petrozza A., *Nat. Commun.*, 5, 3586 (2014).
- [5] Chen B., Yang M., Priya S., Zhu K., *J. Phys. Chem. Lett.*, 7 905–917 (2016).
- [6] Meloni S., Moehl T., Tress W., Franckevičius M., Saliba M., Lee Y.-H., Gao P., Nazeeruddin M.K., Zakeeruddin S.M., Rothlisberger U., Grätzel M., *Nat. Commun.*, 7 10334 (2016).
- [7] Reenen S.V., Kemerink M., Snaith H.J., *J. Phys. Chem. Lett.*, 6 3808–3814 (2015).
- [8] Kumawat N.K., Dey A., Narsimhan K.L., Kabra D., *ACS Photonics*, 2 349-354 (2015).
- [9] Tan Z.-K., Moghaddam R.S., Lai M.L., Docampo P., Higler R., Deschler F., Price M., Sadhanala A., Pazos L.M., Credgington D., *Nat. Nano.* 9 687-692 (2014).
- [10] Kim Y.H., Cho H., Heo J.H., Kim T.S., Myoung N., Lee C.L., Im S.H., Lee T.W., *Adv. Mater.*, 27 1248-1254 (2014).
- [11] Sanchez R.S., Binetti E., Torre J.A., Garcia-Belmonte G., Striccoli M., Mora-Sero I., *Nanoscale*, 6 8551-8555 (2014).
- [12] Guo Y., Li X., Kang L.L., He X., Ren Z.Q., Wu J.D., Qi J.Y., *RSC Adv.*, 6 62522-6252 (2016).
- [13] Christians J.A., Miranda Herrera P.A., Kamat P.V., *J. Am. Chem. Soc.*, 137 1530-1538 (2015).
- [14] Fabregat-Santiago F., Garcia-Belmonte G., Mora-Sero I., Bisquert J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 9083–9118 (2011).
- [15] Almora O., Alonso C.A., Zarazua I., Guerrero A., Garcia-Belmonte G., *ACS Energy Lett.*, 1 209-215 (2016).
- [16] Zarazua I., Bisquert J., Garcia-Belmonte G., *J. Phys. Chem. Lett.*, 7 525-528 (2016).
- [17] Cappel U.B., Daeneke T., Bach, U., *Nano Lett.*, 12, 4925-4931 (2012).
- [18] Nguyen, W.H., Bailie, C.D., Unger E.L., McGehee M.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 136 10996-11001 (2014).
- [19] Gong X., Yang Z., Walters G., Comin R., Ning Z., Beauregard E., Adinolfi V., Voznyy O., Sargent E.H., *Nature Photon.*, 10 253-257 (2016).
- [20] Mastria R., Rizzo A., *J. Mater. Chem. C*, 4 6430-6446 (2016).
- [21] Ni B., Wang X., *Chem. Sci.*, 7 3978-3991 (2016).
- [22] Tan Z.-K., Moghaddam R.S., Lai M.L., Docampo P., Higler R., Deschler F., Price M., Sadhanala A., Pazos L.M., Credgington D., Hanusch F., Bein T., Snaith H.J., Friend R.H., *Nat. Nanotechnol.*, 9 687-692 (2014).
- [23] Bag M., Renna L.A., Adhikari R.Y., Karak S., Liu F., Lahti P.M., Russell T.P., Tuominen M.T., Venkataraman D., *J. Am. Chem. Soc.*, 137 13130-13137 (2015).
- [24] Richardson G., O'Kane S.E.J., Niemann R.G., Peltola T.A., Foster J.M., Cameron P.J., Walker A.B., *Energy Environ. Sci.*, 9 1476-1485 (2016).

Conclusiones y trabajos a futuro

Del análisis e interpretación de los resultados obtenidos en la presente tesis pueden extraerse las siguientes conclusiones principales:

- Se sintetizaron películas de arreglos de nanoestructuras jerárquicas 1D de TiO_2 fase rutilo sobre vidrio conductor FTO sin capa nucleadora, mediante el crecimiento de pequeñas nanorramas sobre la superficie de nanobarras (NR) de TiO_2 usadas como semillas, a partir de un segundo paso modificado del método hidrotérmico y se evaluó su uso en aplicaciones optoelectrónicas.
- Se estudió el efecto de la duración de la síntesis hidrotérmica y su impacto en la morfología y estructura de las NR primarias de TiO_2 . El incremento de la duración de reacción origina un aumento progresivo en el diámetro y densidad de las NR, sin la presencia de un cambio en la fase cristalina rutilo.
- Se observó un efecto importante en la morfología de los arreglos 1D dependiendo de la posición de la cara conductora del sustrato de FTO dentro de la autoclave, tanto en la síntesis de las NR primarias como en la deposición de las nanorramas de TiO_2 . En la primera síntesis hidrotérmica, cuando se coloca la cara conductora hacia arriba se aprecia un crecimiento no deseado de nanoflores sobre los arreglos de NR por la precipitación de TiO_2 , que no ocurre cuando la capa conductora hacia abajo. De igual manera en la segunda síntesis, se observa una precipitación compacta de TiO_2 sobre los arreglos de NR cuando se posiciona la cara conductora hacia arriba.
- Se demostró el incremento de la eficiencia de conversión de energía (PCE) a través del uso de nanoestructuras jerárquicas 1D (1DHNA) de TiO_2 fase rutilo como material conductor de electrones en celdas solares híbridas de perovskita (PeSCs). Las PeSCs basadas en 1DHNA se fabricaron previa optimización de la longitud de las NR primarias, y se compararon con otras morfologías de ETM (NR y capa compacta) para ver su impacto en la eficiencia de los dispositivos.
- Se investigó el efecto de la técnica de deposición de la perovskita mediante el método de spin coating de un paso y el método secuencial. Se encontró por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) que el desempeño fotovoltaico superior de las 1DHNA se debe principalmente a una menor tasa de recombinación comparada con NR y CL, especialmente con el método de deposición secuencial, que conlleva a un incremento en el V_{oc} .
- Se desarrollaron diodos emisores de luz de perovskita (PeLEDs) basados en capa compacta y 1DHNA de TiO_2 , aprovechando una configuración empleada usualmente en el campo de celdas solares. Los dispositivos PeLEDs fabricados con capa compacta, se obtuvo la emisión de una luz visible cercana al infrarrojo con alto brillo y valores significativos de eficiencia cuántica externa con un promedio de

0.42% para un potencial externo aplicado de 2 V y un depósito optimizado de 4000 r.p.m. Lo anterior se logró por la excelente posición energética de los materiales utilizados para la fabricación de los PeLEDs, la optimización de la reducción del espesor de la capa de perovskita para lograr el confinamiento espacial de los portadores de carga y el buen cubrimiento de la superficie de la capa compacta de TiO_2 por la película de perovskita.

- Se encontró una menor resistencia al transporte de portadores de carga en los dispositivos PeLEDs basados en 1DHNA debido a las excelentes propiedades de conducción de las nanoestructuras 1D. Sin embargo, como causa de la presencia de espacios sin cubrir por la película de perovskita que permite un contacto directo y una vía de recombinación no radiativa entre las capas ETL y HTL, la eficiencia EQE disminuye hasta valores promedios de 0.0025%.
- Se realizaron pruebas de estabilidad a los PeLEDs, donde se demostró que la señal de electroluminiscencia (EL) no es reversible después de retirar el potencial externo aplicado y que no puede ser asociado a la degradación de la perovskita como revelaron los estudios por EIS. Por lo tanto, la disminución de la señal de EL y el desempeño de estos dispositivos bajo operación continua es debido al incremento de rutas de recombinación no radiativa en el spiro-OMeTAD.

Como los resultados obtenidos de estas investigaciones, se quiere abordar los siguientes trabajos a futuro:

- Estudio de la deposición de una capa nucleadora de TiO_2 y su efecto en el crecimiento de nanobarras sobre vidrio conductor FTO previa, que sirva también como capa bloqueadora.
- Investigación de la estabilidad de los dispositivos PeSCs en el tiempo bajo diferentes atmósferas.
- Reducción de las trampas superficiales de las nanobarras mediante la adición de capas pasivadoras de óxidos metálicos o inorgánicas, para mejorar su desempeño en celdas solares.
- Uso de técnicas de caracterización como (SKP o UPS) para conocer la modificación de las bandas energéticas y su influencia en los fenómenos de inyección y recombinación de portadores de carga (EIS) por la deposición de capas pasivadoras.
- Con los nuevos avances en la deposición de películas de perovskitas, encontrar cuál técnica permite obtener un menor espesor y recubrimiento completo de la superficie de las nanoestructuras jerárquicas de TiO_2 para incrementar la eficiencia cuántica externa de los PeLED basados en estas.

Apéndice 1. XRD con haz rasante

Por más de 30 años, la difracción de rayos X con haz rasante, GIXRD por sus siglas en inglés, ha sido aceptada como un método de caracterización no destructivo de películas delgadas depositadas sobre sustratos amorfos y cristalinos. La difracción de rayos X convencional de Bragg-Brentano (B-B), revela información de películas en el orden de 5-10 μm . En contraste, mediante el empleo de la técnica de haz rasante este orden de espesor puede estar en un orden de 1-100 nm. Para lograr entender cómo funciona la técnica GIXRD es necesario estudiar las dos condiciones de difracción que se muestran en la Figura A1.1. La Figura A1.1(a) muestra la condición de *difracción simétrica*, en la cual los ángulos del haz incidente y difractado son idénticos, produce una señal de difracción solo para un conjunto de planos cristalinos cuya normal biseca la dirección del haz incidente y difractado. En la mayoría de las aplicaciones, los patrones de difracción son medidos sobre un amplio intervalo de ángulos usando la configuración óptica de haz focalizado B-B. La profundidad del análisis XRD (d) mediante la técnica B-B está dada por la ecuación,

$$d = \frac{\text{sen}\theta}{2\mu} \quad (\text{A1.1})$$

Donde,

- θ , es el ángulo de barrido;
- μ , es el coeficiente de absorción lineal, que depende del compuesto y de la radiación incidente.

Se aprecia de la ecuación A1.1 que a mayores ángulos de incidencia del haz, se obtiene una mayor penetración sobre la muestra, conocida como volumen de difracción, que para el efecto del análisis cuantitativo en muestras de películas delgadas (<100 nm) es limitado porque causaría que se observaran los picos del sustrato.

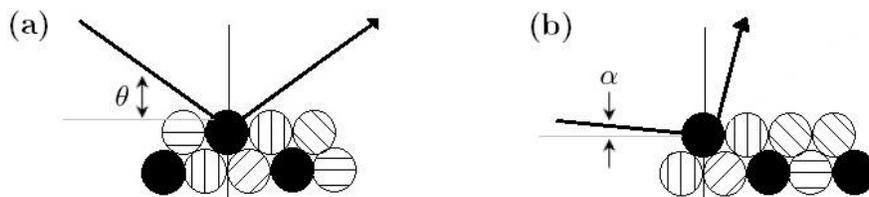


Figura A1.1. Condiciones de difracción simétrica y asimétrica.

La condición de *difracción asimétrica* está definida por la disociación de los haces incidentes y difractados. Para un ángulo de incidencia fijo, solo los planos de red localizados en el ángulo de Bragg para ese ángulo de incidencia, darán la intensidad de difracción (círculos sombreados en la Figura A1.1 (b)). Si el ángulo de incidencia está fijo en un valor pequeño y se cumple que $\alpha \ll \theta$, la ecuación A1.1 se puede aproximar a,

$$d = \frac{\text{sen}\alpha}{\mu} \quad (\text{A1.2})$$

De donde se observa que la profundidad no varía durante el barrido, esto es, ocurre en un volumen de difracción constante. Los patrones de difracción obtenidos a ángulos incidentes poco profundos o rasantes, típicamente 1-5°, contienen información relativa a la superficie de la película, ya que la absorción másica de los rayos X por la muestra atenúa la intensidad del haz incidente en la región superficial.

La Figura A1.2 muestra el sistema coordinado y la configuración empleada para GIXRD en la investigación. Esta configuración es conocida como haz paralelo, en la cual la fracción paralela del haz es recolectada en el otro lado por las largas hendiduras del colimador. La fracción no paralela del haz es descartada por un cristal monocromador plano. La medición del difractograma se lleva a cabo de tal manera que el ángulo α se mantiene constante, mientras que el detector se mueve a lo largo del círculo 2θ . Esta es la diferencia decisiva en comparación a la configuración simétrica, donde el ángulo θ de entrada se cambia durante la medición. Sin embargo, el ángulo dispersado 2θ de nuevo designa el ángulo entre el haz saliente y la elongación del haz incidente. Si la intensidad recogida por el detector se representa gráficamente contra 2θ , las reflexiones de Bragg se encuentran en posiciones comparables con un patrón medido por el método simétrico. En contraste con este último, empleando la técnica GIXRD, el ángulo entre el haz difractado y la superficie de la muestra es $2\theta - \alpha$, en lugar de θ como en el método B-B.

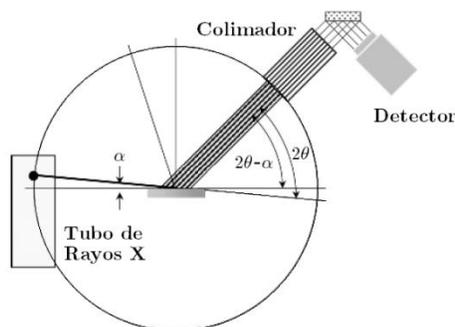


Figura A2.2. Configuración del difractómetro usada para la medición GIXRD.

Apéndice 2. FESEM

El *microscopio electrónico de barrido de efecto campo*, *FESEM*, es un instrumento que permite la visualización y caracterización superficial de películas delgadas hechas de materiales inorgánicos y orgánicos. Tiene la ventaja de tratarse de una técnica no destructiva que sirve de complemento en el análisis de la muestra a través de otras técnicas como la difracción de rayos X, XRD, o la microscopía de fuerza atómica, AFM. Un FESEM se compone de una columna electrónica óptica, un sistema de vacío, electrónica y software. Desde el cañón de emisión de campo, FEG, ubicado en la parte de arriba de la columna, son extraídos los electrones de una punta muy fina de tungsteno por medio de un campo eléctrico extremadamente alto. Estos FEG son el tipo más costoso de fuente, pero generalmente proporcionan el rendimiento analítico más alto y la mejor resolución de las imágenes.

Cuando un haz de electrones interactúa con los átomos en una muestra, los electrones incidentes individuales son sometidos a dos tipos de dispersiones: elásticas e inelásticas [Fig. A2.1]. En la primera, sólo ocurren cambios en la trayectoria mientras que la energía cinética y la velocidad permanecen constantes. En el caso de la dispersión inelástica, algunos electrones incidentes colisionan y desplazan a los electrones de sus órbitas alrededor de los núcleos de los átomos que componen la muestra. Esta interacción coloca el átomo en un estado excitado o inestable. Las interacciones inelásticas son las que se utilizan en FESEM.

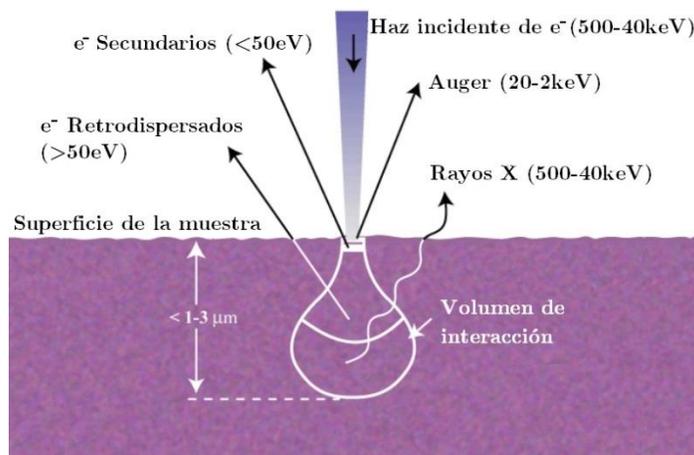


Figura A2.1. Efectos producidos por el bombardeo de electrones en un material.

Estas señales son captadas por medio de diferentes tipos de detectores. Una de las señales de gran importancia para el FESEM y que fue la utilizada durante el desarrollo de esta investigación, es la generada por los electrones secundarios que emergen de una zona que está entre 5-10 nm del volumen de interacción. Esta señal proporciona información morfológica y topográfica de buena calidad, gracias a la profundidad de campo del microscopio. Otra de estas señales es proporcionada por los electrones dispersados, que provienen de una región que está a 0.5 μm de la superficie de la muestra dentro del volumen de interacción, y utilizada para diferenciar partes de la muestra que tienen distinto número atómico.

El cañón de electrones, FEG, ubicado en la parte superior de la columna produce un haz de electrones que es enfocado en un punto fino pequeño, de alrededor de 1 nm de diámetro sobre la superficie de la muestra. Este haz se escanea en una trama rectangular sobre la muestra y se miden las intensidades de las diversas señales creadas por la interacción entre los electrones del haz y la muestra, y se almacena en la memoria del computador (Fig. A2.2). Los valores almacenados se asignan como variaciones en el brillo en la pantalla de imagen. La señal de los electrones secundarios varía con la topografía de la superficie de la muestra semejante a una fotografía aérea, donde los bordes son brillantes y lo más profundo es oscuro. La relación entre el tamaño de la imagen visualizada y el tamaño del área de escaneado en la muestra da la magnificación. El aumento de la magnificación se logra reduciendo el tamaño del área de escaneado en la muestra. Debido a que la imagen de los FESEM modernos se crea en un computador, puede ser fácilmente transferida a una unidad de disco duro o en otro medio de almacenamiento a largo plazo.

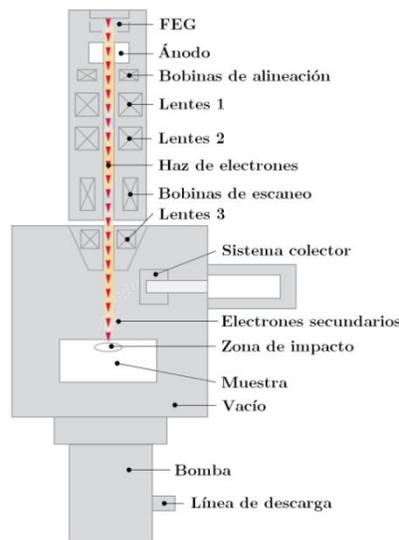


Figura A2.2. Geometría del FESEM.