



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN VERDADERA DE
PELÍCULAS MULTICATIÓN DE PEROVSKITA HÍBRIDA

TESIS MANCOMUNADA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICA

PRESENTAN

ANA LUCÍA SOLÍS CAMBERO

MIREILLE NATALIE SÁNCHEZ TORRES

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2019





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

Presidente: Castro Martínez Francisco Miguel de Jesús

Vocal: Carreto Cortés José Martín Enrique

Secretario: Solis Ibarra Diego

1er Suplente: Padilla Gómez Zurisadai

2do Suplente: Rojo Portillo Tania

Este trabajo se realizó en el laboratorio E-008 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la supervisión del Dr. Diego Solis Ibarra y la M. en C. Claudia Carina Pareja Rivera.

Los resultados de este trabajo fueron publicados en el artículo “**On the True Composition of Mixed-Cation Perovskite Films**”. Carina Pareja-Rivera, Ana L. Solís-Cambero, Mireille Sánchez-Torres, Enrique Lima, and Diego Solis-Ibarra*. ACS Energy Lett., 2018, 3 (10), pp 2366–2367

Tutor:

Dr. Diego Solis Ibarra

Supervisor Técnico

M. en C. Claudia Carina Pareja Rivera

Sustentantes:

Ana Lucía Solís Cambero

Mireille Natalie Sánchez Torres

*“Nada en la vida debe ser temido, solamente comprendido.
Ahora es el momento de comprender más, para temer menos”*

Marie Curie

Agradecimientos

Agradecemos al Dr. Diego Solis Ibarra por brindarnos la oportunidad y contagiarnos un pedacito de él para mejorar profesional y personalmente y siempre salir adelante. Por los GM que terminaban en risas entre colegas y sobre todo por hacernos saber que siempre contamos con su apoyo. Gracias por todo lo aprendido y por la experiencia tan satisfactoria.

También agradecemos a la M. en C. Claudia Carina Pareja Rivera por la disposición que tuvo de ayudarnos en horas inoportunas de trabajo, por mostrar la mejor actitud a pesar de todas las adversidades y, sobre todo, por apoyarnos no sólo profesional sino también personalmente.

A todos nuestros compañeros de laboratorio que siempre aportaron a nuestro crecimiento profesional.

Agradecemos a todo el personal del Instituto de Investigaciones en Materiales, en especial a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz, encargada del laboratorio de difracción de rayos X, al Físico Josué Esau Romero Ibarra, por su ayuda para los resultados de EDS a través de microscopía electrónica de barrido (SEM), al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez, por su ayuda con los espectros de transmitancia, y al M. en C. Gerardo Cedillo Valverde, encargado del laboratorio de resonancia magnética nuclear.

Agradecemos al proyecto PAPIIT IA202418, PAPIME PE212419 y a CONACyT por el financiamiento FC-2015-2/829 otorgado para el desarrollo del presente trabajo.

Finalmente, agradecemos a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por haber sido nuestra segunda casa durante todos estos años.

A Carlita, que sé que desde el cielo siempre me sonrío.

Y a mis padres, por todo.

Gracias a mis padres Ana y Leobardo por darme todo en la vida. Por acompañarme en cada intento, caída y logro y, sobre todo, por brindarme una vida tan extraordinaria. Gracias a mi hermana Gabriele por estar a mi lado por sobre todas las cosas y en toda situación. Por cuidarme tanto, ser mi cómplice, quererme, apoyarme y consentirme siempre. Gracias a mi tía Lety por brindarme no sólo una casa donde vivir todo este tiempo, sino un hogar lleno de cariño, enseñanzas y apoyo incondicional. Por compartir conmigo todas esas noches de desvelo por tareas y reportes de laboratorio, por la comida tan deliciosa y las pláticas nocturnas interminables. Gracias a toda mi familia, mis abuelos, mis niños, tíos y tías por llenarme de tanto cariño y aprendizaje. Gracias a todas mis primas y primos por tantos momentos de diversión e increíbles experiencias, en especial a mis compañeras de juegos de infancia Carlita, Fer, Caro y María. Gracias por crecer a mi lado con tantas risas.

Gracias a todos mis amigos y amigas que han marcado mi vida llenándola de alegría, cariño y felicidad y que, a pesar de la distancia, siempre están aquí. Inmensas gracias a amiga, mi confidente y mi cómplice Viris que ha sido incondicional en todo a lo largo de mi vida y siempre ha estado ahí. Por todos sus consejos y su compañía en cada situación de mi vida. Gracias a ella y a su familia por siempre abrirme las puertas de su casa y su corazón. Gracias a Mireille por ser mi cómplice de toda la carrera, por vivir un poco de todo a mi lado y acompañarme en tanto siempre.

Finalmente, quiero dar gracias a mi novio David por tanto amor. Por todas sus guías y enseñanzas en cada situación y estar a mi lado en todo. Por mostrarme lo más bello de la vida, vivir tanto conmigo y por siempre regalarme lo mejor de él. Gracias por estar aquí.

A mi hermosa, adorable y amada madre, Lilia.

Alguna vez pensé que había dado mucho pero me equivoqué, he recibido más de lo que he dado.

Agradezco eternamente a mi familia ya que sin ellos ningún logro sería posible, por el ejemplo de fuerza, unión y humildad que me inculcaron y sobre todo por su apoyo incondicional. A mi hermana Mariana Torres, a mis abuelitos Leo y Rufi que me cuidan desde el cielo y están conmigo en cada paso que doy. Pero, principalmente agradezco a mis padres Hugo Sánchez y Lilia Torres que, siempre y muy particularmente han cuidado de mí, por haberme enseñado a persistir ante toda situación. Por la libertad y confianza que me brindaron en cada una de mis elecciones, porque sin sus enseñanzas, consejos y esfuerzos no sería la persona que soy ahora. A mi cachorro Eros, que sin ser consciente de, me ha enseñado completamente que es sentir y estar feliz, por protegerme, acompañarme en mis noches de desvelos y ser siempre mi amigo fiel.

Gracias a mis mejores amigos que conocí desde la secundaria: Moon Sandoval, Dulce Amor y Miguel García que durante todo este proceso de mi vida, me han visto en diferentes etapas y sin alejarse de mí, han estado en cada una de ellas, en los éxitos y en los fracasos. Por las risas, el apoyo emocional y sobre todo por hacer mi vida más alegre y divertida. A mi única cómplice, amiga y compañera de tesis: Ana Solís que sin su particular personalidad, mi estancia en la universidad no hubiera sido una aventura. Por compartir triunfos y también lágrimas de frustración y felicidad.

Finalmente, agradezco a Eduardo Cazares por estar en todos mis escenarios emocionales y diversas etapas de mi vida. Por alentarme a seguir creciendo personal y profesionalmente. Por escuchar y debatir mis ideas y teorías químicas, por brindarme siempre su amor y apoyo. Por las risas y sonrisas. Por haber coincidido en esta vida y por vivir al ritmo de mi corazón.

Porque no tenía nada y ahora lo tengo todo.

A todos y a cada uno de ustedes, los quiero mucho. ¡GRACIAS!

Índice

Resumen	9
Abstract	11
Acrónimos	13
Introducción	17
Antecedentes	22
Perovskitas	22
Versatilidad de la estructura	23
Factor de tolerancia	25
Perovskitas híbridas orgánico-inorgánico de haluros	27
Perovskitas híbridas de cationes múltiples	29
Perovskitas híbridas como absorbentes de la luz solar	34
Películas delgadas de perovskitas en celdas solares	36
Películas delgadas formadas a través de recubrimiento por centrifugación (<i>spin-coating</i>)	36
Resonancia Magnética Nuclear	38
RMN como técnica de cuantificación	40
Resonancia magnética nuclear en perovskitas	41
Hipótesis	44
Objetivos	44
Objetivo general	44
Objetivos particulares	44
Sección experimental	45
Consideraciones generales	45
Pesaje Metrológico	45
Caracterización del material	45
Difracción de Rayos X en polvo (DRX)	45
UV-visible	45
Análisis de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)	46
Preparación de la muestra para ¹ H-RMN	46
Configuración del instrumento y cuantificación por ¹ H-RMN	46
Preparación de los precursores de perovskitas	47
Síntesis de yoduro de Formamidinio (FAI)	47
Síntesis de yoduro de Metilamonio (MAI)	48
Películas delgadas de perovskitas	49

Limpieza de sustratos.....	49
Método general para la cuantificación de cationes en películas de perovskita.....	50
Resultados y discusión	51
Síntesis de películas de perovskitas con cationes mixtos	51
Determinación de las condiciones para la cuantificación de cationes en perovskitas por Resonancia Magnética Nuclear de protón (¹ H-RMN).....	59
Efecto del agua.....	60
Selección de estándar interno.....	62
Cuantificación de cationes en películas delgadas por ¹ H-RMN.....	66
Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS)	68
Limitaciones del método	69
Conclusiones.....	70
Referencias.....	72

Resumen

En los últimos años, las perovskitas híbridas orgánico-inorgánico han sido objeto de estudio de gran interés por su gran potencial en aplicaciones fotovoltaicas y optoelectrónicas. En particular, las perovskitas a base de plomo, con la fórmula general $APbI_3$ ($A = CH_3NH_3^+$, $CH(NH_2)_2^+$, Cs^+) han permitido el desarrollo de celdas solares con eficiencias de conversión energética de hasta el 23.7 % gracias a sus excelentes propiedades fotofísicas y facilidad de procesamiento. En un principio, los materiales utilizados contenían un único catión en el sitio A, sin embargo, en fechas recientes se ha hecho evidente que usar materiales con dos, tres o hasta cuatro cationes en el sitio A incrementa significativamente la eficiencia y estabilidad de las celdas solares.

Las celdas solares de película delgada representan la última generación de este tipo de materiales gracias a la eficiencia de transporte de carga, además resultan más económicas y más livianas debido a que es necesario utilizar menos material. La técnica más utilizada comúnmente para la fabricación de estas películas es conocida como recubrimiento por centrifugación (por sus siglas en inglés *spin-coating*), la cual consiste en la deposición del material en solución sobre el centro de un sustrato que gira a alta velocidad para extender el material y lograr un recubrimiento por fuerza centrífuga. Este método es muy conveniente pero sensible a las condiciones de temperatura y velocidad de giro, al igual que el, o los, disolventes utilizados. La mayoría de los estudios suponen que la composición de la solución precursora es igual a la de la película final pero poca o ninguna atención se ha dado a determinar realmente la composición de tales películas. Partiendo de esto, en este trabajo se busca demostrar que esto puede ser erróneo proponiendo un método en el que se emplee la técnica de resonancia magnética nuclear cuantitativa de protón (1H -RMN) para determinar la composición verdadera de películas de perovskitas híbridas de múltiples cationes. 1H -RMN es una técnica accesible, sensible y que puede también ser muy precisa, lo que la hace ideal para este trabajo. Es así que, se desarrolló y validó un protocolo mediante el cual se cuantificó la cantidad de catión en el sitio A de muestras de perovskita híbridas de yoduro de plomo de 2 y 3 cationes (metilamonio ($CH_3NH_3^+$, MA), formamidinio ($CH(NH_2)_2^+$, FA) y Cs) preparadas por *spin-coating*. El método permitió demostrar que la composición para películas de perovskitas

MA:FA correspondieron de manera aceptable con la estequiometría de la solución precursora. Sin embargo, las películas que contenían Cs mostraron discrepancias significativas con concentraciones de MA hasta un 24 % más pequeña que las concentraciones de la solución y concentraciones de FA y Cs de hasta 33 y 220 % más alto, respectivamente, que sus composiciones nominales. Esta discrepancia entre la composición de la solución y la de la película es notable e indica que la solución precursora y las películas obtenidas de ellas no poseen necesariamente la misma estequiometría.

La composición de las perovskitas en películas delgadas es sensible a las condiciones específicas de deposición, por lo cual, resulta de gran importancia conocerla. El presente trabajo ofrece a la comunidad científica una opción que es aplicable a diferentes materiales y composiciones de perovskita para que puedan determinar con precisión la estequiometría de las películas fabricadas bajo las condiciones y composiciones específicas que mejor se adapten a sus características de trabajo.

Abstract

In recent years, hybrid organic-inorganic perovskites have been the subject of great interest due to its excellent optoelectronic properties and great potential in photovoltaic applications. This materials are considered the most compelling candidate for the next generation of low-cost and high efficiency solar cells. In just a few years of development, the record efficiency of perovskite solar cells has increased to more than 20 % through a solution process, making it the most efficient photovoltaic (PV) technology by solution processing. In particular, lead-based perovskites with the general formula $APbI_3$ ($A = CH_3NH_3^+$, $CH(NH_2)_2^+$, Cs^+) have allowed the development of solar cells with energy conversion efficiencies of up to 23.7 % for to their excellent photophysical properties and ease of processing. At first, the materials used contained a single cation in site A, however, in recent years it has been observed that using materials with two, three or even four cations in site A is highly beneficial for the efficiency and stability of the solar cells.

Thin-film solar cells represent the latest generation of solar cells owing to the efficiency of transport of charge, they are also cheaper because less material is needed. The most commonly used technique for the fabrication of these films is known as spin-coating. Latter consists of depositing the material in solution in the center of a substrate that rotates at high speed to extend the material and achieve a coating by centrifugal force. This method is very convenient but sensitive to the conditions of temperature, the rotation speed and the solvents used. Most of studies assume that the composition of the precursor solution is equal to that of the final film but these studies haven't been dedicated to determine the true composition of the perovskites in this films. With this in mind, we try to demonstrate that this can be wrong by proposing a method in which the quantitative proton nuclear magnetic resonance technique (1H -NMR) is used to determine the true composition of multi-cation hybrid perovskite films. 1H NMR is an accessible, and sensitive technique which can also be very accurate, what makes it ideal for this work. Thus, a protocol was developed and validated by quantifying the amount of cation in the A site of hybrid perovskite samples of lead iodide of 2 and 3 cations ($CH_3NH_3^+$ (MA), $CH(NH_2)_2^+$ (FA) and Cs) prepared by spin-coating. This method allowed to demonstrate that the composition for MA: FA perovskite films corresponded in an acceptable manner with

the stoichiometry of the precursor solution. However, the films containing Cs showed significant discrepancies with concentrations of MA up to 24 % lower than the concentrations of the solution and concentrations of FA and Cs of up to 33 and 220 % higher, respectively, than their nominal compositions. This discrepancy between the composition of the solution and that of the film is remarkable and indicates that the precursor solution and the films obtained therefrom do not necessarily have the same stoichiometry.

The composition of the perovskites in thin films is sensitive to the specific conditions of deposition. This method is applicable to numerous types of perovskite materials and compositions. In particular, two dimensional (2D) perovskites, 2D/3D perovskites, and even passivated films could be studied using this procedure, since it can be easily adapted to detect virtually any other organic molecule incorporated in perovskite films and complemented, if necessary, with other methods. The present work offers to the scientific community an option that is applicable to different perovskite materials and compositions so that they can accurately determine the stoichiometry of the films manufactured under the specific conditions and compositions that best suit their working characteristics.

Acrónimos

A	Absorción
Å	Angstroms
Atm	Atmósfera
CH ₃ NH ₂	Metilamina
Cs	Cesio
Cs ⁺	Ión cesio
CsI	Yoduro de cesio
CsPbI ₃	Triyoduro plumbato de cesio
cm ²	Centímetros cuadrados
DRX	Difracción de Rayos X
DMF	N, N-dimetilformamida
d ₁	Tiempo de relajación
EC	Carbonato de etileno
EDS	Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva
FAPbI ₃	Triyodo plumbato de formamidinio
FAPI	Abreviación alternativa de triyodo plumbato de formamidinio
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor (Fluorine-doped Tin Oxide por sus siglas en inglés)
FA	Formamidinio
FA ⁺	Ión formamidinio
FAI	Yoduro de formamidinio

g	Gramos
h	Horas
HI	Ácido yodhídrico
HOIP	Hybrid Organic–Inorganic Perovskites por sus siglas en inglés
¹ H-RMN	Un protón de Resonancia Magnética Nuclear
I	Intensidad
I ₀	Intensidad inicial
kV	Kilo-Volt
MAPbI ₃	Triyoduro plumbato de metilamonio
MAPI	Abreviación alternativa de triyodo plumbato de metilamonio
M	Concentración molar
MA	Metilamonio
MA ⁺	Ión metilamonio
MAI	Yoduro de metilamonio
mA	Miliamperes
mg	Miligramos
min	Minutos
mL	Mililitros
mmol	Milimol
mm	Milímetros
% m/m	Porcentaje masa- masa
N ₂	Nitrógeno presurizado
Nm	Nanómetros

Pb	Plomo
PV	Fotovoltaicos (Photovoltaic por sus siglas en inglés)
PTAA	Politriarilamina
PbI ₂	Yoduro de plomo (II)
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
r.p.m	Revoluciones por minuto
s	Segundos
sp ²	Combinación de un orbital s y dos orbitales p
SEM	Microscopio Electrónico de Barrido (Scanning Electron Microscope por sus siglas en inglés)
t	Tiempo
T	Transmitancia
T ₁	Relajación total
TCNB	1,2,4,5-Tetracloro-3-nitrobenceno
TMB	1,2,4,5-Tetrametilbenceno
TMS	Tetrametilsilano,
TW	Terawatt (10 ¹² watt)
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
μL	Micro litros
α-FAPbI ₃	Alfa triyoduro plumbato de formamidinio
θ	Ángulo Theta
λ	Longitud de onda

2D	Bidimensional
3D	Tridimensionales
¹³³ Cs-RMN	Isótopo 133 de Cesio para Resonancia Magnética Nuclear
°C	Grados Celsius

Capítulo 1

Introducción

En las sociedades modernas, los niveles de desarrollo y el bienestar económico se miden directamente con la generación y el consumo de energía. El consumo mundial de energía ha ido creciendo constante y rápidamente desde la revolución industrial. Los combustibles fósiles como el carbón, el petróleo o el gas natural han sido la principal fuente de energía a nivel mundial.^[1] Por lo tanto, se ha investigado con el objetivo de mejorar y potencializar el uso de estas fuentes. Por ejemplo, en 2002 se realizaron estudios computacionales para conocer los mecanismos, en términos de la estructura electrónica y la geometría molecular asociada, de las reacciones químicas catalizadas por materiales zeolíticos en procesos tales como craqueo, isomerización y alquilación de hidrocarburos en las industrias petrolera y petroquímica.^[80] Sin embargo, el uso de éstos combustibles fósiles genera contaminación atmosférica (o del aire), del agua y el suelo por el desecho de aceites quemados y diversos gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono, metano y óxidos de nitrógeno que frenan la salida del calor que emite la superficie terrestre proveniente de la radiación solar generando el calentamiento global.^[2] Es por esto que existe una creciente demanda en la búsqueda de una fuente de energía limpia y renovable capaz de proporcionar un crecimiento económico indefinido y sostenible.^[3]

El recurso de energía renovable más abundante en la Tierra es la luz solar. La tierra recibe alrededor de 174000 TW de recursos de energía solar por año. Como fuente de energía, menos del 0.02 % de los recursos solares disponibles son capaces de reemplazar completamente toda la energía nuclear y los combustibles fósiles.^[1] De las tecnologías disponibles para aprovechar la radiación solar, las celdas fotovoltaicas son las más prometedoras debido a su capacidad para convertir la luz directamente en electricidad. Sin embargo, para que las celdas fotovoltaicas compitan con los combustibles fósiles en la generación de energía, es necesario reducir el costo total ya sea a través del aumento de la eficiencia o el menor costo de fabricación por celda fotovoltaica.^[4]

A través de seis décadas de investigación, las celdas solares comerciales de la actualidad están hechas a base de silicio cristalino y poseen eficiencias de conversión de energía de aproximadamente 21 %.^[5] Sin embargo, el rendimiento de estas celdas está limitado por la brecha de banda indirecta de silicio y la poca mejora en sus eficiencias en los últimos veinte años además de requerir condiciones de fabricación muy especializadas que implica un alto costo y no es rentable para determinadas aplicaciones. Hoy en día, las celdas solares de mayor rendimiento son aquellas que contienen GaAs. Estos dispositivos han demostrado eficiencias que se acercan al límite de Shockley-Queisser del 33 %.^[6] No obstante, de las principales aplicaciones que han tenido este tipo de celdas ha sido la de ser fuente principal de energía para satélites y debido al alto costo de las materias primas su viabilidad comercial se ve limitada, en donde la eficiencia preside el costo.^[7]

A partir del 2009, se comenzaron a desarrollar nuevos dispositivos fotovoltaicos para sustituir al silicio. Estos se basan en las perovskitas híbridas orgánico-inorgánico e inicialmente el desarrollo de éstas mostró un 3.8 % de eficiencia.^[8] Después de tan sólo 9 años, la eficiencia ha logrado el 23.7 %.^[9] En la figura 1 se muestra que el ritmo de desarrollo es mucho más rápido que el de cualquier tipo de tecnología de celdas solares emergentes como las celdas de componentes orgánicos o la celda solar tipo Graetzel también conocida como celda solar sensibilizada por colorante. Se puede observar que el crecimiento respecto al tiempo en la eficiencia de las celdas solares a base de perovskita supera relativamente la de otros dispositivos por lo que un gran número de científicos se han visto inmersos en la investigación de esta área prometedora. Otra enorme ventaja de estos dispositivos es que su fabricación es un proceso de solución de bajo costo permitiendo que sea viable su implementación.^[8]

Best Research-Cell Efficiencies

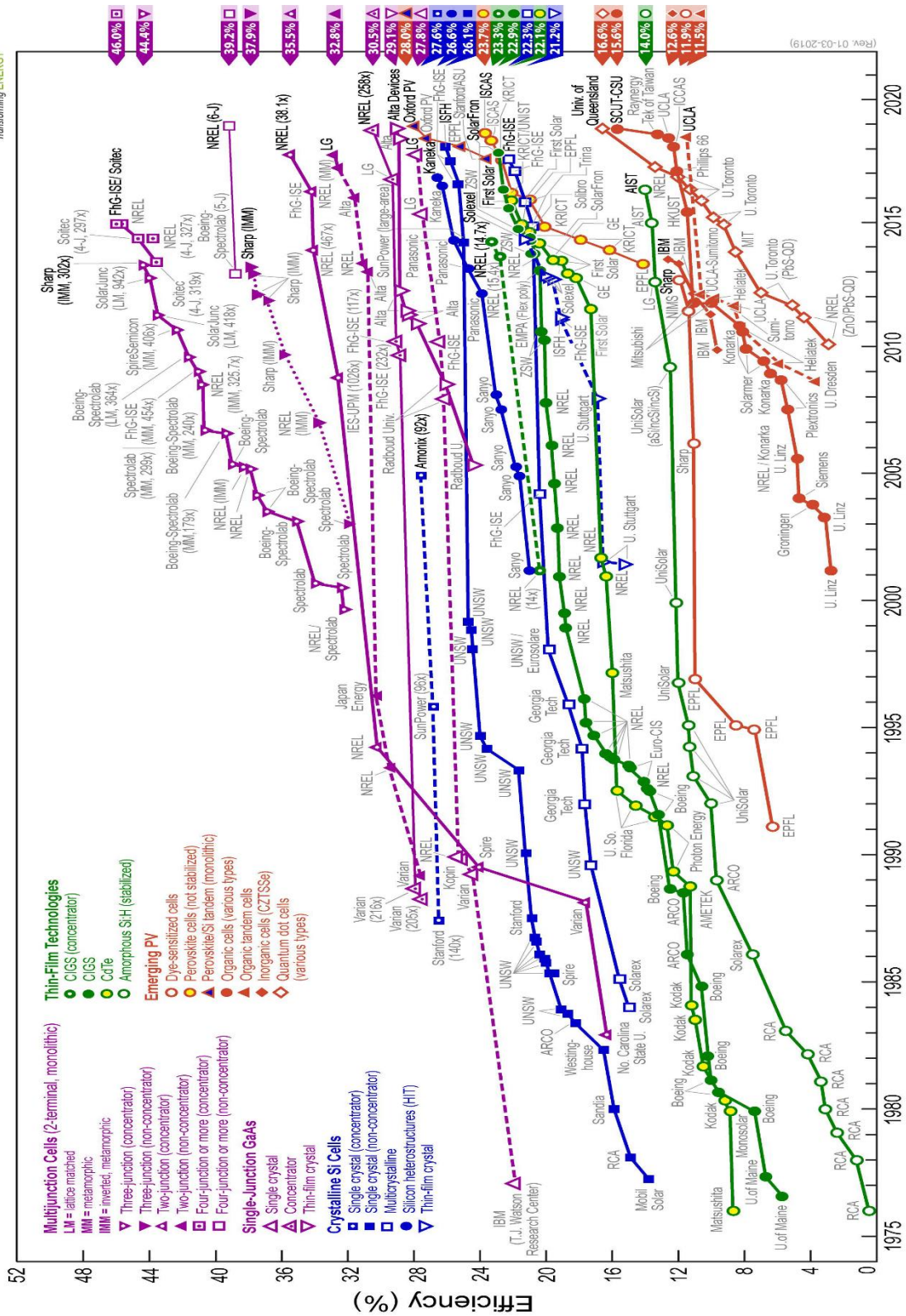


Figura 1. Relación de celdas solares por su composición con su eficiencia probada por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable del Departamento de Energía de Estados Unidos. Esquema correspondiente al mes de enero del 2019. [9]

Las perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas (o HOIP's; por sus siglas en inglés), de haluro de plomo han emergido recientemente como materiales optoelectrónicos altamente eficientes y se están investigando y desarrollando intensivamente para dispositivos fotovoltaicos, de fotodetección, diodos emisores de luz y de láser.^[10,11,12] En la figura 2 se ilustra cómo las HOIP's han ido creciendo como materiales fotovoltaicos a través del tiempo desde su caracterización hasta su implementación en celdas solares.

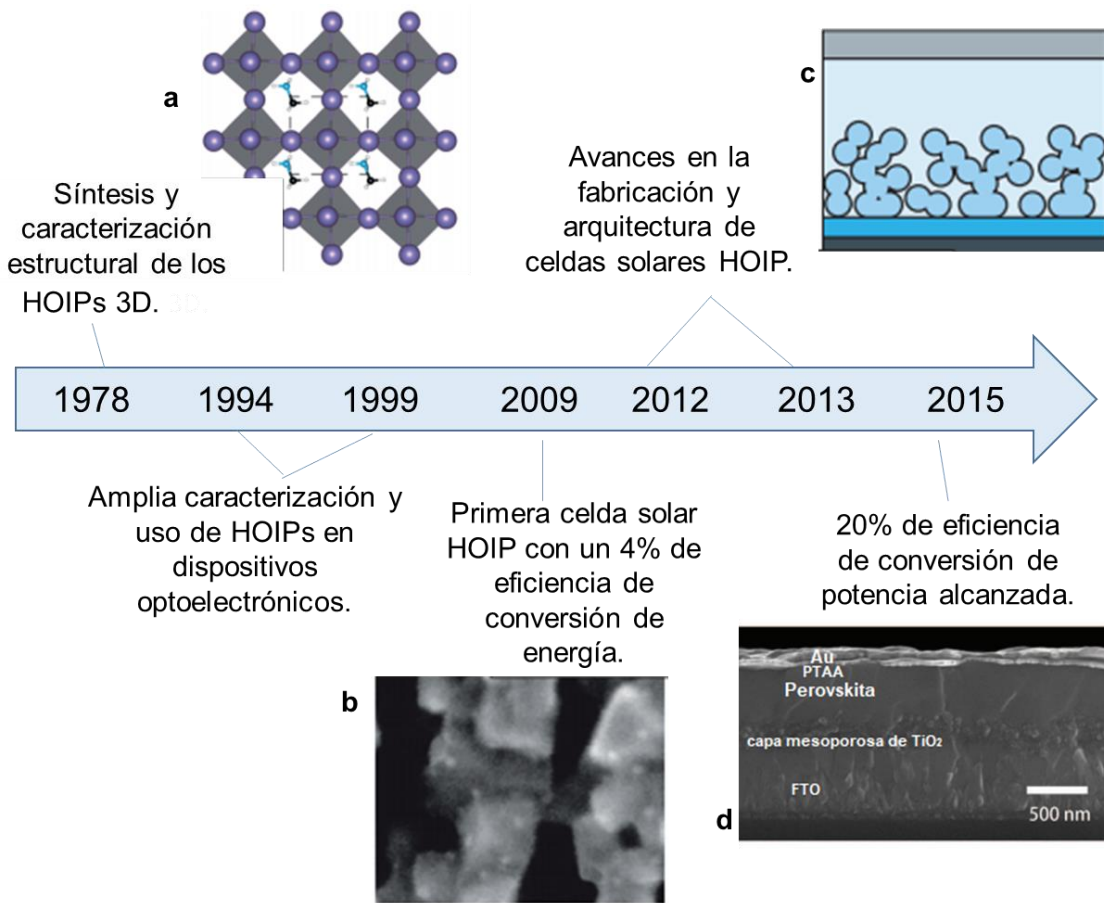


Figura 2. Cronología de la investigación sobre las propiedades optoelectrónicas de las HOIP's e importantes descubrimientos en el desarrollo de celdas solares HOIP.^[14]

Weber fue el primero en sintetizar MAPbX_3 (representación esquemática de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en la figura 2a) y determinar su estructura cristalina en 1978.^[15] Durante la década de 1990, en los laboratorios IBM Yorktown sintetizaron y caracterizaron perovskitas inorgánicas-orgánicas híbridas (HOIP) para uso en dispositivos electrónicos.^[16,17]

El primer informe sobre una celda solar basada en perovskitas híbridas inorgánicas-orgánicas se publicó en 2009.^[13] En la imagen b de la figura 2 se muestra una toma de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) de partículas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (pequeños puntos blancos) depositados sobre una superficie mesoporosa de TiO_2 . Este sistema dio una eficiencia de conversión de energía del 3.8 %. Esto fue seguido por enormes avances en la síntesis de las perovskitas híbridas y la fabricación de dispositivos durante el período 2012-2014. En la figura 2c, se ilustra la capa fotoactiva que contiene óxido mesoporoso recubierto de perovskita.^[18] Hoy en día, las eficiencias de conversión de energía fotovoltaica mayores al 20 % se han informado en la literatura para celdas pequeñas. En la figura 2d se muestra una estructura representativa de un dispositivo de este tipo, que comprende un contacto superior de Au y una capa de transporte de orificios de politririlamina (PTAA), una capa de perovskita, seguida de una capa mesoporosa de TiO_2 infiltrada con perovskita sobre una capa densa de TiO_2 y por último una capa de FTO (óxido de estaño dopado con flúor).^[13]

El desarrollo de estos nuevos dispositivos se enfoca en la fabricación de películas delgadas. Uno de los métodos más utilizados para la fabricación de las mismas es el recubrimiento por centrifugación (*spin-coating*), de donde la solución precursora utiliza solo 2–5 % del material dispensado sobre el sustrato.^[19] Actualmente, la mayoría de los trabajos asume que la estequiometría de los cationes en la solución precursora es la misma que en la proporción de las películas delgadas de perovskitas. Lo cual no lo podemos asegurar con facilidad; la importancia de determinar la composición real es el efecto que tiene en las propiedades que tendrá el material en la celda. De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se propone desarrollar un método fácil y accesible para la cuantificación de cationes mixtos en perovskitas, enfocado en determinar la proporción real de los cationes mixtos depositados en una película delgada.

Antecedentes

Perovskitas

Se le llama perovskita al mineral de fórmula química CaTiO_3 descubierto por el mineralólogo alemán Gustav Rose en 1831. También se le conoce así a la familia de estructuras cristalinas de fórmula ABX_3 , en la cual A y B son cationes metálicos y X un anión.^[20]

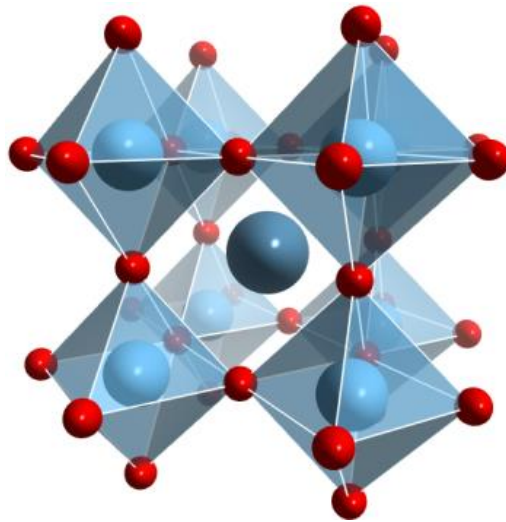


Figura 3. Estructura cúbica de perovskita.

La estructura ideal de una perovskita, presenta una celda unitaria cúbica o pseudocúbica donde el catión más pequeño B se sitúa en las esquinas del cubo $(0, 0, 0)$, el catión A se sitúa en la posición central del cuerpo $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y los aniones se sitúan en las posiciones centradas en la cara $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ como se muestra en la figura 3.^[21]

El catión A puede ser mono, di o trivalente, mientras que el catión B puede ser di, tri, tetra, penta o hexavalente. Esto abre una amplia gama de diferentes combinaciones y sustituciones parciales o totales, dando como resultado un gran número de compuestos.^[20]

Versatilidad de la estructura

En la figura 4 se muestra un diagrama de las posiciones de los átomos dentro de la estructura de perovskita.^[23] A y B son cationes de diferentes tamaños y X es un anión que puede ser un óxido o un haluro que se coordina con el catión B. Los cationes del sitio A suelen ser más grandes que los cationes del sitio B y el catión B está coordinado con el anión X para formar un octaedro BX_6 . Estos octaedros comparten esquina para formar un marco 3D formando huecos octaédricos en donde los cationes A se alojan.^[22]

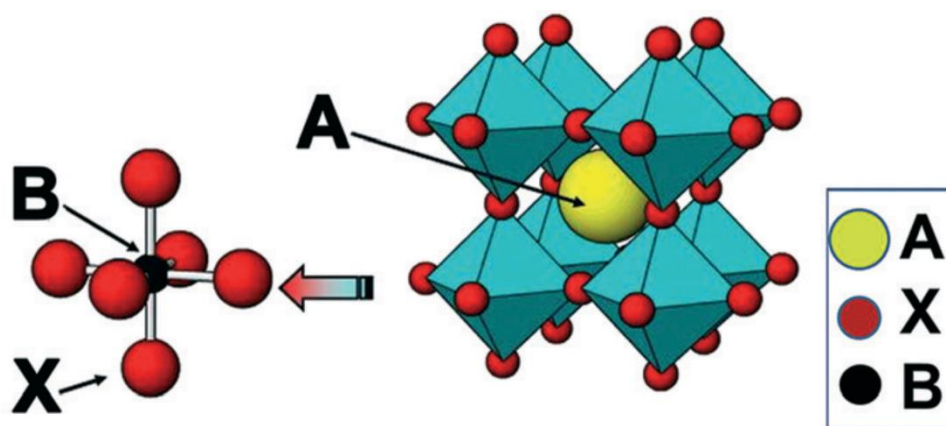


Figura 4. Estructura de perovskita donde se muestra la posición de los iones A, B, X^[23]

Para las perovskitas donde el anión X es un haluro (Br^- , I^- , Cl^-), la valencia de los dos cationes A y B debe sumar tres para lograr el equilibrio de la carga en la estructura, por lo que la única combinación ternaria viable es I-II- X_3 . Así, típicamente el catión es un metal M^{2+} .^[24] Además, los haluros tienen una carga negativa pequeña y un radio iónico relativamente grande, por lo que sólo pueden compensar a los iones metálicos del sitio B de estados de oxidación bajo y de gran tamaño.^[25] Los elementos más pesados del grupo 14 (Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}) son un ejemplo de elementos que se pueden sustituir en el sitio B de la estructura.^[25]

La forma, tamaño y distribución de carga de los cationes A son factores de los que depende la estabilidad de la estructura de perovskita. Hasta ahora se han reportado estudios de perovskitas con cationes como Cs^+ , $CH_3NH_3^+$ (MA, metilamonio), $CH(NH_2)_2^+$ (FA, formamidinio) y combinaciones de ellos en el sitio A que son capaces de lograr esa

estabilización.^[25] Así, se puede dividir la familia de estructuras cristalinas ABX_3 en dos grandes grupos de perovskitas de acuerdo con la naturaleza de los cationes A: perovskitas de metales alcalinos y perovskitas de cationes orgánicos. Estos últimos pertenecen al grupo de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos.

También es posible reemplazar los iones del sitio X por enlaces orgánicos^[22]. En la figura 5 se muestran algunas de estas sustituciones.

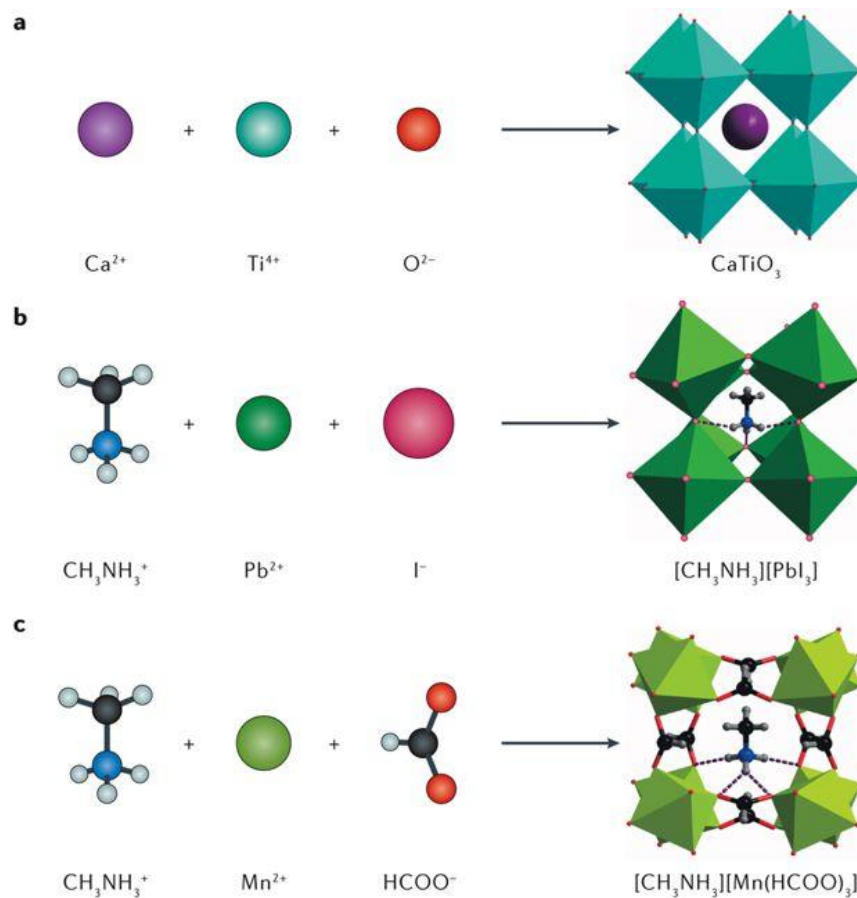


Figura 5. La figura muestra la evolución de los óxidos de perovskita a las perovskitas orgánico-inorgánicas híbridas con un catión orgánico en el sitio A y luego a las perovskitas con sitios A y X orgánicos. a. Ejemplo de un óxido de perovskita inorgánico, $CaTiO_3$ (ortorrómbico). b. Ejemplo de perovskita con un catión orgánico en el sitio A, $MAPbI_3$. c. Ejemplo de perovskita con un catión orgánico en el sitio A y un anión orgánico en el sitio X (una perovskita metal-estructura orgánica), $[MA][Mn(HCOO)_3]$.^[22]

Factor de tolerancia

La gran variedad de componentes orgánicos y sales metálicas que pueden crear perovskitas híbridas abarcan una importante parte de la tabla periódica de los elementos y ofrecen enormes posibilidades químicas. La relación de tamaños de los iones que la estructura de perovskita puede tolerar en función del tamaño y la interacción del catión A y los octaedros BX₆ se indica mediante el factor de tolerancia de Goldschmidt (t).^[26] Este valor es un índice empírico que predice qué estructura se forma preferentemente en una perovskita 3D.^[26] Este parámetro define la simetría del sistema, la cual afecta significativamente sus propiedades^[21]. El factor de tolerancia de Goldschmidt se calcula a partir del radio iónico de los átomos usando la siguiente expresión:

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

donde r_A es el radio del catión A, r_B es el radio del catión B y r_X es el radio del anión.

En general, para una estructura ideal de perovskita 3D cúbica, $t = 1$. Este valor representa una simetría alta. Sin embargo, en la práctica, se puede esperar que se forme la estructura cúbica si $0.9 \leq t \leq 1$. Un factor de tolerancia de 0.71 a 0.9 da como resultado una estructura de simetría más baja como tetragonal, romboédrica, hexagonal u ortorrómbica, que pueden formarse cuando $0.7 \leq t \leq 0.9$.^[27] En estas estructuras de menor simetría, las distorsiones octaédricas ocurren a menudo como un medio para satisfacer el aumento de los radios iónicos y permitir la formación de la estructura 3D.^[28] Finalmente, si el factor de tolerancia es mayor a 1 o menor a 0.71, no se formará una estructura tipo perovskita.^[26]

En el caso específico de las perovskitas de haluro, un valor $t < 0.8$ implica que tienden a formar una estructura ortorrómbica, una estructura cúbica cuando $0.8 < t < 1$ y estructura hexagonal cuando $t > 1$.^[26] Generalmente, la estructura y composición química de la perovskita depende de la temperatura y los métodos de preparación. A diferencia de la perovskita inorgánica, en la perovskita híbrida orgánica-inorgánica el catión orgánico generalmente rota constantemente en la red. Por lo tanto, es difícil determinar el tamaño

exacto del catión orgánico y calcular el factor de tolerancia absoluta para un compuesto en particular.^[24]

En la figura 6 se muestran una gran variedad de posibles compuestos que se pueden sustituir en los sitios A y X.^[22]

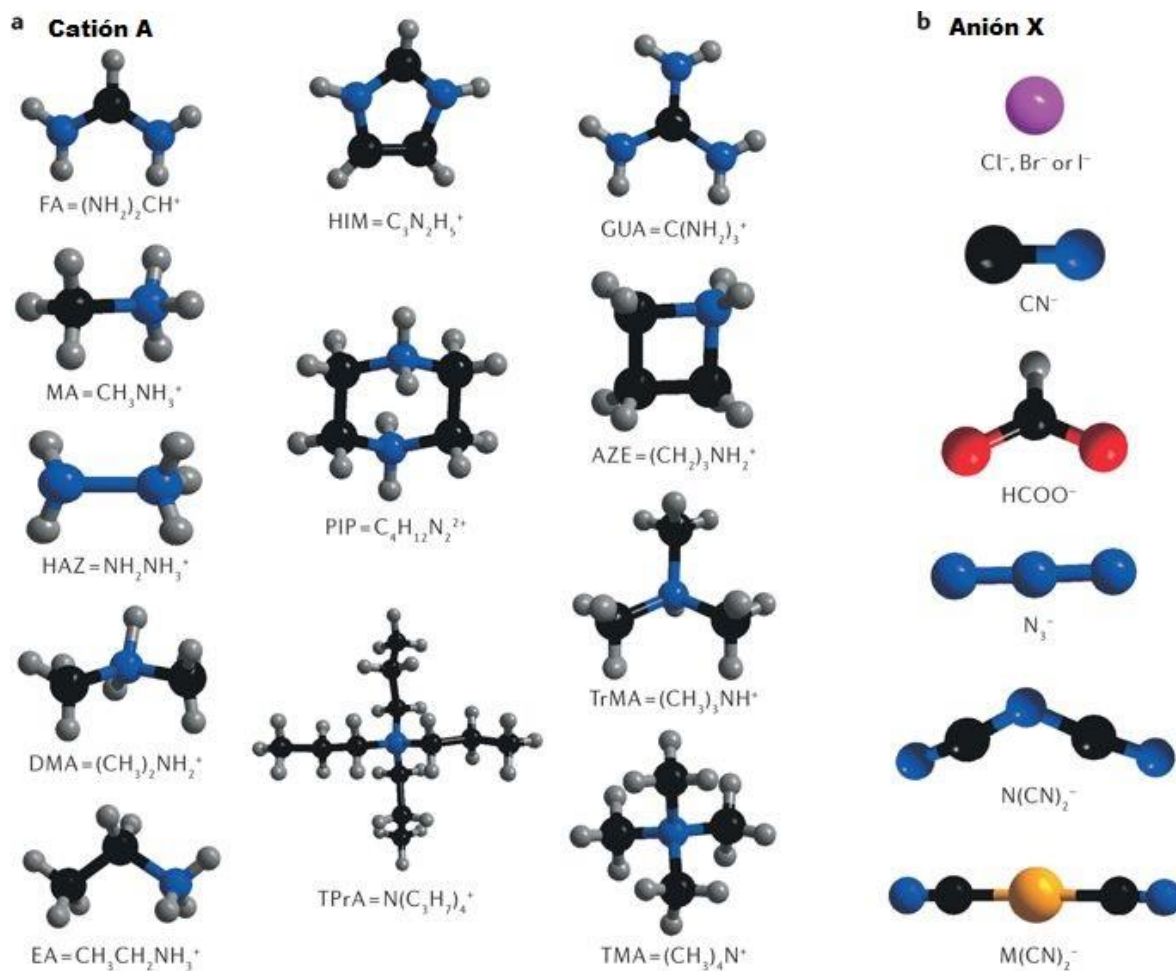


Figura 6. a. Las estructuras de una selección de posibles cationes de sitio A usados en perovskitas híbridas. b. Las estructuras de una selección de posibles aniones del sitio X usados en perovskitas híbridas.^[22]

La estructura de perovskita forma un marco tridimensional con la red MX₆ donde pequeños cationes pueden caber en el sitio A.^[29]

Perovskitas híbridas orgánico-inorgánico de haluros

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos son una nueva clase de materiales que pueden combinar propiedades de componentes orgánicos e inorgánicos consiguiendo propiedades mejoradas dentro de un compuesto único. Los materiales inorgánicos, por ejemplo, ofrecen una amplia gama de propiedades optoelectrónicas, transiciones magnéticas y dieléctricas, estabilidad mecánica y térmica. Las moléculas orgánicas, por otro lado, pueden proporcionar una alta eficiencia de fluorescencia, gran polarizabilidad, propiedades mecánicas plásticas, facilidad de procesamiento y diversidad estructural.^[30]

La gran ventaja de estos materiales es que los componentes orgánicos en la estructura introducen funcionalidades adicionales que no se pueden lograr en perovskitas puramente inorgánicas.^[22]

En los últimos años, las perovskitas híbridas orgánico-inorgánico de haluro han recibido mucha atención por parte de la comunidad científica por su alto potencial de uso en aplicaciones fotovoltaicas y optoelectrónicas debido a sus propiedades únicas derivadas de la combinación orgánico-inorgánico. Cabe señalar que estos materiales no se clasifican como organometálicos ya que no hay un enlace directo entre un átomo de metal y carbono.^[31]

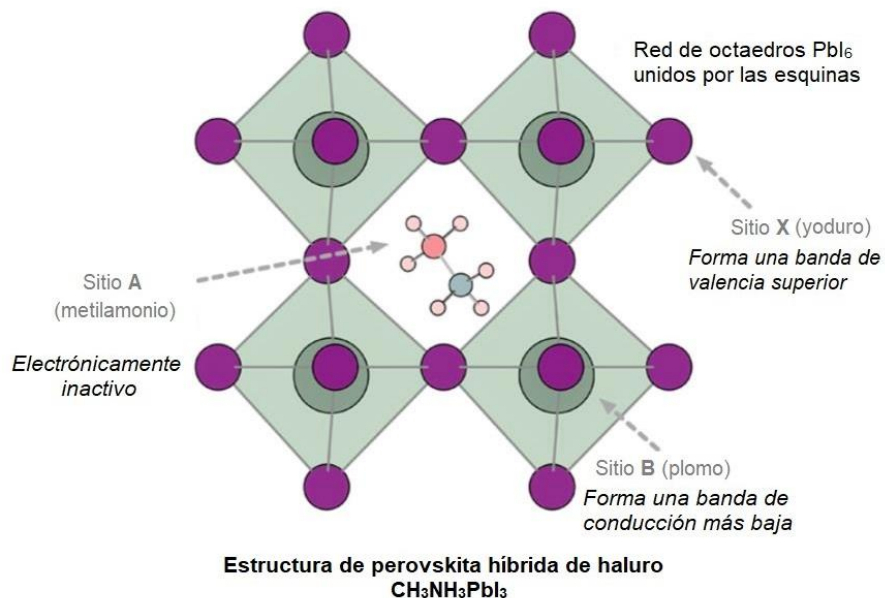


Figura 7. Esquema de la estructura cristalina de perovskita híbrida de haluro. La química de los iones componentes influye en la energía de la valencia, la banda de conducción y la composición orbital.^[31]

En la figura 7 se ilustran las posiciones de los átomos dentro de la estructura MAPbI₃ y su química. Las bandas de valencia y conducción de las perovskitas están determinadas por el octaedro inorgánico. Con los orbitales *p* del yoduro y los orbitales 6*s* hibridizados de Pb se forma la banda de valencia y los orbitales 6*p* desocupados del Pb forman la banda de conducción.^[31] En una estructura ideal de perovskita, en la banda de valencia se encuentran orbitales *s* del Pb con un par libre de electrones estereoquímicamente inactivos. Existe un traslape entre los orbitales *s* del metal y el *p* del haluro efectivo que resulta en estados de antienlace en la banda de valencia ampliando significativamente su tamaño logrando reducir el ancho de la banda prohibida. Cuando disminuye la simetría de la estructura, el traslape es menor y se traduce en un aumento de la banda prohibida.^[29, 30]

La neutralidad de la carga dentro de la estructura se logra gracias al catión orgánico A. Sin embargo, este catión no contribuye en la determinación de la estructura de las bandas electrónicas, sino que su tamaño afecta la longitud del enlace B-X que es importante en la determinación del tamaño de la banda prohibida debido a un

reordenamiento estructural.^[24] Cationes grandes resulta en una reducción en la brecha de banda.^[32]

Perovskitas híbridas de cationes múltiples

Una de las características más importantes y atractivas de las perovskitas es su capacidad de ajuste, lo que resulta en una valiosa ventaja. En los últimos años, se han reportado el uso de mezclas de diferentes cationes y aniones dentro de la estructura para modular sus propiedades optoelectrónicas y mejorar su eficiencia y estabilidad. Las perovskitas de ioduro a base de plomo de cationes mixtos han sido tema de estudio exhaustivo ya que han proporcionado eficiencias de conversión de energía sobresalientes y exhibiendo las características de voltaje de corriente y movilidad de portador de carga más favorables.^[43]

En la estructura ABX_3 de una perovskita, el catión metilamonio ($MA = CH_3NH_3^+$) en el sitio A, ha sido reemplazado total o parcialmente por otros cationes como el formamidinio ($FA = CH_2(NH_2)^{2+}$), cesio (Cs^+), y más recientemente, rubidio (Rb^+). B es típicamente plomo (Pb^{2+}) pero puede ser reemplazado parcial o totalmente con estaño (Sn^{2+}) para reducir la banda prohibida, sin embargo dicha sustitución viene a costa de la estabilidad. Finalmente, X, que puede ser ocupado por I^- , Br^- o Cl^- total o parcialmente. Por ejemplo, en una mezcla de Br^- y I^- , un alto contenido de ioduro conduce a brechas de banda más pequeñas (de 2.3 eV para $MAPbBr_3$ a 1.6 eV para $MAPbI_3$) con eficiencias de conversión de energía solar óptimas alrededor de 15 % por el contenido de Br.^[44]

Se ha encontrado que un aumento en el tamaño del catión A resulta en una reducción de la banda prohibida, que refleja una mejor eficiencia.^[32] Por ejemplo, el cesio (Cs) tiene un radio iónico más pequeño en comparación con metilamonio (MA), mientras que formamidinio es ligeramente más grande (FA), y, por lo tanto, las perovskitas $CsPbI_3$, $MAPbI_3$ y $FAPbI_3$ tienen anchos de brecha prohibida de 1.73^[45], 1.57^[32] y 1.48^[32] eV, respectivamente (figura 8). Aquí se muestra la modificación en las propiedades debido a la sustitución de cationes. Al reemplazar el metilamonio con el formamidinio, que es ligeramente más grande, se logra que el intervalo de banda esté más cerca de los valores óptimos para una celda solar.^[46]

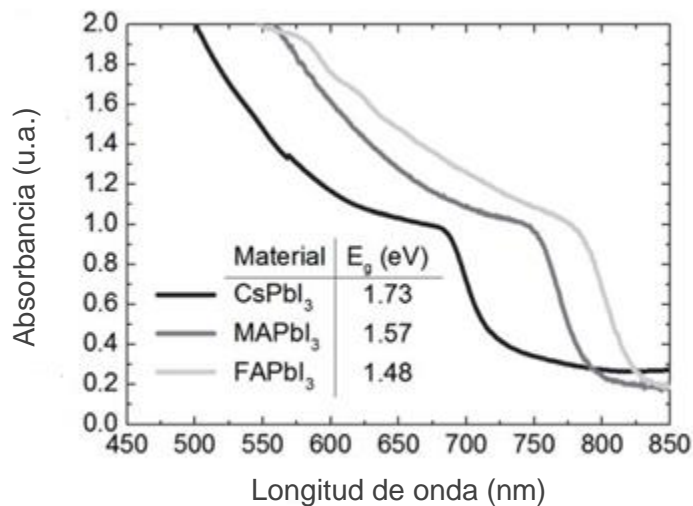


Figura 8. Espectros UV-Vis para las perovskitas APbI₃ formadas, donde A es cesio (Cs), metilamonio (MA) o formamidinio (FA).^[46]

El uso de perovskitas con cationes y haluros mixtos ha tomado gran importancia porque los compuestos de perovskita pura (MAPbX₃, FAPbX₃ y CsPbX₃; X = Br o I) que son adecuados para aplicaciones fotovoltaicas, presentan algunas desventajas.^[46] Por ejemplo, con la perovskita MAPbI₃ no se ha podido alcanzar eficiencias mayores al 20 %.^[37] Además, presenta la transición a la fase estructural inestable,^[47] la degradación con la humedad, la inestabilidad térmica^[48, 49] y la inestabilidad por segregación de haluros en el caso de perovskitas de “haluros mixtos” MAPbBr_xI_(3-x).^[50]

La física de las transiciones de fase en las perovskitas es muy grande y diversa, por lo que constituye un campo de investigación propio. Se conoce a la perovskita no distorsionada como “fase α ” (negra) cúbica con grupo espacial $Pm3m$; la estructura perovskita después de la primera transición “fase β ” se obtiene a menor temperatura, después de la segunda transición se logra obtener la “fase γ ” y finalmente la estructura no perovskita “fase δ ” (amarilla).^[47]

La fase negra α para MAPbI₃ es una estructura pseudocúbica y se forma después de una transición de fase que se produce a una temperatura $> 50^\circ \text{C}$ con un parámetro de red $a = 6.3130 \text{ \AA}$. La fase hexagonal δ -FAPbI₃ amarilla (estructura no perovskita) se obtiene a $\sim 150^\circ \text{C}$ que denota una matriz 1D de octaedros en cadenas individuales mientras que a temperatura ambiente la fase α -FAPbI₃ negra adopta una fase trigonal

con $a = 8.9817 \text{ \AA}$ y $c = 11.0060 \text{ \AA}$. En la fase ortorrómbica $\delta\text{-CsPbI}_3$, la estructura comprende una cadena doble de octaedros MI_6 adoptando la estructura de tipo NH_4CdCl_3 .^[47] a temperatura ambiente que se convierte a la fase $\alpha\text{-CsPbI}_3$ negra a temperaturas mayores a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[25] (figura 9). La transformación de negro a amarillo es un efecto reversible con ayuda de la temperatura.

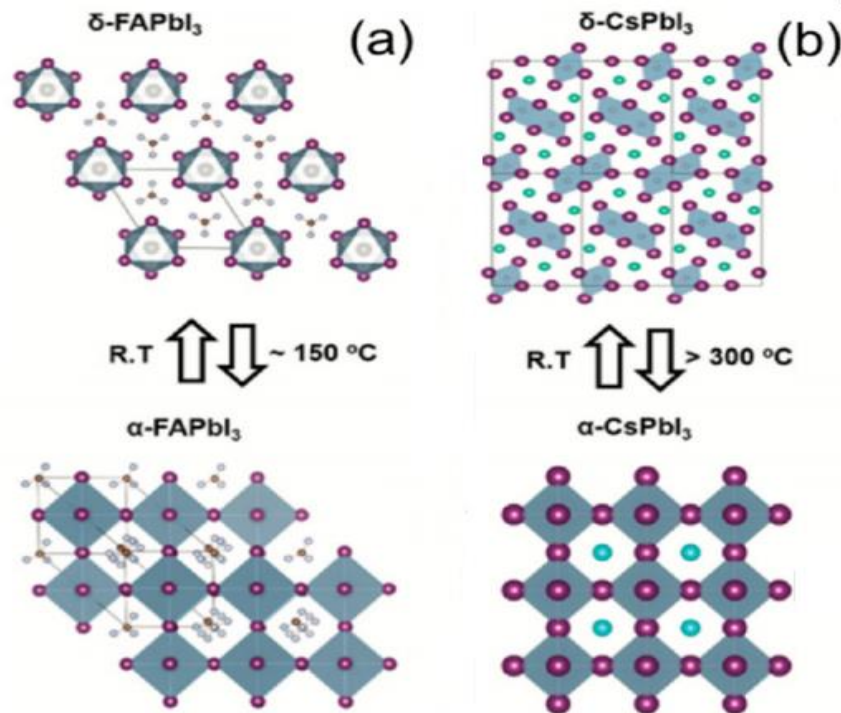


Figura 9. Representaciones esquemáticas de los polimorfos en a) α , δ -FAPbI₃ y b) α , δ -CsPbI₃. Las transiciones de temperatura de fase $\alpha \rightarrow \delta$ para CsPbI₃ son mucho más altas que en FAPbI₃. A temperatura ambiente, las fases se estabilizan preferentemente.^[74]

En principio, el uso de FAPbI₃ en lugar de MAPbI₃ es ventajoso debido a la reducción del tamaño de la banda, que favorece que esté más cerca al valor óptimo para una mejor eficiencia. Sin embargo, el FAPbI₃ puro tiene como desventaja la carencia de estabilidad estructural a temperatura ambiente debido a que cristaliza en la fase δ fotoinactiva (no perovskita, fase amarilla)^[47] y la perovskita fotoactiva α (fase negra) es sensible a los disolventes y a la humedad.^[51] Por otro lado, CsPbI₃ exhibe una excelente estabilidad térmica, tiene un *band gap* ideal para sistemas fotovoltaicos^[52] y se ha investigado por

sus buenas propiedades emisivas.^[53] Sin embargo, el CsPbI₃ cristaliza en la fase ortorrómbica fotoinactiva (fase amarilla) a temperatura ambiente y la fase de perovskita fotoactiva (fase negra) solo es estable a temperaturas superiores a 300 °C.^[53] lo que representa una gran desventaja. Es así que se buscó mezclar los cationes y los haluros con el fin de lograr compuestos de perovskita con una estabilidad térmica y estructural mejorada.

El reciente estudio de mezclas de cationes MA / FA en perovskitas híbridas demuestran que una pequeña cantidad de MA es suficiente para inducir la cristalización en la fase fotoactiva de la perovskita de FA (fase α negra), lo que da como resultado una composición más estable térmica y estructuralmente^[54] (figura 10). A partir de esto, se puede concluir que el uso de cationes más pequeños desempeña un papel clave para formar la perovskita de FA estructuralmente estable. Sin embargo, es muy complicado obtener la perovskita de FA sin los pequeños rastros de la fase δ (no perovskita, fase amarilla) que influyen en el crecimiento de cristales y la morfología de la perovskita. Estos inhiben la recolección de carga eficiente y, por lo tanto, limita el rendimiento de los dispositivos.^[54]

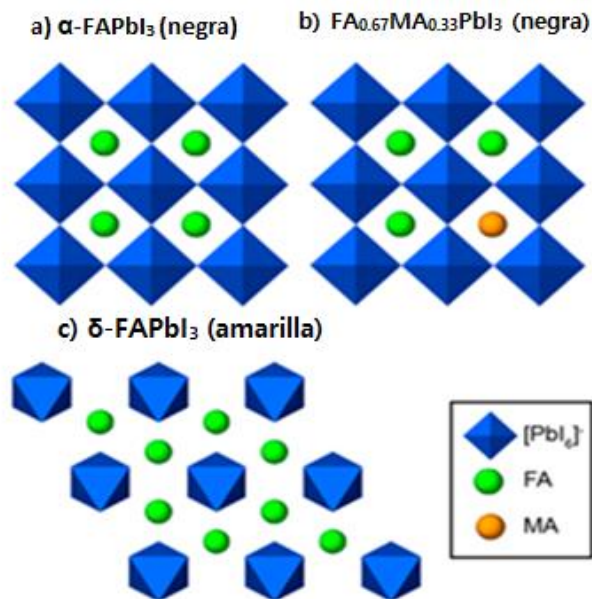


Figura 10. Representación esquemática de (a) α -FAPbI₃, fase negra, (b) (MA)_x(FA)_{1-x}PbI₃ fase negra (c) δ -FAPbI₃ fase amarilla no perovskita.^[43]

Un catión que se ha utilizado en las perovskitas de cationes mixtos es el cesio con un radio iónico de 1.81 Å que es considerablemente más pequeño que el MA (2.70 Å) o el FA (2.79 Å).^[46] Hasta la fecha, poca investigación se ha dedicado al efecto de las mezclas de cationes con Cs. En 2014 se presentó el estudio de la mezcla de Cs / MA en una perovskita cuya película delgada alcanzó una eficiencia del 8 %^[53] En el estudio se explica que el Cs es eficaz para ayudar a la cristalización de la fase negra en la perovskita de FA debido a que la suma de la energía y la contribución de la entropía de la mezcla conduce a una reducción de la energía libre, lo que resulta en una estabilización de la perovskita.^[53] En 2016, se presentó un reporte de películas delgadas con mezclas de Cs/FA y Br/I donde resultó en una eficiencia de hasta el 18 %.^[53] En la figura 11 se muestran las películas delgadas por *spin-coating* realizadas en este trabajo con tratamiento térmico^[53] donde se demostró que el Cs permite la formación de la fase de perovskita negra. En ese mismo trabajo, se demostró que el principal efecto de la sustitución de yoduro por bromuro en la red es un ensanchamiento de la banda prohibida que se debe a una disminución del traslape entre los orbitales *p* del anión y el 6s del plomo.^[53]

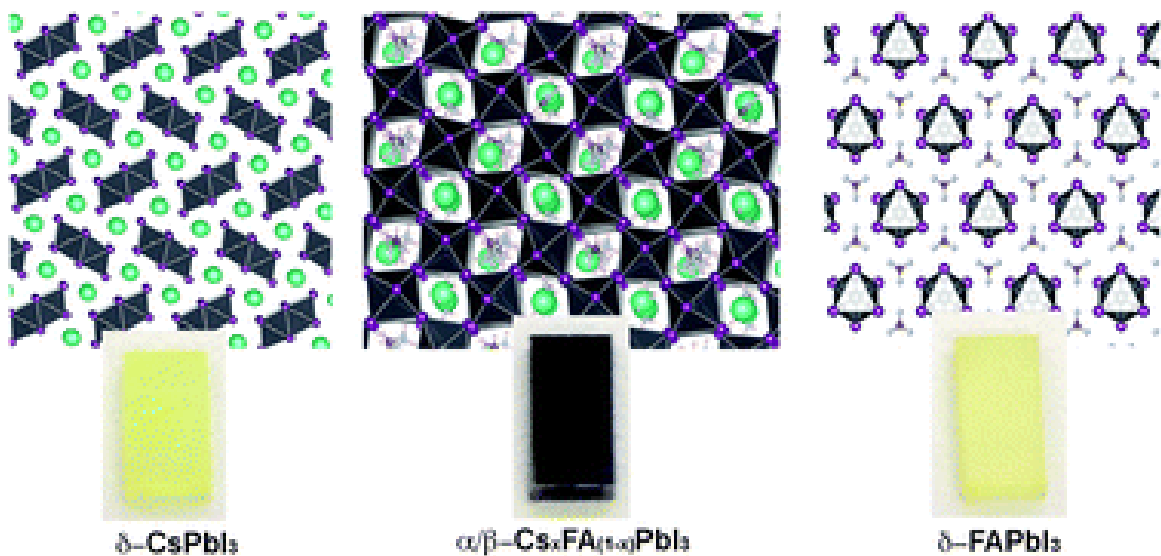


Figura 11. Esquemas de las estructuras de las fases de perovskita de diferentes cationes y las películas delgadas bajo tratamiento térmico de las mismas.^[53]

En el año 2015 se informaron celdas solares de perovskita de mezclas de Cs / FA donde muestran una estabilidad térmica y de humedad mejorada, alcanzando una eficiencia de 16.5 % que se le atribuye a la mejora en la interacción entre FA y yoduro debido a la contracción del cubo octaédrico al introducir el Cs.^[56] Otro estudio en el siguiente año demostró que el Cs puede ajustar el factor de tolerancia de Goldschmidt hacia regiones más estables estructuralmente.^[57] Estos son algunos ejemplos que demuestran las importantes ventajas estructurales, de estabilidad y eficiencia mejorada al introducir cationes mixtos en las perovskitas. Por lo tanto, el avance de estos materiales es una vía bastante relevante para el avance de las celdas solares en general. La mezcla de cationes triple Cs / MA / Fa. Son térmicamente más estables y menos afectadas por variables como la temperatura o los vapores de solventes.^[46] Se reportó por primera vez en 2016 la perovskita de triple catión $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ para lograr celdas solares de perovskita una importante eficiencia de 21.1 %.^[46] La adición de Cs a las mezclas de MA / FA, que actualmente se consideran los mejores dispositivos, suprime las impurezas de la fase amarilla e induce granos de perovskita altamente uniformes.^[46]

Perovskitas híbridas como absorbentes de la luz solar.

Las celdas fotovoltaicas, o celdas solares, son dispositivos que convierten la luz solar directamente en electricidad, son cada vez más importantes en la implementación de las energías renovables del mundo. Las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas de haluro a base de plomo representan una clase de materiales absorbentes de luz cuya aplicación en energía fotovoltaica ha llevado a un récord de eficiencia de conversión solar. Estas altas eficiencias se han logrado usando materiales con fórmula APbI_3 logrando un rendimiento importante con valores de eficiencias de hasta el 23.7 %.^[9]

Esta familia de perovskitas son materiales semiconductores de banda directa con altos coeficientes de absorción,^[33] alta movilidad de portadores de carga y largos tiempos de vida de los portadores de carga^[34] lo que los ha llevado a rápidos avances en el campo de la tecnología de celdas solares y otros dispositivos optoelectrónicos.^[9]

La importancia de que las perovskitas sean materiales de banda directa y con altos coeficientes de absorción radica en que el intervalo de banda de un semiconductor determina la eficiencia de conversión eléctrica (PCE por sus siglas en inglés *Power Conversión Efficiency*) teórico máximo posible para el material. Los absorbentes con mejor rendimiento poseen intervalos de banda en el rango de 1.10 – 1.55 eV [6] y la absorción requiere preferentemente de una transición directa entre la brecha de banda.[35]

En 1958, se reportó por primera vez la estructura cristalina y las propiedades fotoconductoras de las perovskitas totalmente inorgánicas CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ o I) resultando atractivas debido a su comportamiento de semiconductores.[36] Más tarde, en 1978, se logró reemplazar el cesio con cationes de metilamonio (CH_3NH_3^+) para generar la primer perovskita orgánico-inorgánico tridimensional y se informó que los análogos orgánicos de ABX_3 , también forman perovskitas que exhiben propiedades ópticas y electrónicas interesantes (en donde $B = \text{Sn}^{2+}$ o Pb^{2+} ; $A =$ catión orgánico y $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).[15]

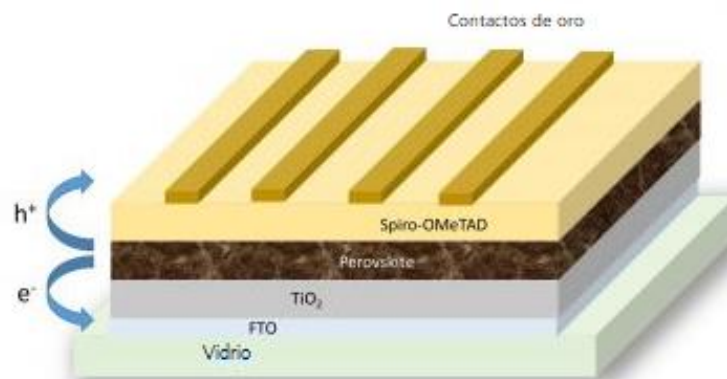


Figura 12. Ejemplo de arquitectura de una celda solar de perovskita.[68]

En 2009, Kojima y sus colaboradores reportaron por primera vez el uso de haluros de plumbato de metilamonio, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Br}, \text{I}$), como absorbentes de luz en celdas solares, reportando una PCE del 3.8 % (figura 12).[37] Unos años más tarde, se construyeron celdas solares en estado sólido con eficiencias de ~ 9 %.[39] Tiempo después, en 2013, se creó una arquitectura planar con una eficiencia de ~ 15 %, utilizando MAPbI_3 como capa activa confirmando la función de las perovskitas híbridas

como absorbentes y como capa generadora de carga.^[40] En tan solo seis años, la eficiencia de las celdas de perovskita híbrida aumentó de aproximadamente 4 % a 21%.^[41] Esto permitió posicionar rápidamente a estos materiales en la categoría de las principales tecnologías fotovoltaicas de tercera generación superando la energía fotovoltaica orgánica y compitiendo con las tecnologías basadas en Si, CdTe, y GaAs (PCE~ 29 % pero solo después de casi 60 años de desarrollo).^[42]

Películas delgadas de perovskitas en celdas solares

Las celdas de película delgada tienden a ser más baratas debido a que es necesario menos material y presentan un tiempo de recuperación de energía más corto. Basados en semiconductores orgánicos-inorgánicos con estructura de perovskita, uno de los más estudiados es $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, ya que muestran tener una alta movilidad de transportadores de carga. Esto significa que los electrones y los agujeros generados por la luz pueden moverse a distancias lo suficientemente grandes como para ser extraídos como corriente, en lugar de perder su energía como calor dentro de la celda. En una celda, el uso películas delgadas (<50 nm) favorece grandes longitudes de difusión de los electrones y huecos.^[57]

Otra consideración importante para estas perovskitas es que se depositan mediante métodos de solución de baja temperatura que se traducen en menores requisitos de energía en general en la fabricación de celdas. Sin embargo, la estabilidad sigue siendo un obstáculo importante para la comercialización de las celdas solares de perovskita ya que se ve afectada por la humedad y radiación UV.^[57]

Películas delgadas formadas a través de recubrimiento por centrifugación (*spin-coating*)

Las celdas solares de película delgada se pueden ensamblar con materiales de bajo costo y fabricarse con métodos rentables.^[58] La técnica de *spin-coating* (o en español, recubrimiento por centrifugación) es actualmente la técnica predominante empleada para producir películas delgadas uniformes con un grosor del orden de micrómetros y nanómetros.^[59,60] Su objetivo es depositar capas homogéneas extremadamente finas en sustratos planos.^[61] Para realizar el recubrimiento por centrifugación, se coloca un sustrato sobre el plato giratorio y luego se deposita un líquido en el centro del sustrato.

A esto le sigue una rotación rápida (miles de rpm) del plato giratorio. El líquido se extiende relativamente de manera uniforme hacia el borde del sustrato y forma una película delgada de un espesor determinado. El proceso de formación de la película se basa principalmente en dos parámetros independientes: la viscosidad de la solución precursora y la velocidad de centrifugado.^[59]

Depositar películas delgadas por *spin-coating* presenta varias ventajas, y la mayor es la ausencia de las variables acopladas al proceso. El grosor de la película se modula cambiando la velocidad de giro, el volumen de la solución precursora y la viscosidad del disolvente.^[59] Otra de las ventajas que se presentan es la capacidad de la película para volverse progresivamente más uniforme a medida que se adelgaza, se vuelve completamente uniforme durante el recubrimiento y seguirá siéndolo durante el tiempo en el que se realice el proceso. Es de bajo costo y con un simple y rápido sistema operativo. Sin embargo, también presenta desventajas que a pesar de ser pocas, son cada vez más importantes a medida que aumenta el tamaño del sustrato ya que los sustratos grandes no se pueden hacer girar a una velocidad suficientemente alta para permitir que la película se adelgace. La mayor desventaja de esta técnica es que se desperdicia una cantidad de material importante, en general, los procesos típicos de recubrimiento por rotación utilizan solo 2–5 % del material dispensado sobre el sustrato, mientras que el 95–98 % restante se arroja al recipiente y se desecha.^[59]

La técnica de *spin-coating* se usa ampliamente en las celdas solares de perovskita procesadas en solución ya que la evaporación del disolvente y el proceso de auto ensamblaje y debido a las fuertes interacciones iónicas entre los cationes metálicos y los haluros durante el giro inducen inmediatamente la formación de cristales de perovskita (figura 13).^[62]

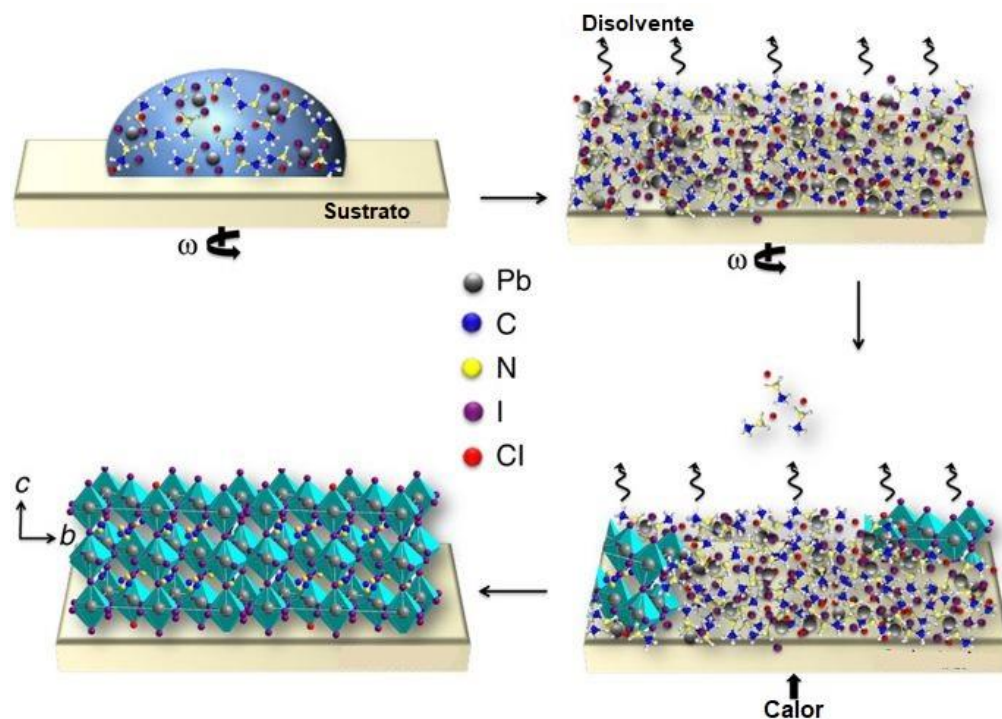


Figura 13. Ilustración de las etapas en la fabricación de películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Durante el proceso de recubrimiento de la solución, se produce la evaporación del disolvente, pero el exceso de componente orgánico permanece dentro de la película, cuya eliminación mediante un recocido térmico conduce a la película delgada de perovskita completamente cristalizada.^[55]

Resonancia Magnética Nuclear

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica espectroscópica no destructiva, basada en las propiedades magnéticas de la materia y aplicada a cualquier sustancia química en estado sólido o en solución que contenga núcleos con espines nucleares distinto de cero. Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes. La técnica comprende aplicaciones como son: elucidación estructural, determinación conformacional, cuantificación de mezclas, análisis conformacionales y estereoquímicos, entre otros.^[63]

La técnica RMN se caracteriza por utilizar un campo magnético externo en el que los núcleos absorben radiación electromagnética en la región de las frecuencias de radio o radiofrecuencias (lo que se llama entrar en resonancia). El retorno al equilibrio se denomina relajación (emite la energía absorbida). Este proceso se muestra como una función del tiempo y, para una sola resonancia, la señal detectada decae exponencialmente. La señal detectada se denomina caída de inducción libre o FID y este tipo de espectro (conocido como espectro de dominio de tiempo) se convierte en el espectro de dominio de frecuencia al realizar una operación matemática conocida como la transformación de Fourier (FT). Aunque es posible adquirir muchos espectros en rápida sucesión usando métodos de RMN pulsada, hay que tener en cuenta que la velocidad con la que se pueden adquirir múltiples FID todavía está sujeta al hecho de que los núcleos de la muestra deben relajarse entre adquisiciones para garantizar la medición. Para lograr que las intensidades de la señal sean precisas, la tasa de repetición debe ser tal que incluso los núcleos que se relajan lentamente en la muestra estén totalmente relajados entre exploraciones.^[64,65] Se busca que los núcleos sean de espín nuclear igual a 1/2 ya que carecen de un momento cuadrupolar eléctrico que produce un ensanchamiento de las señales de RMN. También, el isótopo debe ser abundante de naturaleza, ya que la intensidad de la señal dependerá de la concentración de esos núcleos activos. Por eso, uno de los núcleos más útiles en la elucidación de estructuras es ^1H , dando lugar a la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN).

El espectro ^1H -RMN es un gráfico de la frecuencia de resonancia frente a la intensidad de absorción de radiofrecuencia de la muestra. El espectro generalmente se calibra en unidades adimensionales llamadas "partes por millón" (ppm). La escala en ppm, denominada escala 0, se refiere a la resonancia de alguna sustancia estándar cuya frecuencia se elige como 0.0 ppm. La diferencia de frecuencia entre la resonancia de un núcleo (usualmente tetrametilsilano, TMS) y la resonancia del compuesto de referencia se denomina desplazamiento químico.^[65]

Cada núcleo ^1H está protegido por los electrones que lo rodean que actúan como una corriente eléctrica en movimiento que, como respuesta al campo magnético externo, genera una pequeña corriente inducida que se opone a dicho campo. El resultado de

este hecho es que el campo magnético que realmente llega al núcleo es más débil que el campo externo, por tanto, se dice que el núcleo está protegido o apantallado. En consecuencia, cada núcleo siente la influencia del campo magnético principal en un grado diferente, dependiendo de la eficiencia con que se trate y, por lo tanto, un cambio químico diferente en el espectro de RMN. A la inversa, el número de señales diferentes en el espectro de RMN de ^1H refleja el número de entornos químicamente distintos para ^1H en la molécula. El cambio químico de un núcleo refleja la estructura molecular y, por lo tanto, puede utilizarse para obtener información estructural. Además, como el hidrógeno y el carbono (y, por lo tanto, los núcleos ^1H y ^{13}C) son constituyentes universales de compuestos orgánicos, la cantidad de información estructural disponible en la espectroscopia ^1H y ^{13}C supera ampliamente la información disponible de otras formas de espectroscopia molecular.^[64,65]

Para ^1H -RMN, la intensidad de la señal es directamente proporcional al número de núcleos que se someten a medición. Cualquier efecto que altere la densidad o la distribución espacial de los electrones alrededor de un núcleo ^1H alterará el grado de protección y, por lo tanto, su cambio químico. Esto lo hace un método cuantitativo.^[65]

RMN como técnica de cuantificación

El concepto de RMNc se presenta como una herramienta versátil basada en ^1H -RMN cualitativa y cuantitativa que permite la determinación precisa y simultánea tanto del contenido del compuesto como de la cantidad y la naturaleza de las impurezas. La RMN es tan confiable como cualquier otra técnica y se puede usar rutinariamente para determinar la pureza absoluta de las moléculas orgánicas con facilidad en menos tiempo en comparación con las técnicas cromatográficas. A diferencia de éstas, la RMN ahorra el tiempo requerido para la preparación de la muestra, el uso de fases móviles, el uso de columnas analíticas, etc, además de que no indican las impurezas que no se detectan o se retienen en la columna, lo que lleva a discrepancias en los resultados ^[66]. Se han realizado análisis metrológicos para comparar el límite de precisión para ambas técnicas y se encontró que ^1H -RMN se beneficia de una sensibilidad mucho mayor (0.5 %), otra ventaja inmediata de RMN es la facilidad de preparación de la muestra. Un material de referencia (estándar interno) puede mezclarse con el analito y medirse simultáneamente sin afectarlo para simplificar el estudio de las señales integradas. Por lo tanto, se

concluye que la RMN proporciona una determinación muy confiable de la pureza química en el análisis de componentes principales, es universal, altamente específico y lineal en un amplio rango de concentración.^[67]

Resonancia magnética nuclear en perovskitas

Actualmente, el mejor porcentaje de eficiencia de conversión eléctrica en las celdas solares de perovskita (>20 %) se logra con perovskitas híbridas de combinación de dos, tres o incluso cuatro cationes en el sitio A de la estructura^[44]. La proporción en la que los cationes están presentes en la estructura de la perovskita tiene un efecto importante sobre las propiedades ópticas y la estabilidad de estos materiales^[46]. Por lo tanto, es de suma importancia poder cuantificar de manera confiable las cantidades relativas de los cationes. La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es ideal para este propósito ya que es sensible al entorno químico de núcleos presentes en perovskitas híbridas como ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{127}I y ^{207}Pb .^[68] además de que tiene la capacidad de analizar no sólo compuestos puros sino también mezclas.^[69]

El estudio de muestras líquidas y muestras en solución por RMN puede lograr datos de alta resolución bien definidos. En líquidos, la rápida rotación de las moléculas resuelve las variaciones de la señal debidas a la orientación de las moléculas con respecto al campo magnético de la RMN de referencia promediando estos componentes anisotrópicos (dependientes de la dirección) a cero. Como resultado, la espectroscopia de RMN en estado de solución proporciona señales que incluso siendo multipletes son claramente definidos, revelando los detalles de las interacciones entre los núcleos y los electrones.^[70]

La resonancia de protones (^1H) es el tipo más común de experimento de RMN. Las muestras para ^1H -RMN generalmente se deben disolver en solventes deuterados para reducir la señal de fondo y evitar el ruido en los espectros. La principal ventaja es la sensibilidad relativamente alta. Como consecuencia, para obtener los espectros, sólo se requiere una cantidad pequeña de material. Además, el tiempo de medición también es relativamente corto y resulta ser una técnica de fácil acceso para muchos investigadores.^[71]

A pesar del inmenso reconocimiento al importante rendimiento reciente de las celdas solares de cationes mixtos MA / FA, las mezclas de cationes del sitio A son el sistema menos estudiado para cualquier sustitución dentro de las perovskitas híbridas, y siguen estando mal caracterizadas con respecto a su composición real.^[72] Esto implica enormes desafíos para obtener información estructural sobre los componentes orgánicos de las perovskitas.

En 2016, en un reporte se utilizó la espectroscopia de protón ^1H -RMN en estado líquido para cuantificar la relación FA / MA en cristales de $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ disueltos donde la relación de las integrales de los picos en los espectros de los protones no lábiles que están unidos a carbono de MA y FA se compararon con cada espectro obtenido para $x = 0.1$ a $x = 0.9$ para determinar la estequiometría del compuesto.^[72]

Un poco más tarde, se exploró la sustitución del yoduro por bromuro y el metilamonio por formamidinio en perovskitas híbridas en películas delgadas depositadas vía *spin-coating* sobre vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Estudiaron la absorción y el comportamiento de emisión, así como las propiedades cristalográficas. Se encontró que pequeños cambios en la composición de la perovskita tienen un gran impacto en las propiedades de los materiales y el rendimiento del dispositivo.^[73] Otro estudio sobre la misma sustitución, descubrieron que tal combinación en la perovskita puede mejorar la cristalinidad de la película depositada y, por lo tanto, reducir su densidad de estados de defectos dando como resultado una vida útil prolongada del portador.^[74] Sin embargo, en ambos estudios sólo se asume que las composiciones de los compuestos de catión/anión mixtos depositados son iguales a las concentraciones iniciales de los reactivos en solución sin una determinación de la estructura en la película definitiva. Poca o nada de atención se ha dedicado a conocer la verdadera composición de los cationes de las películas delgadas de perovskita. De hecho, la captación de MA^+ y FA^+ y la cristalización de la solución sólida $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$, puede no reflejar las concentraciones de la solución debido a que la incorporación de los cationes MA^+ y FA^+ pueden depender en gran medida del método, dando como resultado compuestos con un rendimiento optoelectrónico muy diferente. Además, la determinación de la estructura por difracción de rayos X en polvo es, en consecuencia, más difícil para las películas delgadas,^[72] lo que dificulta en gran medida este análisis.

La composición de los diferentes cationes en perovskitas híbridas influye en las propiedades del material, conocer la verdadera composición de las películas utilizadas en celdas solares es de vital importancia para mejorarlos. La mayoría de los estudios asumen que la estequiometría de la solución precursora de partida es igual a la composición de la película final fabricadas por la técnica de *spin-coating*, pero poco se ha dedicado a la determinación de la composición de dichas películas. En este trabajo se muestra que esta suposición puede ser inválida y se propone la cuantificación de cationes por resonancia magnética nuclear de protón en solución, ya que resuelve problemas como el que se cuenta con poco material obtenido de las películas, el que los cationes relevantes, formamidinio (FA) y metilamonio (MA), limitan el uso de técnicas comunes de caracterización que son insensibles a los átomos ligeros (como C, H o N) como la difracción de rayos X, la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) o la espectroscopía de rayos X con dispersión de energía (EDS).

Capítulo 3

Hipótesis

La estequiometría de una solución precursora de perovskitas de cationes mixtos (MA:FA:Cs) es diferente a la composición final de las películas delgadas depositadas por *spin-coating*.

Capítulo 4

Objetivos

Objetivo general

Cuantificar la composición de MA:FA:Cs en películas delgadas de perovskita de cationes mixtos depositadas por *spin-coating*.

Objetivos particulares

- I. Obtener las fases puras de las películas delgadas a partir de disoluciones con diferentes composiciones de cationes.
- II. Caracterizar los materiales (DRX, UV-Vis).
- III. Diseñar un método para cuantificar los cationes orgánicos por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H .
- IV. Comprobar la presencia de Cesio y su relación con Plomo.

Capítulo 5

Sección experimental

Consideraciones generales

Los reactivos acetato de formamidio ($\text{HN}=\text{CHNH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$) 99 %, yoduro de plomo (PbI_2) 99,9 %, N, N-dimetilformamida ($(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, DMF) y éter dietílico ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) fueron obtenidos de Sigma Aldrich; la solución acuosa de metilamina (CH_3NH_2) 40 % m/m e isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) se adquirieron de Alfa Aesar y Tecsiquim, respectivamente. Los reactivos fueron usados sin purificación previa. El DMF y el éter etílico fueron secados y desgasificados usando un sistema de purificación de disolventes JC Meyer.

Pesaje Metrológico

Se utilizó una balanza analítica XS105 de METTLER TOLEDO con una incertidumbre de 0.01 mg, certificada y calibrada con PR-001 (SARTORIUS), pesos clase E2. La muestra y la referencia se pesan directamente en un vial de 4 mL. Un factor clave en este protocolo es el pesaje. Para evitar errores, por ejemplo, no se debe usar plástico debido a la carga estática, por lo tanto, se recomienda siempre usar viales de vidrio y espátula de metal.

Caracterización del material

Difracción de Rayos X en polvo (DRX)

Las mediciones de Difracción de Rayos X en Polvo (DRX) se realizaron usando un difractómetro Rigaku Ultima IV con radiación $\text{Cu} (\text{K}\alpha) \lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, con un voltaje de 40 kV e intensidad de 44 mA. Se realizaron experimentos con geometría de Bragg-Brentano con incrementos de paso de 0.02° en el intervalo 2θ de 3 a 45° a una velocidad de barrido de 1.5° por minuto.

UV-visible

Las mediciones de absorción UV-Vis-NIR se registraron usando un espectrofotómetro Shimadzu (UV 2600) equipado con una esfera integradora que abarca un rango de longitud de onda que puede ser extendido al infrarrojo cercano hasta 1400 nm.

Análisis de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

El análisis de EDS se realizó en 10-12 puntos aleatorios en películas de cada muestra con un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JMS7600F.

Preparación de la muestra para ^1H -RMN

Se usó dimetilsulfóxido anhidro $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, conocido como DMSO-*d*6) de Sigma-Aldrich como disolvente y se utilizó un estándar interno certificado (TCNB = 1,2,4,5-Tetracloro-3-nitrobenzoceno, TraceCERT, Sigma Aldrich) para las mediciones en RMN. Es importante destacar que la señal del estándar no se superpone con las señales de nuestros materiales y, por lo tanto, se puede integrar fácilmente.

Para disminuir la humedad y evitar la descomposición de metilamonio, las muestras se prepararon en tubos de RMN Wilmad® de baja presión/vacío y se sellaron rápidamente después de la preparación de la muestra.

Configuración del instrumento y cuantificación por ^1H -RMN

Los espectros de RMN se registraron a temperatura ambiente usando un espectrómetro Bruker Avance 400. Debido a que en moléculas orgánicas pequeñas como MA y FA el tiempo necesario para permitir la relajación de los núcleos es muy largo, para mediciones de ^1H -RMN se registraron 16 barridos con un tiempo de relajación (d_1) de 60 segundos para permitir la relajación total (T_1) de cada protón y lograr una cuantificación precisa. Finalmente, los protones no intercambiables unidos a carbono C-H de ambos cationes orgánicos, MA y FA, se integraron y se normalizaron frente a la señal del estándar interno (8.48 ppm). A partir de la integración, se obtiene la cantidad total de MA y FA en la muestra. Una vez que se conoce la cantidad total de FA y/o MA, se puede determinar la cantidad total de cationes Cs suponiendo la pureza de fase y la electroneutralidad de las muestras por diferencia.

El protón del catión MA está unido a un carbono en forma de metil (CH_3^-) unido a un grupo $-\text{NH}_3^+$ (figura 14 b). De acuerdo con los desplazamientos químicos en ^1H -RMN, se espera que la señal del protón C-H aparezca en $\sim\delta = 2 - 3.5$ ppm mientras que los protones N-H se esperan en $\sim\delta = 7 - 9$. El protón de FA está unido a carbono en forma de CH^- unido a un grupo de doble enlace $=\text{NH}_2^+$ y a un grupo $-\text{NH}_2$ (figura 14 a), por lo que su desplazamiento químico se encuentra a campos más bajos ($\delta > 4$ ppm). Para los protones N-H, se espera que su desplazamiento químico sea de $\sim\delta = 8.2 - 11.8$ ppm.^[7679]

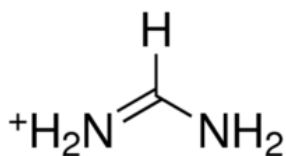


Figura 14 a. Estructura del catión FA

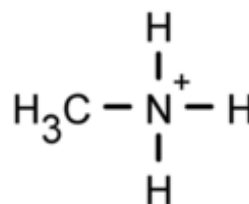


Figura 14 b. Estructura del catión MA.

Preparación de los precursores de perosvkitas

Síntesis de yoduro de Formamidinio (FAI)

El yoduro de formamidinio (FAI) se obtuvo por una metodología modificada.^[50] En un matraz bola de 100 mL se disolvió el acetato de formamidinio (1.79 g, 17.27 mmol) en 3 mL de ácido yodhídrico concentrado (HI al 57 % m/m, 22.74 mmol) previamente enfriado en un baño de hielo. La solución se dejó calentar a temperatura ambiente y luego se calentó a 50 °C bajo agitación vigorosa. Después de 30 minutos, se eliminaron todos los componentes volátiles a vacío a 100 °C, después se formó un polvo amarillo-blanco. El sólido se lavó con éter dietílico (3 x 15 mL) y se purificó por recristalización tres veces con alcohol isopropílico caliente para obtener una solución sobresaturada y se utilizó dietil éter para precipitar. Finalmente, el polvo se secó durante la noche bajo vacío. Se obtuvo FAI (2.25 g, 75 % de rendimiento) como un sólido cristalino blanco. La pureza del producto obtenido se corroboró usando ^1H -RMN (figura 15) donde se pueden observar los picos a 8.98 y 8.69 ppm que corresponden a protones de N-H mientras que

el protón C-H aparece a 7.87 ppm. Los picos 2.51 y 3.35 ppm corresponden a señales características del DMSO y el agua respectivamente.

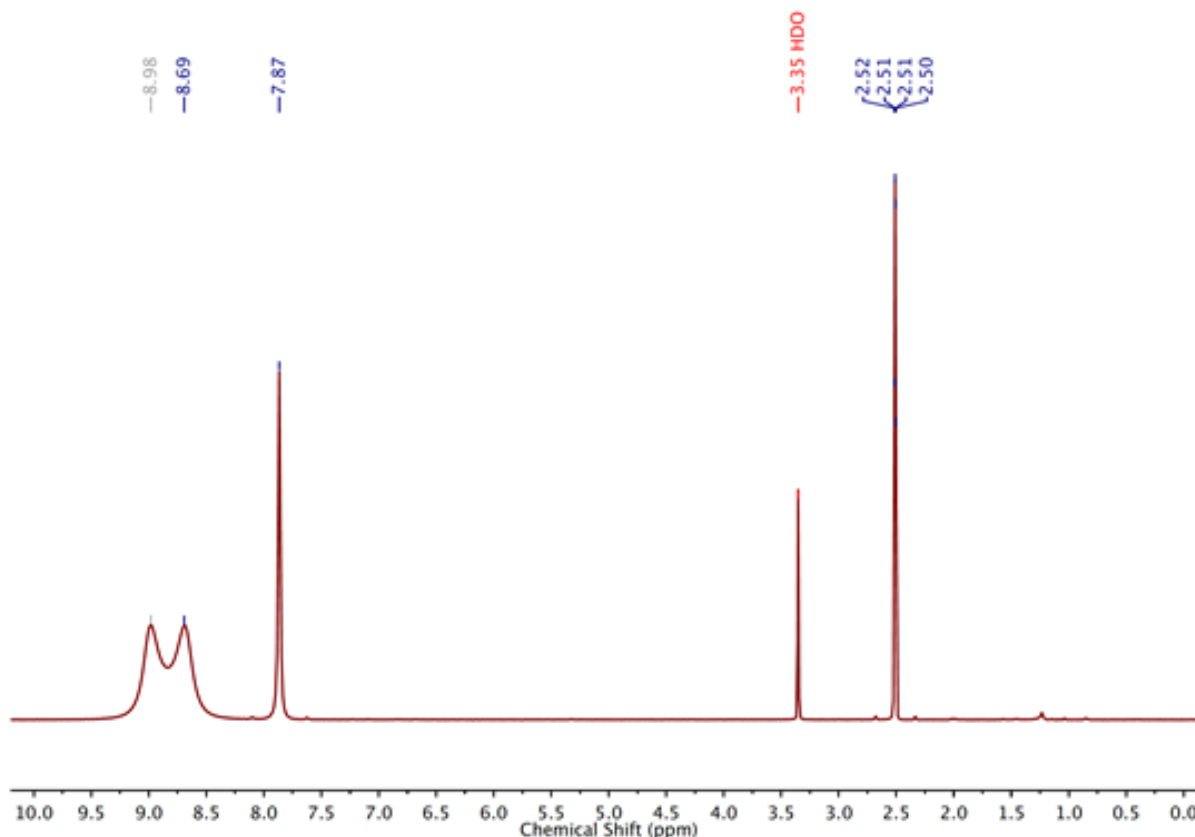


Figura 15. Espectro de ^1H -RMN de yoduro de formamidinio (FAI) en DMSO-d_6 (400 MHz). Los picos a 8.98 y 8.69 ppm corresponden a protones N-H mientras que el protón C-H aparece a 7.87 ppm. Los picos centrados a 2.51 y 3.35 ppm son la señales características del DMSO-d_6 y el agua respectivamente

Síntesis de yoduro de Metilamonio (MAI)

El yoduro de metilamonio (MAI) se sintetizó mezclando HI concentrado (15.0 mL, 57 % en agua) con una solución acuosa de metilamina (CH_3NH_2) (13.5 mL, 40 % en peso) a 0 °C durante 2 h bajo agitación vigorosa y atmósfera de nitrógeno. Después de ese tiempo, todos los compuestos volátiles se eliminaron usando un rotavapor y el polvo de color blanco resultante se lavó con éter etílico (10 mL) tres veces y se secó al vacío

durante la noche. Se obtuvo MAI (19.38 g, 78 % de rendimiento) como un sólido cristalino blanco. La pureza del producto obtenido se corroboró usando ^1H -RMN (figura 16) donde se puede observar los picos a 7.49 ppm que corresponden a protones N-H y 2.36 ppm que corresponde al protón C-H. La señal en 2.5 ppm corresponde al disolvente DMSO- d_6 .

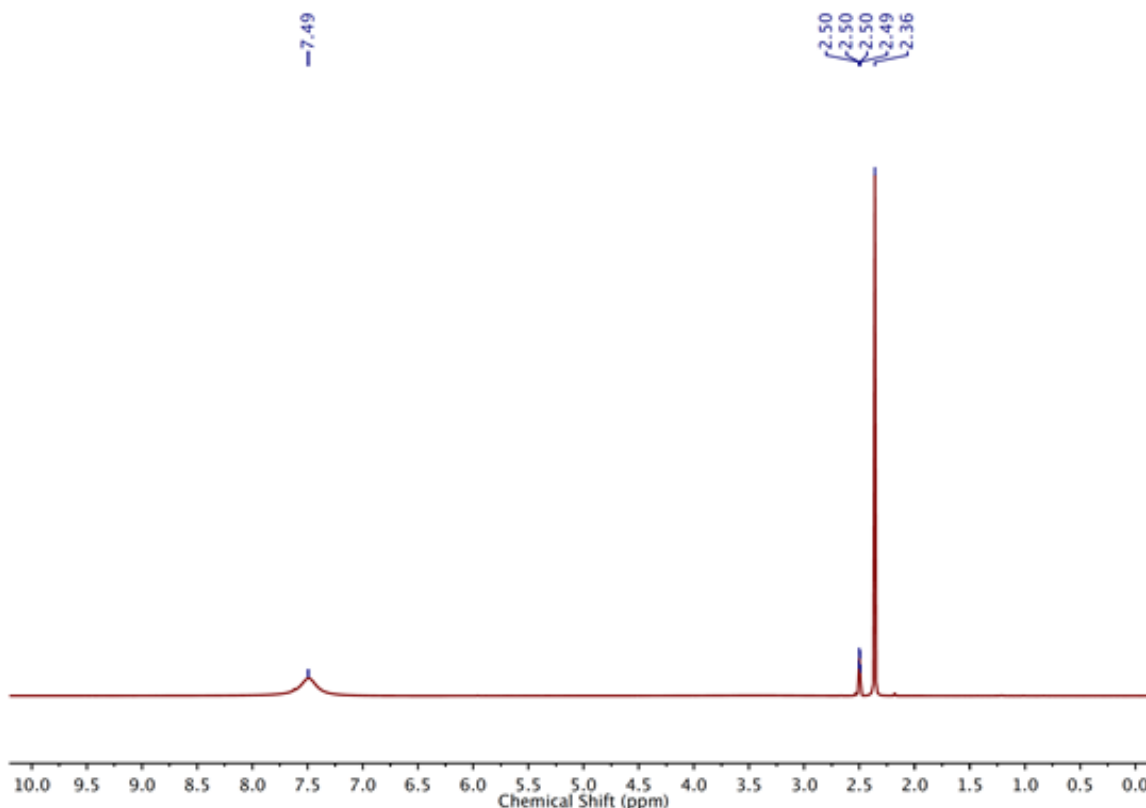


Figura 16. Espectro de ^1H -RMN de yoduro de Metilamonio (MAI) en DMSO- d_6 (400 MHz). Los picos a 7.49 y 2.36 ppm corresponden a protones N-H y C-H, respectivamente. La señal en 2.5 ppm corresponde a DMSO- d_6 .

Películas delgadas de perovskitas

Limpieza de sustratos

Los sustratos de vidrio (25 mm x 25 mm) se limpiaron antes de la deposición de las películas. Primero, los sustratos se sonicaron durante 10 minutos en una mezcla de agua destilada y detergente Hellmanex III. Posteriormente, los sustratos se sonicaron nuevamente en agua destilada caliente y alcohol isopropílico. Después de la secuencia

de lavado, se usó nitrógeno presurizado (N_2) para secarlos. Finalmente, los sustratos se colocaron durante 20 minutos en UV Ozone Cleaner (Ossila).

Para la fabricación de las películas utilizamos un *spin-coating* Instras Scientific SCK Interface Module y un horno Binder para el tratamiento térmico.

Método general para la cuantificación de cationes en películas de perovskita

Se preparó una disolución 0.88 M de los precursores (MAI, FAI, CsI y PbI_2) en la estequiometría deseada en un vial de 4 mL y se disolvió en DMF anhidro usando un mezclador vortex para asegurar la disolución completa. Las películas de perovskita se fabricaron en sustratos de vidrio de aproximadamente 25 mm x 25 mm (limpiados como se describió anteriormente) por *spin-coating* tomando 100 μ L de la solución 0.88 M recién preparada a 3000 r.p.m durante 30 s, seguido de un tratamiento térmico (recocido). Posteriormente, se hizo un raspado con un cortador y se obtuvo un polvo de color negro. El polvo se recolectó en un vial de 4 mL, se le añadió el TCNB y se disolvieron en $DMSO-d_6$ anhidro. Finalmente, la muestra se llevó a 1H -RMN para obtener los espectros deseados de las películas de perovskitas para cada proporción.

Capítulo 6

Resultados y discusión

El primer paso para la cuantificación de cationes en películas delgadas fue desarrollar un método para la obtención de fases puras pues, como se discutirá más adelante, para que nuestro método sea válido es necesario que las películas de perovskita sean de una sola fase cristalina. En consecuencia, primero se discutirá el método de fabricación de las películas delgadas y su caracterización.

Síntesis de películas de perovskitas con cationes mixtos

Para probar nuestra hipótesis se eligieron cinco composiciones nominales para ser estudiadas por nuestro método: $MA_{0.70}FA_{0.15}Cs_{0.15}PbI_3$, $MA_{0.80}FA_{0.10}Cs_{0.10}PbI_3$, $MA_{0.90}FA_{0.05}Cs_{0.05}PbI_3$, $MA_{0.80}FA_{0.20}PbI_3$, $MA_{0.90}Cs_{0.10}PbI_3$.

La fabricación de las películas de perovskitas con cationes mixtos se llevó a cabo mediante la técnica de recubrimiento por centrifugación (*spin-coating*). En este método se pueden modificar cuatro parámetros principales para sintetizar fases puras: la concentración de la solución precursora (este depende de la solubilidad de cada material a depositar), la velocidad de giro (r.p.m.), la temperatura y, por último, el tiempo de recocido (tratamiento térmico). De esta manera, se exploraron todos estos factores para obtener películas homogéneas y fases puras.

Inicialmente, se partió de la misma concentración de nuestras disoluciones precursoras formando películas a 3000 r.p.m. por 30 s. Para este proceso se realizaron diversas pruebas para encontrar la temperatura y tiempo ideal de recocido y así obtener fases puras para cada composición de perovskita. Las temperaturas con las que se experimentó fueron 85, 90, 95, 100, 105, 110 y 130 °C con tiempos de 5, 10 y 15 minutos. Con base en esto, se observó un cambio en la coloración de la disolución a la perovskita formada, es decir, la disolución precursora poseía una coloración amarilla (fase δ -no perovskita) y con la temperatura de recocido cambió a una coloración negra con destellos (fase α -negra). Sin embargo, este cambio de color es cualitativo ya que no fue un indicativo para obtener una fase perovskita pura. Para demostrar esto se realizaron estudios de rayos X.

En la figura 17 se muestran difractogramas a diferentes temperaturas de películas delgadas de MAPbI_3 realizados por Shahriar, S., *et al.*^[81] en donde se identifican los picos de difracción principales en 14.077° , 24.470° , 28.354° , 31.768° , 40.480° y 43.090° correspondientes a los planos (110), (202), (220), (312), (224) y (314).^[81]

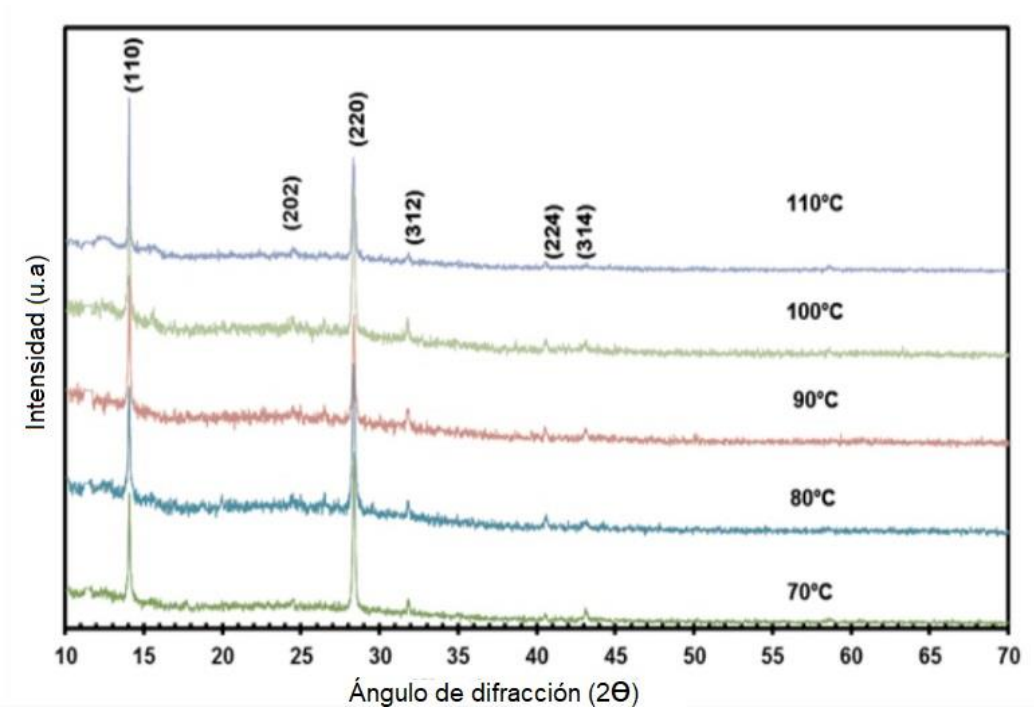


Figura 17. Difractogramas a diferentes temperaturas de películas delgadas de MAPbI_3 realizadas por Shahriar, S., *et al.*^[81]

La figura 18 muestra los difractogramas de rayos X de polvos simulados de MAPbI_3 (A) y FAPbI_3 (B) en las fases α realizados por Jodlowski, A. D., *et al.*^[82] donde se puede apreciar que los valores de las señales en ambos difractogramas (figura 17 y 18) corresponden con la estructura perovskita. También, en la figura 19 se muestra un difractograma de una película delgada de perovskita fase α de CsPbI_3 realizada por Zhang, T., *et al.*^[83]

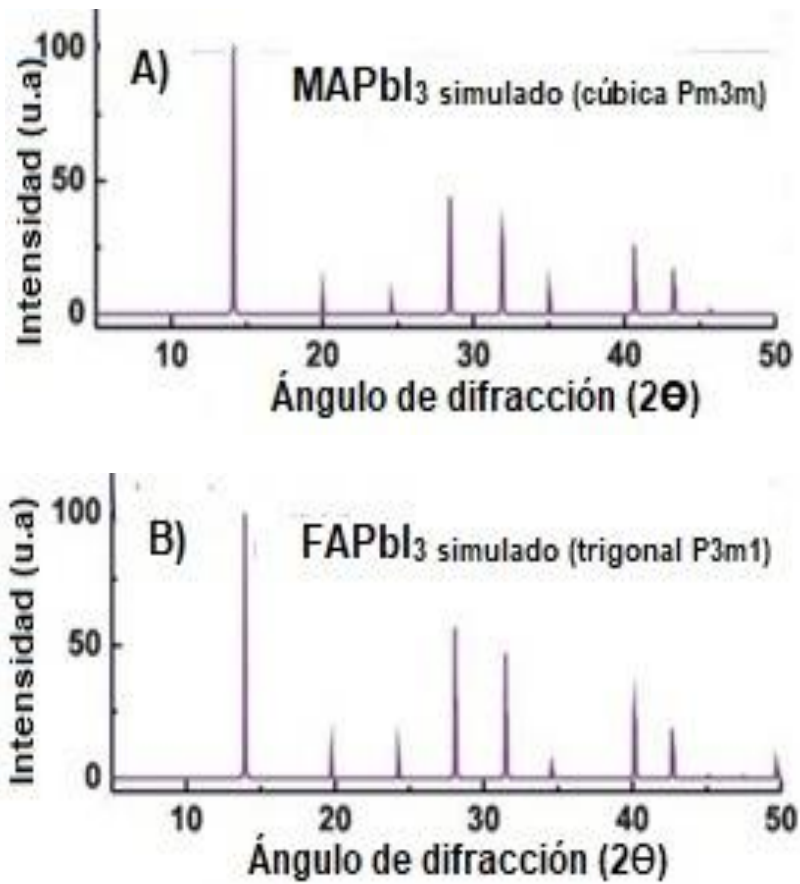


Figura 18. Difractogramas de rayos X en polvos simulados de MAPbI_3 (A) y FAPbI_3 (B) en las fases α realizados por Jodlowski, A. D., et al.^[82]

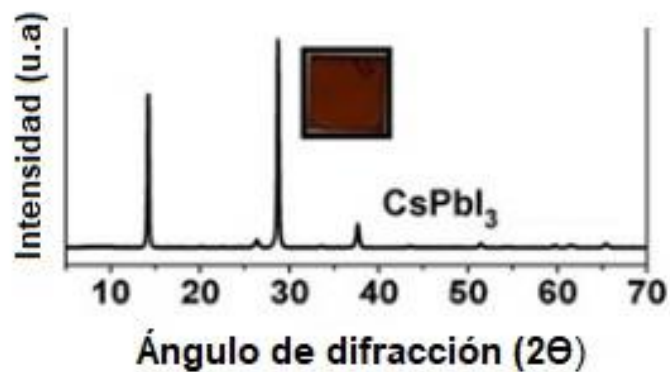


Figura 19. Difractograma de rayos X de película delgada de CsPbI_3 en la fase α realizada por Zhang, T., et al.^[83]

Con base en esta información, se puede tomar como referencia para el análisis de los difractogramas obtenidos experimentalmente en donde se puede corroborar que para la estructura perovskita fase α , el primer pico característico aparece $\sim 14^\circ$. La figura 20 muestra tres difractogramas a diferentes tiempos de recocido (5, 10 y 15 minutos) para el caso específico de la composición $MA_{0.90}Cs_{0.10}PbI_3$ a 130°C donde se puede observar que el tiempo de recocido tiene un impacto significativo para la obtención de fases puras. Los difractogramas al tiempo 5 y 10 minutos presentan señales características de cesio a $\sim 10^\circ$ y la correspondiente a PbI_2 a $\sim 12^\circ$ ^[81] lo que sugiere que estos no reaccionaron completamente para la formación de la perovskita que hacen referencia a impurezas en la cristalización de la misma. Así, se aprecia que 15 minutos es el tiempo ideal para la obtención de la fase pura deseada.

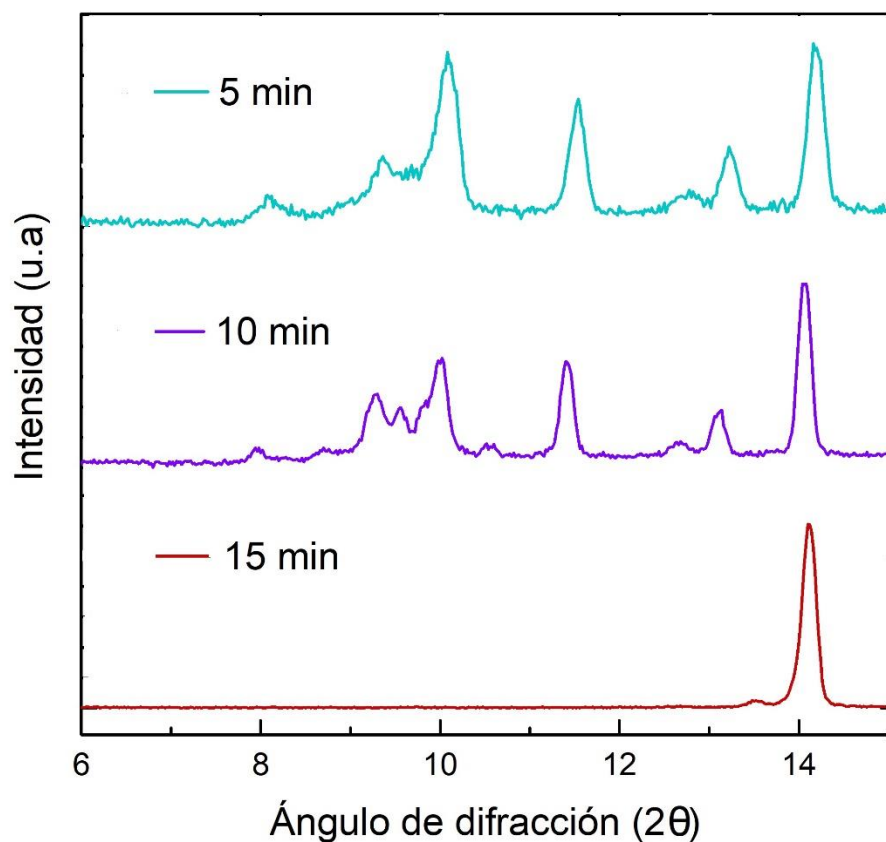


Figura 20. Patrón de difracción de rayos X de polvos para la composición de perovskita $MA_{0.90}Cs_{0.10}PbI_3$ a diferentes tiempos de recocido (5, 10 y 15 min) a una temperatura de 130°C .

Finalmente, se exploró el efecto de la temperatura de recocido, pues ha sido reportado que esta tiene un impacto importante en la formación de películas de perovskita. En la figura 21, se muestra el caso específico de la composición $MA_{0.90}FA_{0.05}Cs_{0.05}PbI_3$ donde se puede observar un conjunto de patrones de difracción a diferentes temperaturas (80, 85, 90, 95 y 100 °C) de los cuales, la primer señal de difracción aparece a 14°, donde se puede saber que hay 6.314 Å de distancia entre las capas inorgánicas.

Así mismo, la temperatura de recocido ideal para la obtención de la fase pura de interés es 95 °C, ya que para las demás temperaturas las señales de los patrones de difracción están ligeramente desplazadas hacia ángulos mayores.

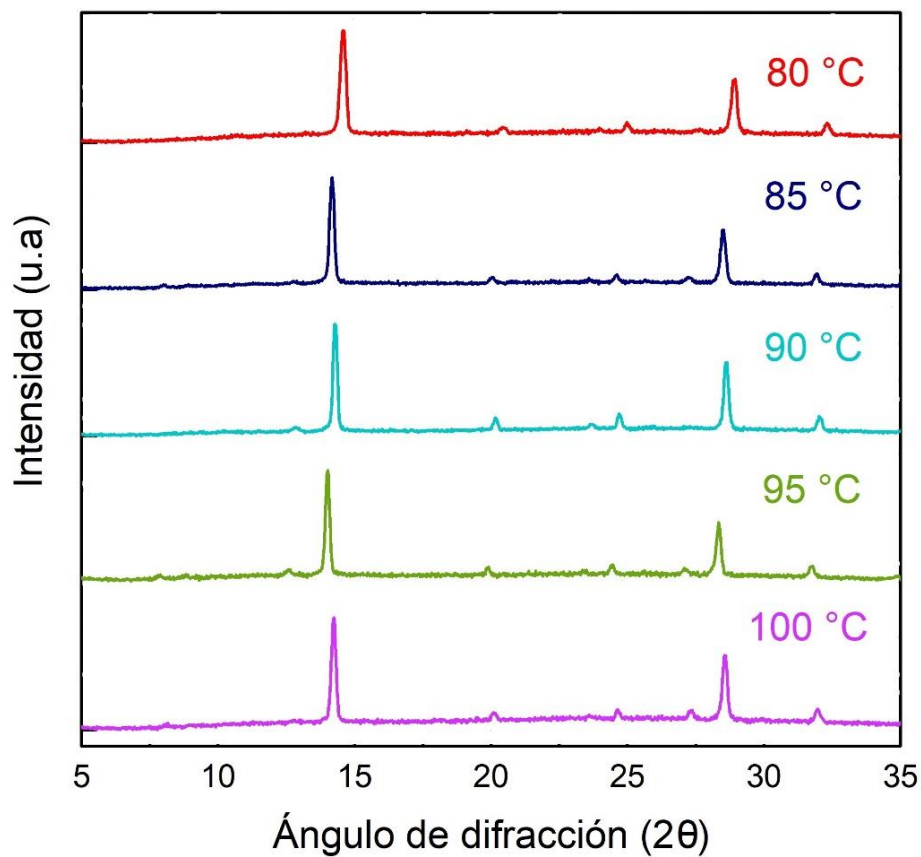


Figura 21. Patrón de difracción de rayos X de polvos para la proporción de perovskita $MA_{0.90}FA_{0.05}Cs_{0.05}PbI_3$ a diferentes temperaturas (80, 85, 90, 95 y 100 °C) con un tiempo de 15 min.

Con base en estos parámetros (tiempo y temperatura) se determinó que la duración ideal para el tratamiento térmico es de 15 min para todas las composiciones de las películas de perovskita con cationes mixtos. Así mismo, se observa en la tabla 1 la temperatura adecuada de recocido para cada proporción. Estos dos parámetros fueron esenciales para la obtención de fases puras de nuestro material.

Composición	Temperatura de recocido (°C)
$MA_{0.70}FA_{0.15}Cs_{0.15}PbI_3$	90
$MA_{0.80}FA_{0.10}Cs_{0.10}PbI_3$	100
$MA_{0.90}FA_{0.05}Cs_{0.05}PbI_3$	95
$MA_{0.80}FA_{0.20}PbI_3$	100
$MA_{0.90}Cs_{0.10}PbI_3$	130

Tabla 1. Temperaturas de recocido para películas con diferentes composiciones.

En la figura 22, se pueden observar los diferentes patrones de difracción de polvos que confirman la obtención de una sola fase para las películas de perovskita con diferentes composiciones de cationes.

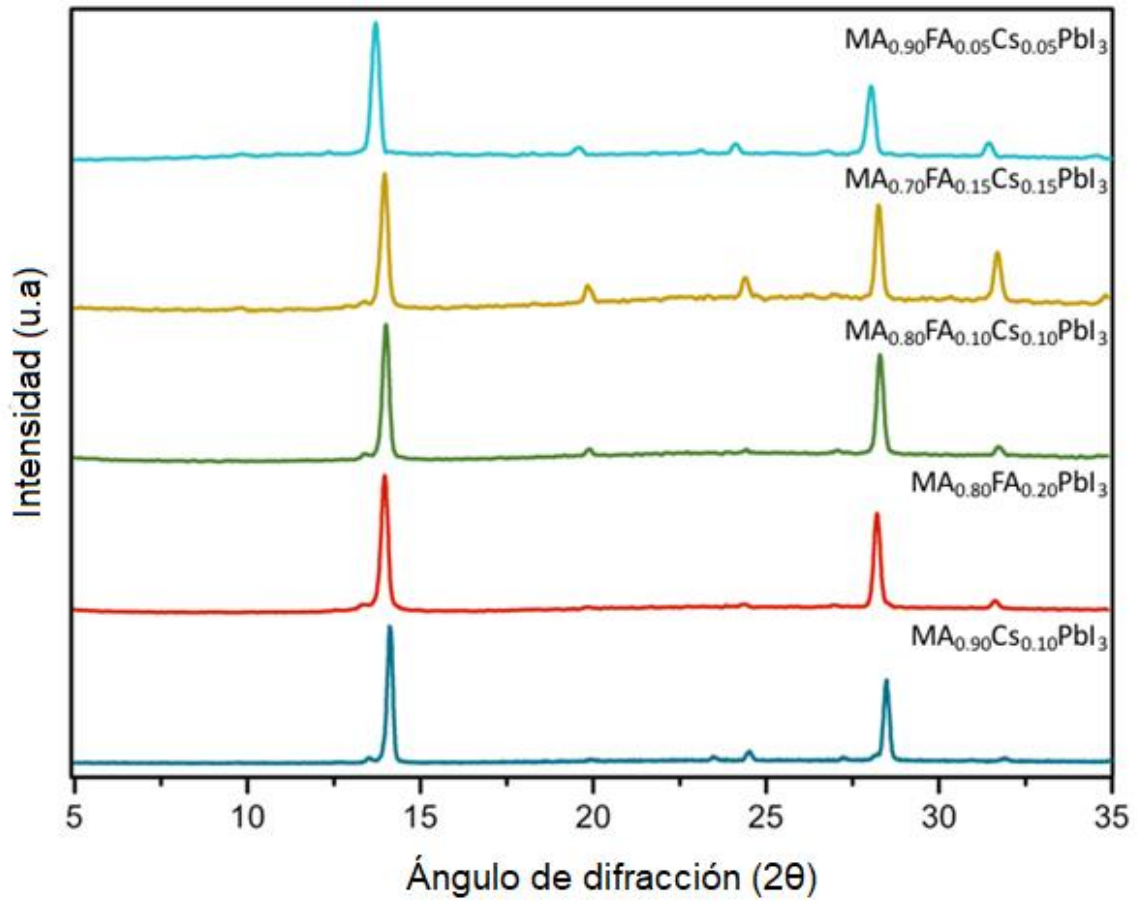


Figura 22. Patrón de difracción de rayos X de polvos de las películas de perovskita con diferentes composiciones de cationes. La estequiometría mostrada en las figuras corresponde a la estequiometría de la solución precursora.

En la figura 23 se muestran los espectros de transmitancia obtenidos de las películas de perovskitas con cationes mixtos para cada composición. Este análisis se realizó con el fin de corroborar las composiciones de cationes que consideramos para cada proporción de perovskita, ya que la combinación de cationes mejora la absorción de luz solar porque amplía el rango de absorción, por ejemplo, con una mayor cantidad de Cs el material absorbe más hacia la luz roja, si el material presenta una cantidad mayor de FA, absorbe más hacia el azul. La importancia de mezclar estos cationes hace que nuestras perovskitas sean estables según el factor de tolerancia de Goldschmidt (empíricamente, perovskitas con un factor de tolerancia entre 0.8 y 1.0), es decir, la incorporación del catión Cs^+ en el compuesto FAPbI_3 parental induce una distorsión estructural significativa a través del desajuste de tamaño de los iones entre el ión formamidinio ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$, FA^+) y el ión mucho más pequeño de cesio (Cs^+) ayudando a estabilizar al FA. Por otro lado, la incorporación de cationes más pequeños (como el ión metilamonio, MA^+) con un gran momento dipolar exhibe una interacción más fuerte con el octaedro PbI_6 , que estabiliza la disposición 3D de $\alpha\text{-FAPbI}_3$ con poca contracción de la red o cambios en las propiedades ópticas.^[73,74]

Como se puede observar en el espectro y con base en la relación que existe entre absorbancia y transmitancia el FA ayuda a que la transmitancia se corra a longitudes de onda mayores y el Cs a menores; por ejemplo, para la perovskita $\text{MA}_{0.8}\text{FA}_{0.2}\text{PbI}_3$ (curva verde) podemos observar que está por arriba de los 750 nm a diferencia de la perovskita $\text{MA}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{PbI}_3$ (curva dorada) que está por debajo de la longitud de onda mencionada anteriormente.

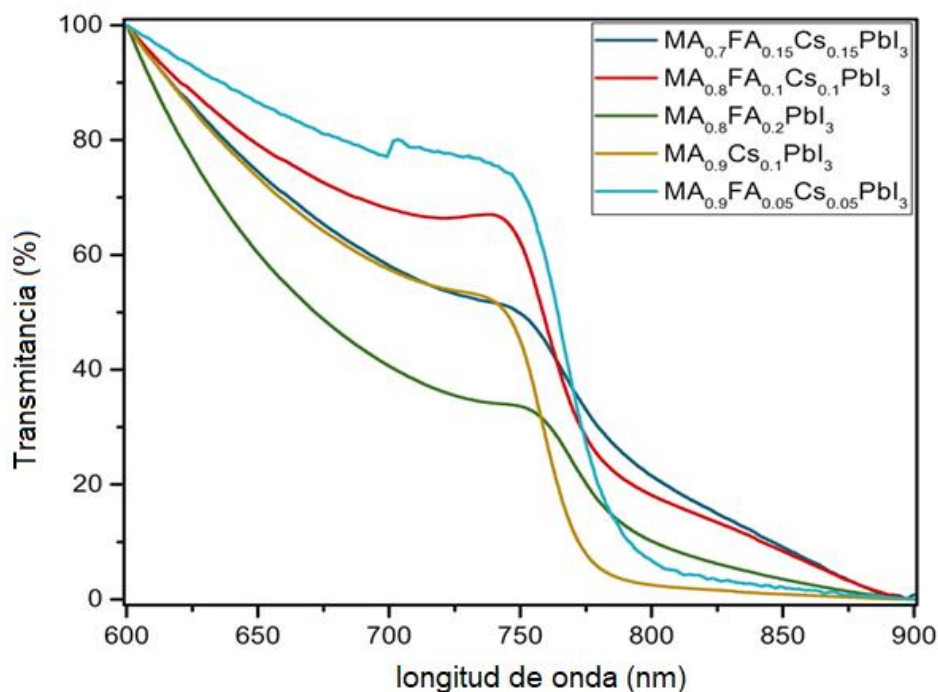


Figura 23. Espectros de transmitancia de películas de perovskita con diferentes relaciones de cationes. La estequiometría mostrada en las figuras corresponde a la estequiometría de la solución precursora.

Determinación de las condiciones para la cuantificación de cationes en perovskitas por Resonancia Magnética Nuclear de protón (^1H -RMN)

De acuerdo a nuestros antecedentes, se decidió utilizar la técnica de ^1H -RMN para la cuantificación de cationes. Dentro de las estructuras del yoduro de metilamonio (MA) y el yoduro de formamidinio (FA), los protones unidos al nitrógeno pueden ser intercambiables con el medio y, al estar en equilibrio, se encuentran en constante movimiento lo que puede proporcionar una cuantificación de protones incierto. Así, la medición se hace sobre los protones no lábiles unidos el carbono para asegurar una completa y correcta cuantificación. Para hacer esto, primero fue necesario encontrar un estándar interno adecuado, que cumpliera con las características adecuadas y determinar las condiciones específicas en las que es posible cuantificar los cationes MA, FA y por inferencia: Cs.

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica de caracterización tan confiable como cualquier otra técnica. Se puede usar rutinariamente para determinar la pureza absoluta de las moléculas orgánicas con facilidad en menos tiempo en comparación con las técnicas cromatográficas ya que ahorra el tiempo requerido para la preparación de la muestra, la preparación de grandes cantidades de fases móviles, el acondicionamiento de columnas analíticas^[75], etc además de que no indica las impurezas que no se detectan o se retienen en la columna, lo que lleva a discrepancias en los resultados. Se han realizado análisis metrológicos para comparar el límite de precisión para ambas técnicas y se encontró que ¹H-RMN se beneficia de una sensibilidad mucho mayor (0.5 %). Por lo tanto, RMN proporciona una determinación muy confiable de la pureza química en el análisis de componentes principales, es universal, altamente específico y lineal en un amplio rango de concentración. Además, puede utilizar un material de referencia (estándar interno) el cual puede mezclarse con el analito y medirse simultáneamente sin dañarlo con el objetivo de simplificar la integración de los picos.^[67]

Efecto del agua

En las primeras pruebas para determinar la pureza de nuestras sales precursoras, se obtuvieron los espectros de ¹H-RMN de FAI en dos diferentes condiciones. El espectro rojo corresponde a la muestra que tenía una concentración de 10 mg/mL con DMSO-*d*₆ común y el azul a la muestra de 5 mg/mL con DMSO-*d*₆ seco. Estos primeros experimentos se muestran en la figura 24. Ambos espectros poseen una señal en 2.5 ppm que corresponde al DMSO-*d*₆, 7.8 ppm del enlace C-H, 8.84 ppm del N-H. y, por último, podemos notar que sólo el espectro de color rojo presenta un desplazamiento químico en 3.36 ppm, el cual corresponde a la presencia de agua en el disolvente deuterado. Las señales aquí mostradas no se ven disminuidas pero se nota una señal más angosta para el protón del N-H.

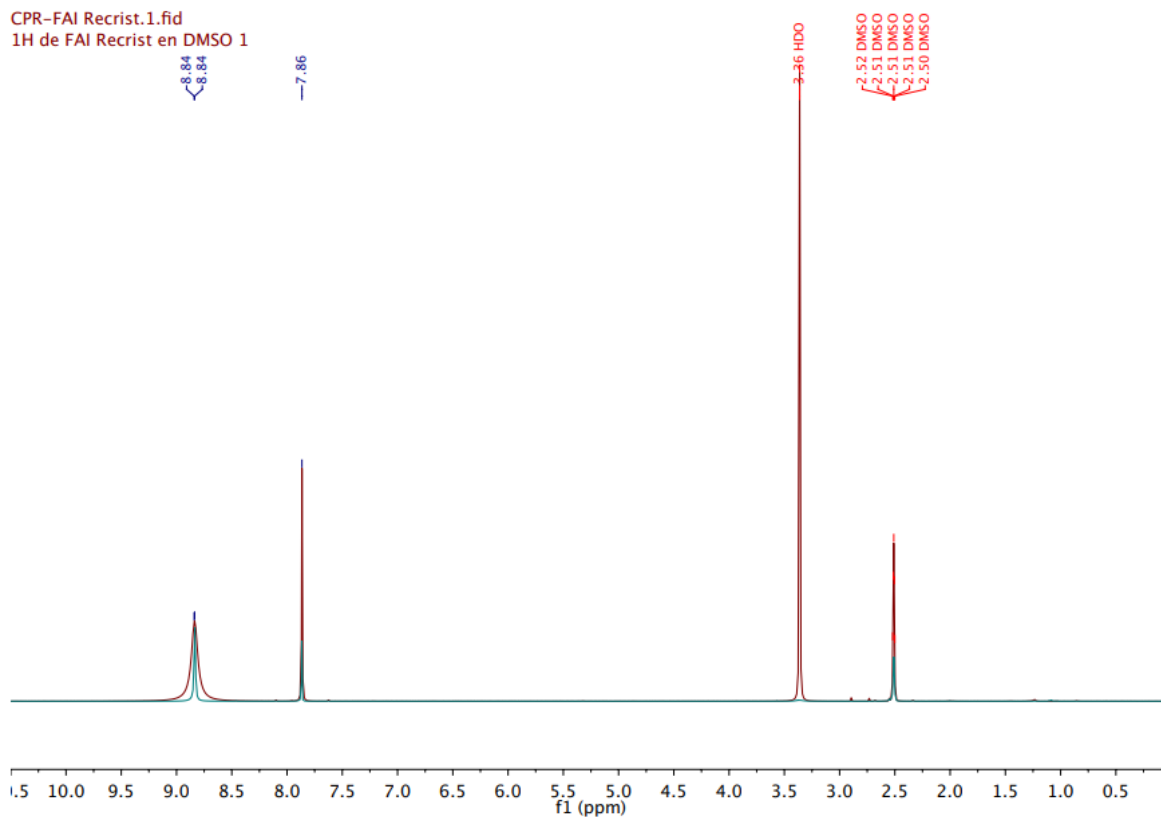


Figura 24. Espectros superpuestos de ^1H -RMN de FAI en DMSO. El espectro rojo corresponde a 10 mg/mL con DMSO- d_6 común y el azul a 5 mg/mL con DMSO- d_6 seco de FAI. La señal en 2.5 ppm corresponde al DMSO- d_6 , 7.8 ppm al enlace C-H, 8.84 ppm al N-H, y el pico en 3.36 ppm del espectro rojo corresponde a la aportación del agua en la muestra.

Por otra parte, se realizó una mezcla 50:50 de las perovskitas MAPI y FAPI disueltas en DMSO- d_6 común. En el espectro obtenido, se puede observar la presencia de una señal muy intensa en 3.49 ppm correspondiente al agua y los picos a 6.85 y 2.10 ppm del enlace C-H de FAPI y MAPI, respectivamente (figura 25).

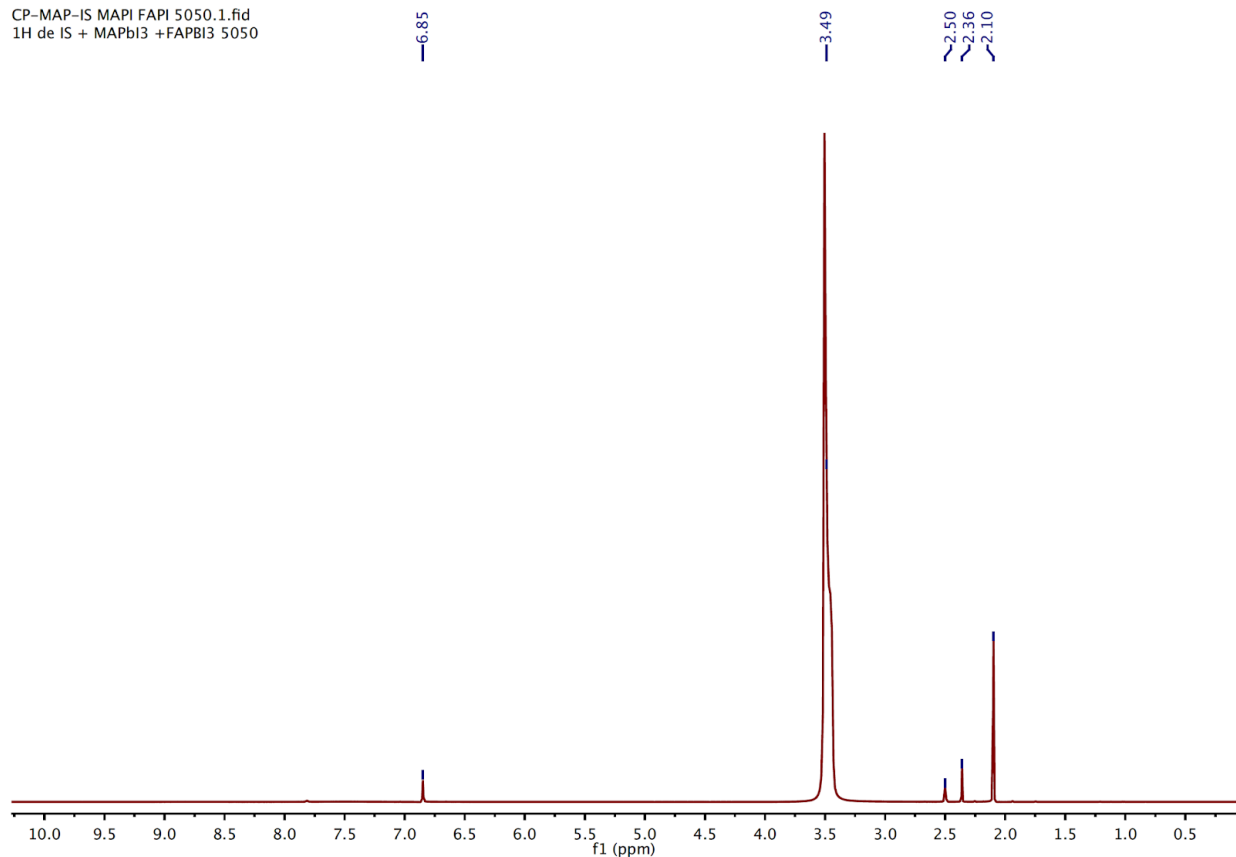


Figura 25. Espectro de ^1H -RMN de una mezcla 50:50 de perovskitas MAPI y FAPI en DMSO-d_6 común. Los picos a 6.85 y 2.10 ppm corresponden al protón unido a carbono de FAPI y MAPI, respectivamente. El pico en 3.49 ppm corresponde a la aportación del agua en la muestra.

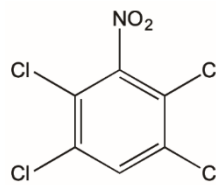
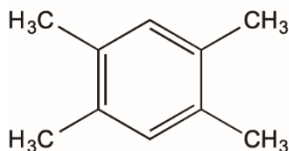
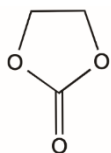
Para nuestro caso en específico, el exceso de humedad del disolvente deuterado, puede no ser adecuado para nuestro análisis, ya que para casos específicos para las señales de FAPI (C-H 6.85ppm) y MAPI (C-H 2.10 ppm), disminuyen significativamente con respecto al agua, lo que dificultaría el proceso de cuantificación. Por lo tanto, se sugiere hacer uso de un disolvente seco, lo cual favorece el uso de una menor cantidad de muestra.

Selección de estándar interno

Para hacer la cuantificación por RMN, se hace uso de un estándar interno para garantizar la máxima fiabilidad de la cuantificación. Al conocer la concentración real del estándar interno, se puede asociar al área de la señal de éste para atribuir una relación directa a

nuestra muestra problema. Este estándar puede venir en el disolvente deuterado, como es el caso del Tetrametilsilano (TMS), pero su desventaja es que es muy volátil, por lo que puede cambiar su concentración al paso del tiempo. Por esta razón, para la cuantificación fue necesaria la búsqueda de un estándar interno.

Se consideró una serie de factores para la selección adecuada del estándar interno. Entre ellas, se recomienda que el estándar sea un sólido de alto peso molecular y no higroscópico. Por otra parte, necesita presentar buena solubilidad en el disolvente empleado, no debe reaccionar con el analito, ni deteriorarse al paso del tiempo (su masa debe de ser constante durante el análisis). También, la señal de resonancia a integrar debe ser de preferencia un singulete y no debe solaparse con alguna otra señal. Con base en estos requisitos, comparamos al carbonato de etileno (EC), 1,2,4,5-Tetrametilbenceno (TMB) y 1,2,4,5-Tetracloro-3-nitrobenceno (TCNB) y se eligió al mejor candidato como se muestra en la tabla 2.



	EC	TMB	TCNB
Sólido	✓	✓	✓
No es higroscópico	✗	✓	✓
Soluble en DMSO	✓	✓	✓
No reacciona con la muestra	✓	✓	✓
No presenta señales en RMN (superpuestas)	✓	✗	✓

Tabla 2. Selección de estándar interno con base en los requisitos mostrados.

Así mismo, la mejor opción dentro de los tres candidatos de estándares internos fue el 1,2,4,5-Tetracloro-3-nitrobenzenu (TCNB), debido a que cumple con todos los requisitos mencionados anteriormente en la tabla 2. Además, la molécula por su simetría presenta solamente un singulete a 8.50 ppm el cual no interfiere con el analito. A continuación, se muestra el espectro de ^1H -RMN para el TCNB en DMSO (figura 26).

Para el 1,2,4,5-Tetrametilbenzenu (TMB), presenta desplazamientos químicos similares en algunas señales con el analito, estas quedan superpuestas en el espectro de RMN. Por otra parte, presenta dos tipos de señales, la primera corresponde a los dos protones de los carbonos sp^2 a 6.70 ppm y la segunda a los cuatro metilenos que integra para 12 protones cerca de 2.29 ppm. Por lo tanto, el TMB no es el estándar adecuado para nuestro método por su alto número de protones.

En el caso del carbonato de etileno, se descartó ya que es un sólido higroscópico, presenta cuatro protones con el mismo desplazamiento químico. Es decir, presenta un singulete que integra para cuatro protones y, por lo tanto estos dos factores podrían dificultar el análisis cuantitativo de nuestro material.

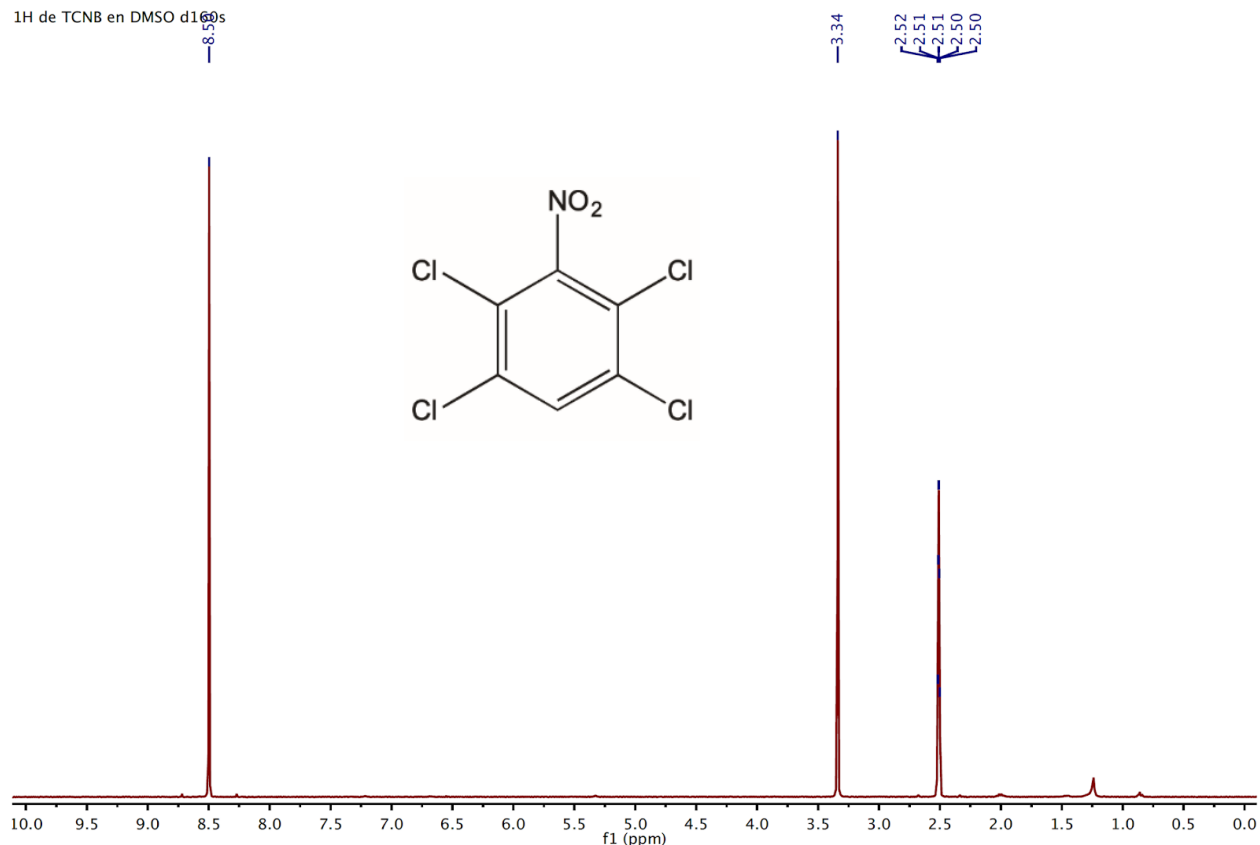


Figura 26. Espectro de ^1H -RMN de 1,2,4,5-Tetracloro-3-nitrobenzono (TCNB) en DMSO. El pico en 8.5 ppm corresponde al protón del enlace C-H del anillo. Los picos centrados alrededor de 2.50 y 3.34 ppm son DMSO residual e impurezas de agua respectivamente del disolvente de RMN deuterado

Al elegir el TCNB, se verificó que las señales del estándar interno no se traslaparan con las señales de la muestra y que la muestra, el analito y el solvente no reaccionaran. Esto se verificó comparando un ^1H -RMN de las muestras en $t = 0$ y $t = 24$ h. También fue necesario hacer diferentes combinaciones del solvente con el estándar interno para determinar la cantidad de masa más favorable para la técnica analítica (sensibilidad del análisis). Después de esto, con nuestras condiciones, balance y espectrómetro de RMN se determinó que al menos 15 mg de película de perovskita raspada era necesario para garantizar resultados reproducibles.

De esta manera se determinó que las condiciones ideales para la cuantificación de cationes en perovskitas son: 15 mg de muestra en $\text{DMSO-}d_6$ anhidro con 2-3 mg de

TCBN como estándar interno en un análisis de 16 barridos con un tiempo de relajación (d_1) de 60 segundos para permitir la relajación total de cada protón y lograr una cuantificación precisa para detectar las señales del protón no intercambiable unido al carbono (C-H) de los cationes orgánicos MA y FA en ~ 6.85 ppm y ~ 2.10 ppm, respectivamente.

Cuantificación de cationes en películas delgadas por ^1H -RMN

Una vez optimizadas las condiciones para hacer películas delgadas de perovskita con una fase pura, se procedió a la cuantificación de los cationes usando ^1H -RMN. La figura 27, muestra un diagrama del método para la cuantificación.

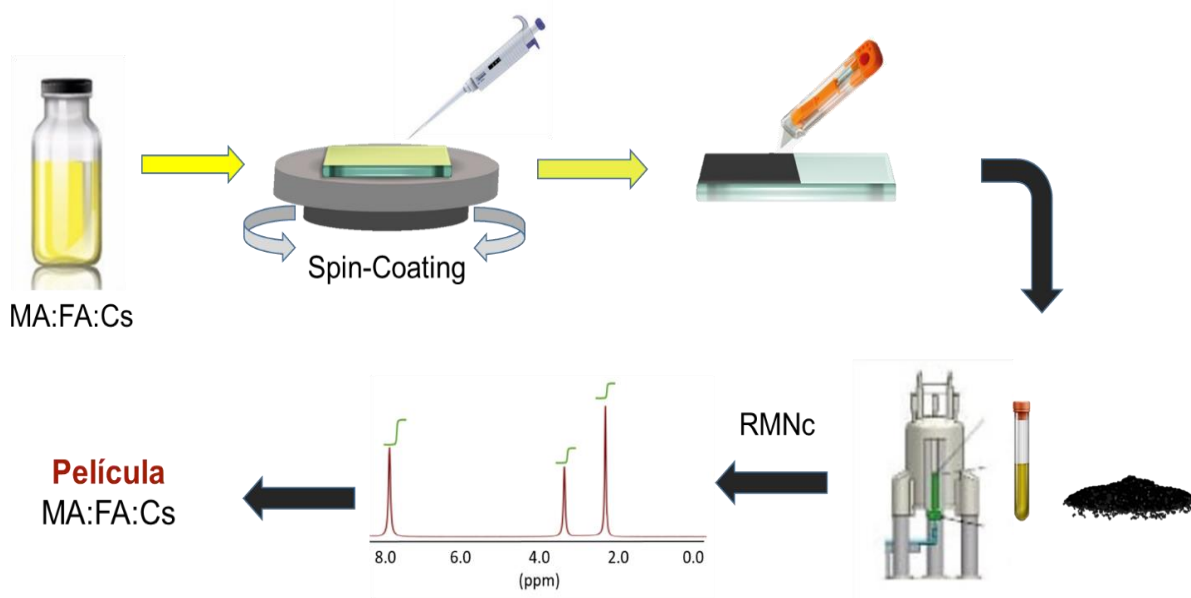


Figura 27. Representación esquemática de nuestro método para cuantificar cationes en perovskitas con cationes mixtos por ^1H -RMN.

Como se mencionó anteriormente, y de acuerdo a nuestra optimización del método de RMN, es necesario contar con alrededor de 15 mg de material para que la cuantificación sea precisa. Esta cantidad se obtuvo típicamente después de raspar ~ 15 películas de perovskita (de ~ 6 cm² cada una) asegurándonos de no raspar partes del sustrato. Luego de raspar, se pesó cuidadosamente los polvos resultantes y se disolvieron en un volumen conocido de DMSO deuterado con una cantidad conocida de estándar interno.

Finalmente, se midió un espectro ^1H -RMN, y las señales de los protones de MA y FA unidos a los enlaces de carbono se integraron y normalizaron utilizando la señal del estándar interno. Como el pico integrado de cada señal es directamente proporcional al número de protones, estos resultados nos permitieron determinar la masa absoluta de FA y MA y, por inferencia, la masa de Cs (figura 28).

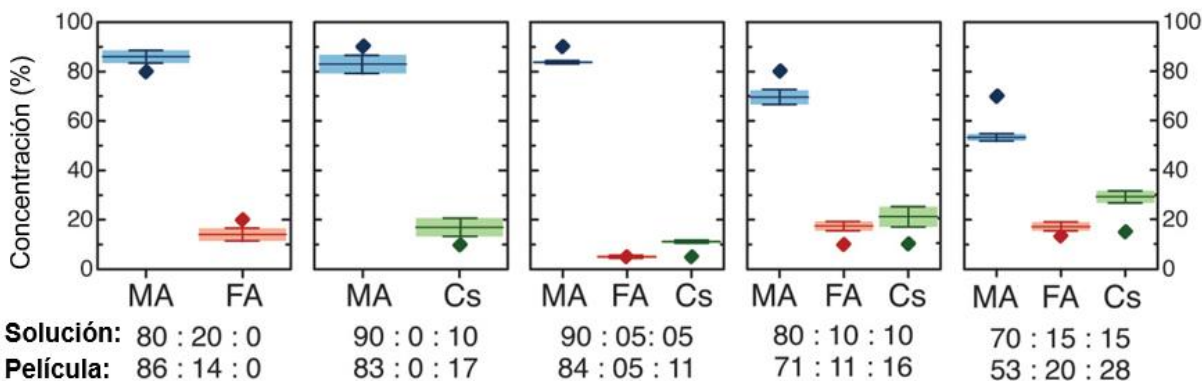


Figura 28. Concentración promedio y relaciones MA: FA: Cs de películas de perovskitas hechas de disoluciones con diferentes estequiometrías. Las casillas llenas muestran valores de concentración promedio con error, mientras que los marcadores de diamante muestran la concentración de la solución precursora (o nominal)

La composición determinada para las perovskitas MA:FA mostró congruencia con la estequiometría de la solución precursora de acuerdo con los resultados anteriores. Las películas que contenían cesio, sin embargo, mostraron discrepancias significativas entre las estequiometrías de las soluciones precursoras y de las películas obtenidas, con concentraciones de MA hasta un 24 % más pequeñas que las concentraciones de la solución y concentraciones de FA y Cs hasta 33 % y 220 % más altas, respectivamente, que sus composiciones nominales.

Se consideró hacer la cuantificación utilizando ^{133}Cs -RMN sin embargo, los metales alcalinos, como el ^{133}Cs , son cuadrupolares y, por lo tanto, cuantificarlos por solución RMN requeriría curvas de calibración, secuencias de pulso específicas y control preciso sobre las condiciones (por ejemplo, temperatura, actividad de la solución, etc.).

Es por esa razón que se utilizó ^1H -RMN como nuestra herramienta principal, porque prácticamente todos los espectrómetros y laboratorios de RMN en el mundo miden ^1H -RMN de forma rutinaria, mientras que no todos los espectrómetros de RMN pueden medir la RMN de metales alcalinos. Así mismo, este último punto es importante para que este método sea lo más accesible y rápido posible, que es uno de nuestros principales objetivos.

Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS)

Una forma de comprobar la validez de los resultados fue mediante un análisis de EDS (Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva) para determinar la relación Cs/Pb aproximada en las películas que contienen Cs. Los resultados de EDS (figura 29) son consistentes con los resultados obtenidos del protocolo propuesto de ^1H -RMN: las películas mostraron consistentemente relaciones de Cs/Pb 200 % más altas de lo esperado.

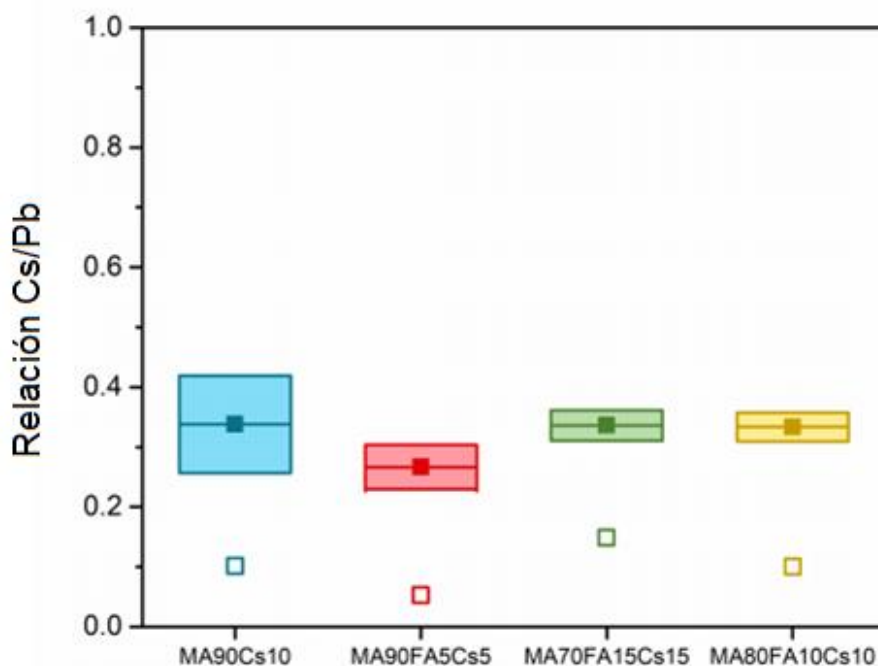


Figura 29. Relaciones de Cs/Pb determinadas por análisis de EDS para películas de perovskitas. Los marcadores cuadrados vacíos representan la relación de la solución Cs/ Pb y la estequiometría mostrada en la parte inferior de la gráfica también corresponde a la estequiometría de la solución precursor.

Limitaciones del método

Nuestra técnica hace dos suposiciones importantes, primero, asume que todo el material ponderado es de fase pura y homogéneo. Por lo tanto, no puede considerar las inhomogeneidades de las películas, ni funcionaría si hay una cantidad significativa de impurezas. En nuestro caso, se corroboró la pureza de fase de nuestras películas con Difracción de rayos X en polvo, sin embargo, no es posible descartar definitivamente las impurezas amorfas. A pesar de esto último, nuestros resultados de RMN son consistentes con la masa total y los resultados de EDS, lo que sugiere que nuestros materiales son, de hecho, de fase pura.

Nuestra segunda suposición es que las muestras son material estequiométrico (las muestras son electroneutrales) y es especialmente relevante para muestras que contienen iones Cs, ya que esto nos permite determinar la concentración de Cs. Por lo tanto, nuestro método descuida la presencia de defectos y vacantes que podrían alterar dicha estequiometría.

Finalmente, nuestra técnica se limita a las perovskitas sin metales paramagnéticos, y como tales, las perovskitas dopadas con metales de transición o fabricadas a partir de ellas, no serían candidatos adecuados para este método.

Significativamente, este método no se limita a las películas hechas por *spin-coating* de los cationes utilizados en este estudio ni está limitado a perovskitas tridimensionales (3D). Este método es aplicable a numerosos tipos de materiales y composiciones de perovskita. En particular, las perovskitas 2D, las perovskitas 2D/3D e incluso las películas pasivadas podrían estudiarse utilizando este procedimiento, ya que pueden adaptarse fácilmente para detectar prácticamente cualquier otra molécula orgánica incorporada en las películas de perovskita y complementarse, si es necesario, con otros métodos.

Capítulo 7

Conclusiones

Se desarrolló un método simple pero preciso para determinar la concentración real de las películas de perovskita de doble y triple catión. A partir de este nuevo método, se consideró que las composiciones pueden variar en comparación con la composición en disolución en películas delgadas hechas por *spin-coating*.

Los valores obtenidos son un valor promedio de la composición de las películas del método específico utilizado y no se consideraron inhomogeneidades locales, y se asume que las películas son fases puras.

La composición determinada para las perovskitas MA:FA mostró congruencia con la estequiometría de la solución precursora de acuerdo con los resultados mostrados. Sin embargo, las películas que contenían cesio mostraron discrepancias significativas entre las estequiometrías de las soluciones precursoras y las de las películas obtenidas, con concentraciones de MA hasta un 24 % más pequeña que las concentraciones de la solución y concentraciones de FA y Cs de hasta 33 y 220 % más alto, respectivamente, que sus composiciones nominales. La concentración de MA inferior a la esperada en todas las películas de catión triple se puede explicar probablemente por la menor solubilidad y volatilidad de los cationes de FA y Cs con respecto a MA.

La discrepancia entre la solución y las composiciones de la película es notable e indica que la solución precursora y las películas obtenidas de ellas no poseen necesariamente la misma estequiometría. Si bien los resultados cuantitativos obtenidos en este estudio se refieren únicamente a las condiciones particulares de preparación de la película y las composiciones de solución utilizadas en el presente documento, se trabajó en la creación de un método simple para permitir que otros determinen con precisión la estequiometría de las películas fabricadas bajo las condiciones y composiciones específicas que mejor se adapten a sus características de trabajo, lo cual es importante porque las composiciones de la película probablemente serán extremadamente sensibles a las condiciones específicas de deposición.

Conocer la verdadera composición de las películas utilizadas en las celdas solares de perovskita es de importancia fundamental y de vanguardia para comprender y mejorar estos materiales, y esperamos que este método permita estos estudios en un futuro próximo.

Capítulo 8

Referencias

- [1] Muhammad H. Rashid, *Alternative Energy in Power Electronics*, Butterworth-Heinemann Elsevier, **2014**, Oxford., pp. 91.
- [2] Idigoras Ponce De León, J., Plan de negocios para la empresa "Biogras S.A. de C.V.", Capítulo 2. Problemática ambiental del uso de combustibles fósiles. Escuela de Negocios y Economía, Universidad de las Américas Puebla. **2011**. Derechos Reservados ©
- [3] N. S. Lewis and D. G. Nocera, Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2006**, 103, 15729–15735.
- [4] J. Ondraczek, N. Komendantova and A. Patt, "WACC the dog: The effect of financing costs on the levelized cost of solar PV power," *Renewable Energy*, **2015**, 75, 888–898.
- [5] J. Peng, L. Lu and H. Yang, "Review on life cycle assessment of energy payback and greenhouse gas emission of solar photovoltaic systems," *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2013**, 19, 255–274.
- [6] W. Shockley and H. J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.*, **1961**, 32, 510–519.
- [7] N. G. Dhere, Toward GW/year of CIGS production within the next decade *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2007**, 91, 1376–1382.
- [8] Meng, L., You, J., Guo, T.-F., & Yang, Y. Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells. *Accounts of Chemical Research*, **2015**, 49, 155–165.
- [9] Tabla de eficiencias de celdas solares del Centro Nacional de Energía Renovable (NREL por sus siglas en inglés) <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20181214.pdf> (consultado febrero 24, 2019)

- [10] Brittman, S., Adhyaksa, G. W. P. & Garnett, E. C. The expanding world of hybrid perovskites: materials properties and emerging applications. *MRS Commun*, **2015**, 5, 7–26.
- [11] Green, M. A., Ho-Baillie, A. & Snaith, H. J. The emergence of perovskite solar cells. *Nat. Photonics*, **2014**, 8, 506–514.
- [12] Miyasaka, T. Perovskite photovoltaics: rare functions of organo lead halide in solar cells and optoelectronic devices. *Chem. Lett*, **2015**, 44, 720–729.
- [13] Yang, W. S. et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, **2015**, 348, 1234–1237.
- [14] Brenner, T. M.; Egger, D. A.; Kronik, L.; Hodes, G.; Cahen, D. Hybrid Organic—Inorganic Perovskites: Low-Cost Semiconductors with Intriguing Charge-Transport Properties. *Nat Rev Mater*, **2016**, 1 (1), 1443–17.
- [15] Weber, D. Z. Naturforsch. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$ ($x = 0-3$), un sistema Sn (II) con estructura de perovskita cúbica. **1978**, 33b, 862–865.
- [16] Mitzi, D. B., Wang, S., Feild, C. A., Chess, C. A. & Guloy, A. M. Conducting layered organic-inorganic halides containing <110>-oriented perovskite sheets. *Science*, **1995**, 267, 1473–1476.
- [17] Mitzi, D. B. Synthesis, structure, and properties of organic–inorganic perovskites and related materials. *Prog. Inorg. Chem*, **1999**, 48, 1–121.
- [18] Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. & Snaith, H. J. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, **2012**, 338, 643–647.
- [19] Shah, A. Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells. *Science*, **1999**, 285, 692–698.
- [20] Moure, C., & Peña, O. Recent advances in perovskites: Processing and properties. *Progress in Solid State Chemistry*, **2015**, 43(4), 123–148.

- [21] Bhalla, A. S., Guo, R., & Roy, R. The perovskite structure a review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*, **2000**, 4(1), 3–26.
- [22] Li, W., Wang, Z., Deschler, F., Gao, S., Friend, R. H., & Cheetham, A. K. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites. *Nature Reviews Materials*, **2017**, 2(3).
- [23] Dang, Y., Ju, D., Wang, L., & Tao, X. Recent progress in the synthesis of hybrid halide perovskite single crystals. *CrystEngComm*, **2016**, 18(24), 4476–4484.
- [24] Frost, J. M., Butler, K. T., Brivio, F., Hendon, C. H., van Schilfgaarde, M., & Walsh, A. Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*, **2014**, 14(5), 2584–2590.
- [25] Stoumpos, C. C., & Kanatzidis, M. G. The Renaissance of Halide Perovskites and Their Evolution as Emerging Semiconductors. *Accounts of Chemical Research*, **2015**, 48(10), 2791–2802.
- [26] Li, Z., Yang, M., Park, J.-S., Wei, S.-H., Berry, J. J., & Zhu, K. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chemistry of Materials*, **2015**, 28(1), 284–292.
- [27] D. B. Mitzi, *Progress in Inorganic Chemistry*, (Ed: K. D. Karlin) John Wiley & Sons, Inc. , Hoboken, *NJ*, **2007**, pp. 1 – 121 .
- [28] Leijtens, T., Eperon, G. E., Noel, N. K., Habisreutinger, S. N., Petrozza, A., & Snaith, H. J. Stability of Metal Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, **2015**, 5(20), 1500963.
- [29] Saidaminov, M. I., Mohammed, O. F., & Bakr, O. M. Low-Dimensional-Networked Metal Halide Perovskites: The Next Big Thing. *ACS Energy Letters*, **2017**, 2(4), 889–896.
- [30] Mitzi, D. B., Chondroudis, K., & Kagan, C. R. Organic-inorganic electronics. *IBM Journal of Research and Development*, **2001**, 45(1), 29–45.

- [31] Walsh, A. Principles of Chemical Bonding and Band Gap Engineering in Hybrid Organic–Inorganic Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2015**, 119(11), 5755–5760.
- [32] Eperon, G. E., Stranks, S. D., Menelaou, C., Johnston, M. B., Herz, L. M., & Snaith, H. J. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy & Environmental Science*, **2014**, 7(3), 982.
- [33] Lin, Q., Armin, A., Burn, P. L., & Meredith, P. Organohalide Perovskites for Solar Energy Conversion. *Accounts of Chemical Research*, **2016**, 49(3), 545–553.
- [34] Sutherland, B. R., & Sargent, E. H. Perovskite photonic sources. *Nature Photonics*, **2016**, 10(5), 295–302.
- [35] Liping Yu and Alex Zunger. Identification of Potential Photovoltaic Absorbers Based on First-Principles Spectroscopic Screening of Materials. *Phys. Rev. Lett*, **2012**, 108, 068701.
- [36] Møller, C. K. Crystal Structure and Photoconductivity of Cesium Plumbo halides. *Nature*, **1958**, 182, 1436–1436.
- [37] o algo así] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131(17), 6050–6051.
- [38] UW Clean Energy Institute. Publicado el 1 oct. 2015. <https://www.cei.washington.edu/education/science-of-solar/perovskite-solar-cell/>
- [39] Kim, H. S. et al. Lead iodide perovskite sensitized all solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Sci. Rep*, **2012**, 2, 591.
- [40] Liu, M., Johnston, M.B. & Snaith, H.J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* 501, **2013**, 395–398.
- [41] Kuppuswamy Kalyanasundaram, Shaik. M. Zakeeruddin, Michaël Grätzel, Recent Advances in Hybrid Halide Perovskites-based Solar Cells. *Material Matters*, **2016**, 11.1,3.

- [42] Bryan A. Rosales, Michael P. Hanrahan, Brett W. Boote, Aaron J Rossini, Emily A Smith, Javier Vela. Lead halide perovskites: Challenges and opportunities in advanced synthesis and spectroscopy, *ACS Energy Lett.*, **2017**, 2 (4), pp 906–914
- [43] Kubicki, D. J., Prochowicz, D., Hofstetter, A., Péchy, P., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., & Emsley, L. Cation Dynamics in Mixed-Cation (MA)_x(FA)_{1-x}PbI₃ Hybrid Perovskites from Solid-State NMR. *Journal of the American Chemical Society*, **2017**, 139(29),10055–10061.
- [44] Philippe, B.; Saliba, M.; Correa-Baena, J.-P.; Cappel, U. B.; Turren-Cruz, S.H.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A.; Rensmo, H. Chemical Distribution of Multiple Cation (Rb⁺, Cs⁺, MA⁺ and FA⁺) Perovskite Materials by Photoelectron Spectroscopy. *Chem. Mater*, **2017**, 29 (8), 3589–3596.
- [45] Swarnkar, A., Marshall, A. R., Sanehira, E. M., Chernomordik, B. D., Moore, D. T., Christians, J. A., Luther, J. M. Quantum dot-induced phase stabilization of -CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics. *Science*, **2016**, 354(6308), 92–95.
- [46] Saliba, M.; Matsui, T.; Seo, J.-Y.; Domanski, K.; Correa-Baena, J.-P.; Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Tress, W.; Abate, A.; Hagfeldt, A. et al. Cesium Containing Triple Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency. *Energy & Environmental Science*, **2016**, 9, 1989–1997.
- [47] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas and M. G. Kanatzidis, Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorg Chem*, **2013**, 52, 9019-9038.
- [48] B. Conings, J. Drijkoningen, N. Gauquelin, A. Babayigit, J. D'Haen, L. D'Olieslaeger, A. Ethirajan, J. Verbeeck, J. Manca, E. Mosconi, F. De Angelis and H. G. Boyen, Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. *Adv Energy Mater*, **2015**, 5.
- [49] R. K. Misra, S. Aharon, B. Li, D. Mogilyansky, I. VisolyFisher, L. Etgar and E. A. Katz, Temperature- and Component-Dependent Degradation of Perovskite Photovoltaic Materials under Concentrated Sunlight. *J Phys Chem Lett*, **2015**, 6, 326-330.

- [50] McMeekin, D. P., Sadoughi, G., Rehman, W., Eperon, G. E., Saliba, M., Horantner, M. T., Snaith, H. J. A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells. *Science*, **2016**, 351(6269), 151–155.
- [51] J. W. Lee, D. J. Seol, A. N. Cho and N. G. Park, High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$. *Adv Mater*, **2014**, 26, 4991-4998.
- [52] M. Kulbak, D. Cahen and G. Hodes, How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr_3 Cells. *J Phys Chem Lett*, **2015**, 6, 2452-2456.
- [53] Yi, C., Luo, J., Meloni, S., Boziki, A., Ashari-Astani, N., Grätzel, C, Grätzel, M. Entropic stabilization of mixed A-cation ABX_3 metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, **2016**, 9(2), 656–662.
- [54] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. I. Seok, Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature*, **2015**, 517, 476-480.
- [55] Zhang, W., Saliba, M., Moore, D. T., Pathak, S. K., Hörantner, M. T., Stergiopoulos, T., Snaith, H. J., et. al, Ultrasoft organic–inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells. *Nature Communications*, **2015** 6(1). doi:10.1038/ncomms7142
- [56] Lee, J.-W., Kim, D.-H., Kim, H.-S., Seo, S.-W., Cho, S. M., & Park, N.-G. Formamidinium and Cesium Hybridization for Photo- and Moisture-Stable Perovskite Solar Cell. *Advanced Energy Materials*, **2015**, 5(20), 1501310.
- [57] Gary Hodes, Perovskite-Based Solar Cells, *Science*, **2013**, 317; 342.
- [58] Xiao, M., Huang, F., Huang, W., Dkhissi, Y., Zhu, Y., Etheridge, J., Spiccia, L. A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, 53, 9898–9903.
- [59] Sahu, N., Parija, B., & Panigrahi, S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process. *Indian Journal of Physics*, **2009**, 83, 493–502.

- [60] A. G. Emslie, F. T. Bonner, and L. G. Peck, Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. *J. Appl. Phys.*, **1958**, 29, 858-862.
- [61] Albella, J.M. Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, Propiedades y Aplicaciones. *Madrid, España: CSIC*, **2003**.
- [62] Luo, S., & Daoud, W. A. Recent progress in organic–inorganic halide perovskite solar cells: mechanisms and material design. *Journal of Materials Chemistry A*, **2015**, 3(17), 8992–9010.
- [63] Harald Günther. NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry. *Wiley-VCH*, **2013**, edición 3, 1.
- [64] Silverstein, M. R., Webster, X. F. & Kiemle, J. D. Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley & Sons, INC. 7th edition, USA, **2005**, 127-175.
- [65] Field, L. D., Sternhell, S., Kalman, J. R. Organic structures from spectra. John Wiley & Sons, LTD. 4Th edition. USA, **2008**, 33-55.
- [66] Mahajan, S., & Singh, I. P. Determining and reporting purity of organic molecules: why qNMR. *Magnetic Resonance in Chemistry*, **2012**, n/a–n/a.
- [67] Wells, R. J., Hook, J. M., Al-Deen, T. S., & Hibbert, D. B. Quantitative Nuclear Magnetic Resonance (QNMR) Spectroscopy for Assessing the Purity of Technical Grade Agrochemicals: 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) and Sodium 2,2-Dichloropropionate (Dalapon Sodium). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2002**, 50, 3366–3374.
- [68] Roiland, C.; Trippé-Allard, G.; Jemli, K.; Alonso, B.; Ameline, J.; Gautier, R.; Bataille, T.; Le Pollès, L.; Deleporte, E.; Even, J.; et al. Multinuclear NMR as a Tool for Studying Local Order and Dynamics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I) Hybrid Perovskites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 27133–27142.
- [69] Rizzo, V.; Pincioli, V. Quantitative NMR in Synthetic and Combinatorial Chemistry. *J. Pharm. and Bio. Anal.* **2005**, 38 (5), 851–857.
- [70] Bruker BioSpin Corporation. NMR SPECTROSCOPY FOR LIQUIDS. Recuperado de <https://www.theresonance.com/nmr-spectroscopy-for-liquids/>

- [71] Van Gompel, W. T. M.; Herckens, R.; Reekmans, G.; Ruttens, B.; D'Haen, J.; Adriaensens, P.; Lutsen, L.; Vanderzande, D. Degradation of the Formamidinium Cation and the Quantification of the Formamidinium–Methylammonium Ratio in Lead Iodide Hybrid Perovskites by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (8), 4117–4124.
- [72] Weber, O. J.; Charles, B.; Weller, M. T. Phase Behaviour and Composition in the Formamidinium-Methylammonium Hybrid Lead Iodide Perovskite Solid Solution. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 15375–15382.
- [73] Ghosh, D., Smith, A. R., Walker, A. B., & Islam, M. S. Mixed A-Cation Perovskites for Solar Cells: Atomic-Scale Insights Into Structural Distortion, Hydrogen Bonding, and Electronic Properties. *Chemistry of Materials*, **2018**, *30*(15), 5194–5204.
- [74] Ono, L. K., Juarez-Perez, E. J., & Qi, Y. Progress on Perovskite Materials and Solar Cells with Mixed Cations and Halide Anions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2017**, *9*(36), 30197–30246.
- [75] Mahajan, S., & Singh, I. P. Determining and reporting purity of organic molecules: why qNMR. *Magnetic Resonance in Chemistry*, **2012**, n/a–n/a.
- [76] Pretsch, Clerc, Seibl, Simon. “Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos”. Springer-Verlag Ibérica. Barcelona. **1998**.
- [77] Dyer. “Applications of absorption spectroscopy of organic compounds”. Prentice-Hall, Inc, Londres. **1965**.
- [78] Silverstein, Bassler, Morill. “Spectrometric identification of organic compounds”
- [79] Wade “Organic Chemistry”. Pearson Prentice Hall. **2006**.
- [80] Martínez-Magadán, J. M., Cuán, A., & Castro, M. An embedded QM/MM study for different SiO₂/Al₂O₃ ratios of the HZSM-5 zeolite and for their interaction with n-heptane. *International Journal of Quantum Chemistry*, **2002**, *88*(6), 750–766.

[81] Shahriar, S., Sana, C., Galindo, J., Kava, D., Hodges, D., Castro, E., Echegoyen, L. Characterization and analysis of structural and optical properties of perovskite thin films. *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*. **2015**.

[82] Jodlowski, A. D., Yépez, A., Luque, R., Camacho, L., & de Miguel, G. Benign-by-Design Solventless Mechanochemical Synthesis of Three-, Two-, and One-Dimensional Hybrid Perovskites. *Angewandte Chemie International Edition*, **2016**, 55(48), 14972–14977.

[83] Zhang, T., Dar, M. I., Li, G., Xu, F., Guo, N., Grätzel, M., & Zhao, Y. Bication lead iodide 2D perovskite component to stabilize inorganic α -CsPbI₃ perovskite phase for high-efficiency solar cells. *Science Advances*, **2017**, 3(9), e1700841.