



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA EN DOCTORADO EN INGENIERÍA
POSGRADO EN INGENIERÍA

Estudios Estructurales y Morfológicos de Recubrimientos Semiconductores en celdas solares de perovskita híbrida.

TESIS:
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA ENERGÍA

PRESENTA:
M.C. I. MARIO ALEJANDRO MILLÁN FRANCO

Tutora:
Dra. Hailin Zhao Hu
Instituto de energías renovables (IER), UNAM

Temixco, Morelos

Agosto 2023



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.

DEDICATORIA

A mis padres, Enrique y Stella, a mi hermano Carlos, los cuales me apoyaron incondicionalmente en mi progreso académico al igual que en este viaje, ellos fueron mi principal motivación para cumplir con esta meta de mi vida, a novia Miriam G, amigos y profesores por su compañía y enseñanzas

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Hailin Zhao Hu por su gran dedicación, apoyo académico y personal en la dirección de este trabajo, permitiéndome hacer parte de su laboratorio y equipo de trabajo, al igual que apoyarme en cada idea de investigación que se desarrolló.

Al Dr. Jesús Muñiz Soria por ayudarme en el análisis teórico y permitirme hacer parte de su equipo de trabajo teórico (Jojhar Pascoe, Cornelio Delesma y Chistian Celaya).

A la Dra. Mérida Sotelo Lerma, por la colaboración en las medidas de Microscopia electrónica de transmisión, y a su estudiante Guillermo Suarez por su diligencia y ayuda en la medición.

A mi comité tutor: Dra. Hailin Zhao Hu, Dr. Jesús Muñiz Soria, Dr. Ariosto Medina Flores, Dr. Asiel Corpus Mendoza y la Dra. Mérida Sotelo Lerma), el cual colaboro al desarrollo del trabajo con comentarios, medidas y ayuda con la comprensión de algunos fenómenos observados durante el trabajo.

Al Dr. Oscar Andrés Jaramillo, Por colaborarme en las medidas de fotovoltaje superficial y sonda Kelvin, al igual que permitirme colaborar con su equipo de trabajo.

Al Maestro. Gildardo Casarrubias Segura, por enseñarme y ayudarme con las medidas de Microscopia de Fuerza Atómica, al igual que facilitarme diferentes equipos para el desarrollo de diferentes trabajos.

A la Maestra María Luisa Ramon García, por colaborarme con diferentes medidas de difracción de rayos X, al igual que tener paciencia con las diferentes características de medición solicitadas.

A la Dra. Patricia Altuzar por colaborarme con diferentes medidas de difracción de rayos X.

Al Ingeniero Rogelio Morán Elvira, por ayudarme con las medidas de Microscopia de Electrónica de barrido, al igual que ayudarme con diferentes problemas experimentales afrontados durante el doctorado.

Al Maestro José Campos Álvarez, por enseñarme y ayudarme con las medidas de Microscopia de Electrónica de Barrido, al igual que facilitarme diferentes equipos para el desarrollo de diferentes trabajos.

Al Dr. Orlando Hernández, del laboratorio de microscopia de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia, por la asesoría técnica y experimental para el análisis y colección de imágenes de microscopia electrónica de barrido.

A los compañeros de laboratorio a cargo de la Dra. Hailin por ayudarme en el transcurso del trabajo con la enseñanza en los procesos de síntesis, análisis y permitirme ser parte de su grupo.

A el país Estados Unidos Mexicanos, permitirme realizar mis estudios y vivir en el país durante mi estadía.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Posgrado en ingeniería por permitirme realizar mis estudios de Doctorado.

Instituto de Energías Renovables (IER) de la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme realizar la investigación en sus instalaciones.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por darme la beca de manutención recibida para la realización y culminación del presente trabajo de tesis doctoral.

AL ministerio de Ciencia y Tecnología de Colombia por brindarme su apoyo en la convocatoria 860 de doctorados en el exterior, lo que permitió desarrollar a cabalidad este proyecto.

Al proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT IN104422 que financió los consumos de materiales y mantenimientos de equipos científicos necesarios para la realización de los trabajos experimentales de esta tesis.

Resumen.

El entendimiento de las propiedades estructurales físicas y químicas de los materiales que componen una celda solar de perovskita, permite dar respuesta y explicar algunos fenómenos que se presenten en estos dispositivos. Este proyecto de investigación está centrado en el estudio de propiedades estructurales y morfológicas de la perovskita híbrida ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), al igual que la interacción con la capa transportadora de electrones (dióxido de titanio, TiO_2).

Usualmente, la perovskita que se utiliza en las celdas solares presenta una estructura cristalina tetragonal. Sin embargo, su obtención por diferentes métodos y adición de cloro cambia las características estructurales, dado que introduce o elimina imperfecciones en la red cristalina. Por otro lado, los procesos de depósito de la perovskita pueden generar diferencias en la morfología y la interacción con las capas adyacentes.

Los tratamientos térmicos en la película del TiO_2 pueden aumentar la rugosidad en su superficie, promoviendo un contacto directo entre vidrio conductor (óxido de estaño dopado con flúor, FTO) y la perovskita, generando un impacto negativo en los parámetros fotovoltaicos de la celda solar. De igual manera, se estudió el cambio en las características estructurales y morfológicas de las capas de FTO y el TiO_2 .

Por lo tanto, fue de vital importancia interpretar y comprender el acople de las diferentes capas que componen la celda solar desde el punto de vista morfológico y estructural. La estructura se estudió con el fin de entender la interacción que tendrían los átomos en la interfaz debido a que se encontraron muchos defectos estructurales en esta, como son: dislocaciones, vacancias y huecos. Finalmente, debido a que las interfaces en la celda solar son poco estudiadas y presentan diversos defectos fue necesario realizar modelos atómicos las interfaces y correlación estos modelos con los defectos encontrados mediante difracción de rayos x y las imágenes de microscopía de transmisión.

Abstract.

Understanding the physical and chemical properties of the materials that compounds a perovskite solar cell, allows to answer and explain some of the phenomena within these devices. This research project is focused on the study of the structural and morphological properties of the hybrid perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), as well as the interaction with the electron transport layer (titanium dioxide, TiO_2).

Usually, the perovskite used in solar cells has a tetragonal crystalline structure. However, its synthesis by different methods and chlorine incorporation changes the structural characteristics, owing to the addition or reduction of imperfections in the crystalline lattice. On the other hand, the deposition processes of the perovskite can generate differences in morphology and interaction with the adjacent layers.

Heat treatments on the TiO_2 film can increase the roughness of its surface, promoting direct contact between conductive glass (fluorine-doped tin oxide, FTO) and perovskite, generating a negative impact on the photovoltaic parameters of the solar cell. Similarly, the change in the structural and morphological characteristics of the FTO and TiO_2 layers was studied.

Therefore, it is important to interpret and understand the coupling of the different layers that composes the solar cell from the morphological and structural perspective. The structure was studied to understand the interaction that the atoms would have at the interface, since many structural defects were found, such as dislocations, vacancies, and holes. Finally, since the interfaces in the solar cell are poorly studied and present various defects, it was necessary to implement atomic models at the interfaces. These models were with the defects found by X-ray diffraction and transmission microscopy images.

Tabla de contenido

Resumen.....	6
Abstract.....	7
Figuras.....	13
Tablas.....	19
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN.....	20
1.1. Sistemas de aprovechamiento de energía.....	20
1.2. Celdas solares.....	21
1.3. Incorporación de la perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) en las celdas solares.....	21
1.4. Hipótesis.....	23
1.5. Objetivo general.....	23
1.5.1. Objetivos específicos.....	23
Capítulo 2 MARCO TEÓRICO	24
2.1. Efecto fotovoltaico.....	24
2.2. Parámetros eléctricos de la celda solar.....	24
2.2.1. Densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}).....	25
2.2.2. Voltaje a circuito abierto (V_{oc}).....	25
2.2.3. Factor de forma (FF).....	26
2.2.4. Eficiencia de conversión (PCE).....	26
2.3. Tecnologías y tipos de celdas solares.....	26
2.3.1. Celdas solares de silicio cristalino.....	26
2.3.2. Celdas solares de películas delgadas.....	27
2.3.3. Celdas solares de multiunión.....	28
2.3.4. Celdas solares de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).....	29
2.3.4.1. Características de la estructura cristalina de la perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	29

2.3.4.2. Efectos causados por algunos materiales dopantes en la perovskita.....	31
2.4. Capa transportadora de electrones (TiO ₂).	32
Capítulo 3 METODOLOGÍA	35
3.1. Métodos de síntesis de perovskita.....	35
3.1.1. Obtención de la perovskita en bulto.....	35
3.1.2. Depósito de la perovskita híbrida por el método de un paso (1P).	36
3.1.3. Depósito de la perovskita híbrida por el método de un paso con anti solvente (1P).....	36
3.1.4. Depósito de la perovskita híbrida por el método de dos pasos (2P).	37
3.1.5. Depósito de la perovskita híbrida por el método multi paso o secuencial (MP)	38
3.2. Metodología de síntesis y depósito del TiO ₂	38
3.2.1. Fabricación de la solución de Tio ₂ compacto (c-TiO ₂).	38
3.2.2. Fabricación de la solución de TiO ₂ mesoporoso se prepara de la siguiente forma. .	38
3.3. Metodología de síntesis y depósito del material transportador de huecos (Spiro-OMeTAD).....	39
3.4. Fabricación del contacto de oro.....	40
3.5. Proceso de modelado de interfaces y estructuras cristalinas.....	40
3.6. Proceso preparación y lavado de sustratos.	41
Capítulo 4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	42
4.1. Caracterización estructural mediante Difracción de Rayos-X (DRX).....	42
4.2. Caracterización estructural mediante Microscopia electrónica de transmisión	45
4.2.1. Campo claro.	46
4.2.2. Campo oscuro.....	46
4.2.3. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.....	46
4.3. Caracterización morfológica realizada mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). 47	
4.4. Caracterización química mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva.	48

4.5. Metodología y Caracterización morfológica y topográfica realizada mediante Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).....	49
4.6. Caracterización de los modos normales de vibración mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	54
4.7. Caracterización óptica mediante Espectroscopia Ultravioleta Visible.....	55
4.7.1. Ecuación de Tauc.....	57
4.7.2. Método de Kubelka-Munk.	57
4.8. Fotoluminiscencia.	58
4.9. Metodología para obtener la longitud de portadores minoritarios (L_n).....	59
4.9.1. Fotovoltaje superficial.....	60
4.9.2. Eficiencia cuántica externa y su correlación con la corriente de cortocircuito.	62
4.10. Detalles experimentales de las técnicas de caracterización utilizadas.	63
Capítulo 5 RESULTADOS.	65
5.1. Propiedades estructurales y electrónicas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en películas delgadas y en bulto.	65
5.1.1. Propiedades estructurales de la perovskita sintetizada en bulto y en película delgada.	65
5.1.2. Propiedades morfológicas de los recubrimientos y material en bulto de la perovskita.....	69
5.1.3. Análisis vibracional de las perovskitas realizado mediante FT-IR	70
5.1.4. Análisis de estructura electrónica de las perovskitas.	73
5.2. Efecto causado por la variación del contenido de cloro en las propiedades estructurales, morfológicas y fotovoltaicas en las celdas solares de perovskita de un paso (1P).....	77
5.2.1. Características ópticas de la perovskita de 1P dopada con cloro.	77
5.2.2. Análisis morfológico de los recubrimientos de perovskita.	78
5.2.3. Análisis estructural y de fotoluminiscencia de las perovskitas dopadas con cloro... ..	79

5.2.4.	Análisis de los dispositivos fotovoltaicos fabricados con las variaciones en el contenido de cloro.	83
5.3.	Metodología de sustituciones del Cloro en la Perovskita híbrida sintetizada por el método de dos pasos (2P).....	87
5.3.1.	Metodología de obtención del contenido de cloro mediante EDS.....	87
5.3.2.	Determinación del contenido de cloro de los precursores de la perovskita.	88
5.3.3.	Perdida de cloro en los recubrimientos de perovskita sintetizada por el método de dos pasos (2P).	90
5.3.4.	Análisis morfológico de los recubrimientos de perovskita y de PbI_2 aplicando diferentes métodos de síntesis.	92
5.3.5.	Comportamiento de las celdas solares de perovskita con exceso cloro.....	94
5.4.	Análisis morfológico y estructural de los recubrimientos de TiO_2 con diferentes temperaturas de tratamiento y su impacto en el comportamiento fotovoltaicos de celdas solares planares de perovskita híbrida.	97
5.4.1.	Estudio del Tratamiento térmico aplicado a los recubrimientos vidrio/FTO/ TiO_2 / y vidrio/ TiO_2	97
5.4.2.	Análisis estructural y óptico de los recubrimientos de TiO_2 y FTO.	98
5.4.3.	Características morfológicas de los recubrimientos de TiO_2 y FTO.....	103
5.4.4.	Comportamiento fotovoltaico de las celdas solares de perovskita planares fabricadas a partir del c- TiO_2 tratado térmicamente a diferentes temperaturas.....	113
5.5.	Análisis estructural y modelos interfaciales de la unión n-i en celdas solares de perovskita.....	117
5.5.1.	Características estructurales de las interfaces Perovskita/ TiO_2 y TiO_2 /FTO.	117
5.5.2.	Correlación entre las imágenes MET y los modelos estructurales de la interfaz perovskita/ TiO_2	121
5.5.3.	Análisis de perfil de intensidades de imágenes MET simuladas para la perovskita con y sin cloro.	125
Capítulo 6	CONCLUSIONES y TRABAJOS FUTUROS	128

6.1. CONCLUSIONES:	128
6.2 TRABAJOS FUTUROS:.....	131
Capítulo 7 ANEXOS.....	132
Capítulo 8 REFERENCIAS.....	135

Figuras.

Figura 2. 1 Curva característica J Vs V, con los respectivos parámetros fotovoltaicos (J_{sc} , V_{oc} , P_{max} , J_{max} , V_{max}).....	25
Figura 2. 2 Estructura de una celda solar de perovskita híbrida.	29
Figura 2. 3 Estructura cristalina de una perovskita híbrida.....	30
Figura 3. 1 Esquema del procedimiento de síntesis de la perovskita híbrida, a) Proceso de depósito por un pasos, síntesis de la perovskita en forma de bloque [53],[54].	36
Figura 3. 2 Método de depósito por dos pasos (2P) [55].....	37
Figura 3. 3 Método de depósito por multi paso o secuencial (MP) [56].....	38
Figura 4. 1 Esquemas de la difracción de rayos x (DRX). Características experimentales y derivación de la ley de Bragg $n\lambda=2d\sin\theta$	43
Figura 4.2 Modos de observación en el microscopio electrónico de transmisión. (a) Campo claro, (b) Campo oscuro, (c) Microscopia de alta resolución.	47
Figura 4. 3 características del microscopio electrónico de barrido.	48
Figura 4. 4 Representación del volumen analizado creado por la interacción entre un haz de electrones y la muestra.[72].	49
Figura 4. 5 (a) Esquema de la detección del haz para un MFA. (b) Curva de fuerza interatómica en función de la distancia,	50
Figura 4. 6 Microscopia de fuerza atómica- Veeco Dimension Icon, utilizado en este trabajo para las mediciones morfológicas de las muestras.	51
Figura 4.7 Sistema de coordenadas utilizado para el cálculo.....	52
Figura 4. 8 Diagrama de una superficie rugosa.....	53
Figura 4. 9 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). (a) Espectrómetro utilizado en este trabajo y (b) Esquema de un equipo (imágenes tomadas del manual del equipo).	55
Figura 4. 10 Algunos tipos de interacción de la luz con la materia.	56
Figura 4. 11 Espectrofotómetro UV-Vis (imagen tomada del manual del equipo).	57
Figura 4. 12 Arreglo esquemático del equipo de fotoluminiscencia.....	58
Figura 4. 13 Transiciones radiativas observadas mediante fotoluminiscencia. (a) Banda a banda, (b) electrón-hueco, (c) Hueco libre con donante neutro, (d) electrón donante neutro y (e) donador-aceptor.	59
Figura 4. 14 Esquema de la medición de voltaje superficial [85].	61

Figura 4. 15 Esquema de la medición de fotovoltaje superficial: manteniendo como constante (a) la densidad de flujo de fotones o (b) el fotovoltaje superficial [85].	62
Figura 5.1 Difractogramas de los diferentes compuestos de perovskita sintetizados. (a) Compuestos en bulto, (b) Película delgada de perovskita y (c) Simulación del patrón XRD de un compuesto de perovskita sin torsión. Nota, la intensidad (eje-Y) está relacionada con el tamaño de cristal.	66
Figura 5.2 Modelos estructurales: (a) Perovskita con un ángulo de torsión de 13.5° (T), y (b) Perovskita no torsionada (NT). Modelos optimizados de (c) perovskita T y (d) perovskita NT.	68
Figura 5.3 Imagen superficial SEM tomadas a 5Kx de perovskita/FTO (región blanca) (a) Perovskita en bulto T, (b) película delgada de perovskita NT. Inset de las imágenes tomada a 20Kx.	69
Figura 5.4 Espectros infrarrojos de las perovskitas, línea color azul es el espectro experimental de las perovskitas T y Modelo estructural del volumen donde se mueve el catión orgánico, línea color rojo es el espectro experimental de la perovskita no torsionada NT, junto con su modelo del volumen donde se mueve el catión orgánico.	70
Figura 5. 5 Obtención de la energía del band gap. (a) Curva hecha con el método de Kubelka-Munk para la perovskita T y (b) grafica de Tauc para la película delgada de perovskita NT.	73
Figura 5. 6 Mediciones de la función de trabajo para la perovskita con torsión (T) y sin torsión (NT) por el método de sonda kelvin.	74
Figura 5. 7 Estructura de bandas, densidad electrónica de estados (DOS) y DOS proyectados (PDOS) de (a) NT y (b) T perovskita. Dichos resultados se calcularon de acuerdo con la metodología DFT. (c) sección transversal de las perovskitas NT que denotan la rotación del catión orgánico en la dirección (100); se denomina, cara A (lado izquierdo); y también la rotación alrededor de la dirección (001); es decir, cara C (lado derecho). (d) Perfil de energías de banda prohibida que muestra la dependencia con respecto a la orientación del catión orgánico en la cara A. Modelos moleculares optimizados mediante el uso de cálculos DFT: (e) Perovskita T (f) Perovskita NT. Las longitudes de los enlaces se dan en unidades Å.	76
Figura 5.8 Análisis óptico de los recubrimientos de perovskita dopados con diferentes concentraciones de cloro. (a) cálculo del band gap mediante la ecuación de tauc y inset del ajuste lineal, (b) valores de los band gap s e imágenes de la superficie de los recubrimientos hechos con diferentes concentraciones.	77
Figura 5. 9 Análisis morfológico hecho mediante SEM de los dopajes de cloro. imágenes tomadas a 30X. (a) 0% de Cl, (b) 2.5% de Cl, (c) 3. 5% de Cl, (d) 5.0% de Cl, (e) 7.0% de Cl. Se tomaron las imágenes a 30Kx.	78

Figura 5. 10 Análisis morfológico hechos mediante MFA de los dopajes de cloro. imágenes hechas con tamaño de ventana de $5\mu\text{m}^2$. (a) 0% de Cl, (b) 2.5% de Cl, (c) 3. 5% de Cl, (d) 5.0% de Cl, (e) 7.0% de Cl.	79
Figura 5. 11 Análisis estructural hecho mediante XRD para perovskitas con diferentes concentraciones de cloro.	80
Figura 5.12 Parámetros estructurales obtenidos mediante XRD para las variaciones en el contenido de Cloro en perovskitas.	82
Figura 5.13 Espectros de fotoluminiscencia para las variaciones en el contenido de cloro.	83
Figura 5. 14 Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares preparadas con variaciones en el contenido Cloro, (a) Voc (V), (b) Jsc (mA/cm^2), (c) Factor de forma (%), (d) PCE (%).....	84
Figura 5. 15 Eficiencia cuántica y variación de la densidad de corriente para las variaciones en el contenido de cloro.....	85
Figura 5.16 Obtención de la longitud de difusión de portadores para las variaciones en el contenido de cloro, (a) metodología de obtención $1/\text{EQE}$ Vs $1/\alpha$, (b) valores de longitud de difusión (L_n).	86
Figura 5. 17 Valores del porcentaje en peso del cloro obtenidos mediante EDS, para los recubrimientos de $\text{PbI}_2 + \text{PbCl}_2$ ($\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$) y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$).....	89
Figura 5. 18 Valores del porcentaje en peso del cloro obtenidos mediante EDS: (a) Porcentaje de cloro de los recubrimientos de $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ dopados con el precursor PbCl_2 , (b) Porcentaje de pérdida de cloro obtenido para los recubrimientos de $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$; (c) porcentaje de pérdida de cloro en recubrimientos de perovskita dopados con el precursor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$; (d) Porcentaje de pérdida de cloro obtenido para los recubrimientos de perovskita dopados con el precursor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	91
Figura 5.19 Morfologías superficiales de los recubrimientos $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ producidos por diferentes procesos de síntesis que se aplican a los recubrimientos. (a) Se filtró la solución de $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ y se trató morfológicamente la superficie con IPA, (b) No se filtró la solución de $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ y se trató morfológicamente la superficie con IPA, (c) Se filtró la solución de $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ y no se trató morfológicamente la superficie con IPA, (d) No se filtró la solución de $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ y no se trató morfológicamente la superficie con IPA. Se tomaron las imágenes a 100x.....	93
Figura 5. 20 (a) Imagen MEB tomada en SE de recubrimientos de perovskita en 2P dopadas con $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x$ y un inset que se tomó en BSE. (b) Imagen MEB tomada en SE de recubrimientos dopados de perovskita en 2P dopadas con $\text{PbI}_{2-x}\text{Cl}_x$ y un inset que se tomó en BSE. Se tomaron las imágenes con un voltaje de aceleración de 5KeV a 50Kx aumentos.	94

Figura 5. 21 Curvas J-V de las celdas fabricadas con el precursor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}_{1-x}(\text{Cl})_x$ con una concentración del 10% de Cloro y con un 10% de Cl más un 40% en exceso de cloro celdas.	95
Figura 5. 22 Parámetros obtenidos de la curva J-V. a) Voltaje a circuito abierto V_{oc} , b) Densidad de corriente a corto circuito J_{sc} , c) Factor de Forma, d) Eficiencia.	96
Figura 5.23 Tratamiento térmico propuesto para los recubrimientos de TiO_2 sobre sustratos de FTO utilizados en las celdas solares planares de perovskita	98
Figura 5.24 Análisis estructural de los recubrimientos de TiO_2 y TiO_2/FTO tratados térmicamente a 400°C , 450°C , 500°C , 550°C . (a) Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de TiO_2 con un espesor de $3 \mu\text{m}$ tratadas a diferentes temperaturas, (b) variación del tamaño de cristal y densidad de dislocaciones para los recubrimientos de TiO_2 de (a). (c) Patrones de difracción de rayos X de las doblecapas TiO_2/FTO tratadas a diferentes temperaturas. (d) Variación del tamaño de cristal y densidad de dislocaciones de las muestras de (c).	100
Figura 5.25 Gráficas de Tauc de (a) películas delgadas de c- TiO_2 de 90 nm de espesor obtenidas por spin coater sobre sustratos de vidrio y FTO/vidrio, tratados térmicamente a 500°C , (b) recubrimientos de TiO_2 obtenidos por goteo, con un espesor aproximado de $3 \mu\text{m}$ y recocidos a 400 , 450 , 500 , 550°C . Los valores del band gap (E_g) se obtuvieron a partir de la intersección de las gráficas con la energía del fotón. En (b) se utilizó el método de Kubelka-Munk $F(R_\infty)$, donde R_∞ es el espectro de reflectancia difusa de los recubrimientos de TiO_2	101
Figura 5. 26 Imágenes tomadas mediante MEB 100KX de los recubrimientos de FTO tratados térmicamente a (a) 400°C , (b) 450°C , (c) 500°C y (d) 550°C , En Cada una de las imágenes se calculó el tamaño promedio del área de los granos de los recubrimientos.	103
Figura 5. 27 Imágenes de MEB tomadas en electrones secundario (SE) de los recubrimientos tratados a 450°C . Las imágenes fueron hechas con 5KeV. (a) Sustrato de FTO tomada a 100KX. (b) TiO_2 sobre FTO tomada a 20KX. (c) Imagen del TiO_2 sobre FTO tomada a 150KX.	104
Figura 5.28 Imágenes tomadas por MEB en SE de los recubrimientos de TiO_2/FTO tratados térmicamente: (a)Superficie de TiO_2 secada a 200°C y horneada a (b) 400°C , (c) 450°C , (d) 500°C (e) 550°C . A todas las imágenes se tomaron a 20KX y se les calculó la población de fracturas.	105
Figura 5. 29 Imagen de MFA de la superficie del FTO tratado térmicamente a 450°C con un tamaño de imagen de $3.5 \times 3.5 \mu\text{m}^2$. Valores morfológicos obtenidos mediante el análisis estadístico de las imágenes de MFA para las muestras de FTO tratadas térmicamente a diferentes temperaturas (400 a 550°C) y una muestra sin tratamiento térmico (25°C) (b) Rugosidad σ , (c) Longitud de correlación lateral ϵ and (d) Exponente de rugosidad α	106

Figura 5. 30 Imágenes de las superficies obtenidas mediante MFA para los recubrimientos de FTO tratadas térmicamente con tamaños de ventana desde $1.7 \mu\text{m}^2$ hasta $10 \mu\text{m}^2$. (a)- (d) 25°C , (e)-(h) 400°C , (i)-(l) 450°C , (m) – (p) 500°C , (q) – (t) 550°C 108

Figura 5.31 Imagen de MFA de la película de TiO_2 depositada sobre el sustrato de FTO tratada térmicamente a 450°C . El tamaño de imagen es de (a) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ y (b) $500 \times 500 \text{nm}^2$. (c) El análisis del área y volumen de vacío de las fracturas observadas en la superficie de la película de TiO_2 a diferentes temperaturas. Los valores morfológicos se obtuvieron mediante las imágenes de MFA del TiO_2 obtenidas a diferentes tamaños de imagen (Figura 5.33): (d) Rugosidad σ , (e) Longitud de correlación lateral ϵ y (f) Exponente de rugosidad α 109

Figura 5.32 Imágenes de las superficies de los recubrimientos obtenidas mediante MFA para el TiO_2 tratado térmicamente con tamaños de imagen de 500nm^2 hasta $10 \mu\text{m}^2$. (a)-(e) 400°C , (f)-(j) 450°C , (k) – (o) 500°C , (p) – (t) 550°C 110

Figura 5. 33 Imágenes de MEB de la sección transversal o de canto de (a) una celda solar de perovskita, donde el c- TiO_2/FTO fue tratado a 550°C , y (b) el contacto entre granos de perovskita y el FTO debido a la fractura de la película de c- TiO_2 . (c) Imagen MET de la interfaz de la perovskite/ TiO_2 , donde se observa la presencia de dislocaciones en la interfaz y modelos atómicos de la organización del material. Análisis de la transformada de Fourier para (d) la perovskita y (e) el TiO_2 con sus respectivas direcciones de crecimiento y el eje de zona..... 112

Figura 5. 34 Comportamiento fotovoltaico de las celdas solares preparadas a diferentes temperaturas. a) Curva J-V, b) Curvas normalizadas de foto-voltaje superficial para los dispositivos. 114

Figura 5. 35 Dispersión de los valores obtenidos al realizar la caracterización eléctrica de las celdas solares de perovskita. (a) Voltaje a circuito abierto (V_{oc}), (b) densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), (c) factor de forma (FF) y (d) poder de conversión de eficiencia (PCE)..... 116

Figura 5.36 Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de FTO (azul), (b) TiO_2 (rojo) y (c) perovskita híbrida (negro). 117

Figura 5.37 Modelos estructurales generados a partir de JPDF y valores de DRX de los diferentes materiales. a) Modelo del FTO (SnO_2) fase casiterita, b) Modelo del TiO_2 fase Anatasa, c) Modelo de la perovskita híbrida. 119

Figura 5. 38 Simulaciones y modelo de la interfaz de TiO_2/FTO . (a) Simulación por SIMULA MET en campo claro, (b) simulación por STEM CELL de la imagen MET en campo oscuro, y (c) modelo realizado mediante VESTA..... 120

Figura 5. 39 Simulaciones y modelo de la interfaz de Perovskita/TiO ₂ . (a) Simulación por STEM CELL en campo claro, (b) simulación por STEM CELL MET en campo oscuro, y (c) modelo realizado mediante VESTA.	121
Figura 5.400 Modelos y simulaciones de la interfaz de Perovskita/TiO ₂ construidos mediante la imagen MET (figura 5.33). (a) Campo claro, (b), modelo realizado mediante VESTA, y (c) campo oscuro, simulación por STEM CELL.	122
Figura 5.411 Imágenes de Transmisión de la interfaz Perovskita/ TiO ₂ : (a) campo claro, (b) transformada de Fourier del TiO ₂ , (c) campo oscuro.....	123
Figura 5.422 Análisis de imágenes de transmisión tomadas en la interfaz Perovskita /TiO ₂ : (a) imagen tomada en campo oscuro, (b) transformada de Fourier al recuadro de la perovskita, (c) ajuste de la imagen en la parte de la perovskita, (d) transformada de Fourier en la parte del recuadro del TiO ₂ , (e) ajuste de la parte del TiO ₂ en la imagen de campo oscuro, (f) imagen tomada en campo Claro, (g) ajuste de la imagen en la interfaz perovskita / TiO ₂ , (h) ajuste de la imagen de campo claro en la parte del TiO ₂ , (i) análisis de la transformada de Fourier de la imagen en campo claro en la zona del TiO ₂	124
Figura 5.433 Análisis atómico de la simulación de la Perovskita híbrida. (a) Simulación en campo oscuro, (b) modelo estructural, (c) perfil de intensidades de la imagen simulada de MET.	126
Figura 5.444 Análisis atómico de la simulación de la perovskita dopada con el 10% atómico de cloro. (a) Simulación en campo oscuro, (b) modelo estructural, (c) perfil de intensidades de la imagen simulada de MET, (d) bosquejo de la presencia del cloro en la perovskita híbrida.	127

Tablas.

Tabla 1. 1 Principales fuentes de energía renovables utilizadas actualmente [4].....	20
Tabla 3. 1 Condiciones de depósito del TiO ₂ compacto y mesoporoso.	39
Tabla 5. 1 Modos normales de vibración de la perovskita T y NT identificados mediante simulación.	72
Tabla 5. 2 Valores teóricos y experimentales de las energías de band gap (E_g) y WF de las perovskitas T y NT.....	74
Tabla 5. 3 Parámetros estructurales obtenidos mediante XRD para las diferentes variaciones del contenido de Cloro en perovskitas.	81
Tabla 5. 4 Peso atómico y porcentaje en peso de los elementos que componen la perovskita.	87
Tabla 5. 5 Energías de dispersión de los componentes en el recubrimiento [100].	88
Tabla 5.6 Parámetros estructurales obtenidos mediante Difracción de rayos X para los recubrimientos TiO ₂ (101) y FTO (200) y (211), donde $\pm\delta$ es la desviación estándar de los valores.	102
Tabla 5. 7 Voltaje a circuito abierto (V_{OC}), Densidad de corriente en corto circuito (J_{SC}), Factor de forma (FF), Poder de conversión de eficiencia (PCE) y tiempo de recombinación hecho mediante espectroscopia de fotovoltaje superficial (SPV) de p-PSCs con TiO ₂ /FTO tratadas a diferentes temperaturas:400, 450, 500 and 550°C. Promedio de los valores en paréntesis.....	115
Tabla 5. 8 Parámetros estructurales obtenidos a partir de difracción de rayos-X. Parámetros de red (a y c), volumen de celda (V), tamaño de cristal (D), esfuerzos residuales promedio ($\langle\epsilon^2\rangle$), densidad de dislocaciones (ρ) para el FTO, TiO ₂ y Perovskita, y porcentaje de desajuste o coherencia (ϵ) para TiO ₂ /FTO y Perovskita/TiO ₂	118

Capítulo 1 INTRODUCCIÓN

1.1. Sistemas de aprovechamiento de energía.

“La energía nunca se produce, sino que siempre se convierte de una forma a otra” [1]. Las principales fuentes de energía que se transforman en el mundo son las que se obtienen a partir de combustibles fósiles y minerales como lo son el gas, el petróleo y el carbón[2]. La tendencia del consumo de este tipo de fuentes por mucho tiempo fue aumentar a medida que la población mundial crece, pero en los últimos años se observa una disminución en el consumo a medida que se implementan las energías renovables como: La Energía solar, Energía eólica, biomasa, Energía hidrotérmica, marina y geotérmica, las que hasta el 2021 suministraron un 14% de la demanda de energía actual[1,3]. En la Tabla 1.1 se puede observar las principales fuentes de energía renovable que son utilizadas actualmente. Por otro lado, en el año 2014 el consumo de estos combustibles fósiles y minerales era del 86%, pero en el 2021 fue de 84%[1,3], lo que indica una disminución, pero de igual manera estos combustibles fósiles y minerales que se utilizan siguen siendo los principales causantes de la contaminación mundial, generando así problemas ambientales.

Por tal razón, la energía solar se ve como una fuente de energía prometedora para disminuir los problemas ambientales debido a que la energía solar que irradia sobre la superficie de la tierra es de aproximadamente 1.8×10^{14} KW [2]. Por lo que es una fuente de energía de interés debido a que se puede utilizarla para ser transformada en energía calorífica y eléctrica, con un costo ambiental mínimo en comparación a los combustibles fósiles. En la Tabla 1.1 se observan diferentes fuentes de energía y dentro de ellas está la energía solar presente como fuente de energía solar y solar directa teniendo gran variedad de usos en los hogares y en la industria. [2,4]

Tabla 1. 1 Principales fuentes de energía renovables utilizadas actualmente [4].

Fuente de energía	Conversión de energía y opciones de uso
Hidroelectricidad	Generación de energía.
Biomasa moderna	Generación de calor y energía, pirólisis, gasificación, digestión.
Geotermia	Calefacción urbana, generación de energía, hidrotermal, roca seca caliente.
Solar	Sistema solar para el hogar, secadores solares, cocinas solares. Fotovoltaica, generación de energía térmica, calentadores de agua.
Eólica	Generación de energía, aerogeneradores, turbinas eólicas, bombas de agua.
Ola	Numerosos diseños.
De marea	Presa, corriente de marea.

Con el fin de tener un control de la emisiones de CO₂ y de otros gases que puedan causar el calentamiento global se propuso un acuerdo internacional entre los países para reducir la emisión de estos gases llamado el acuerdo de Kioto [5] y como consecuencia de este acuerdo los países se comprometieron y aumentó su interés en realizar investigaciones que permitan disminuir o eliminar las emisiones de gases y proponer nuevas fuentes de energías que puedan sustituir a las fuentes tradicionales [5].

1.2. Celdas solares.

Las celdas solares son dispositivos que convierten la radiación solar en energía eléctrica. La capacidad de esta transformación se denomina la eficiencia de la conversión de potencia (PCE, por sus siglas en inglés). En la actualidad muchas de las celdas solares que se utilizan comercialmente utilizan silicio mono cristalino. Para obtener este material es necesario llegar a altas temperaturas ($T > 1100^{\circ}\text{C}$) para generar las obleas de silicio monocristalino que posteriormente se utilizan para la fabricación de las celdas solares que tienen una eficiencia récord de 28% [6]. De igual manera, las celdas solares fabricadas a partir de silicio tienen una eficiencia teórica de 29% [7][8]. Además, para llegar a obtener celdas solares con eficiencias elevadas se deben de utilizar obleas de silicio purificado lo que involucra procesos de alto consumo energético para su obtención. Desde hace un tiempo se están buscando innovar en las tecnologías fotovoltaicas con la finalidad de obtener mejores eficiencias y reducir costos energéticos en su fabricación. Una de las tecnologías emergentes es la de utilizar materiales que se puedan sintetizar a partir de soluciones químicas y de procesos que utilicen temperaturas menores a los 600°C. Uno de los materiales más prometedores utilizados como capa absorbidora es la perovskita híbrida (CH₃NH₃PbI₃) debido a que en muy poco tiempo ha llegado a obtener de un récord de eficiencia de 25.5% [9], siendo casi comparable con la eficiencia de las celdas solares de silicio monocristalino.

1.3. Incorporación de la perovskita (CH₃NH₃PbI₃) en las celdas solares.

El interés en las celdas solares últimamente ha girado en torno a las celdas solares de perovskitas de compuestos órgano-metálicos o perovskita híbrida. Este interés inicio en el año 2009 cuando el área de la investigación en celdas solares estaba girando en torno a la fabricación de celdas solares sensibilizadas con colorantes. Miyasaka *et al* [10] intentaron sensibilizar estas celdas solares con compuestos de perovskitas de haluro de plomo y metilamonio llegando a alcanzar eficiencias del 3.8%. Posteriormente, a estas celdas se les eliminó el electrolito y fue remplazado por un material

en estado sólido transportador de huecos. Esta modificación permitió obtener eficiencias de 9.7%. Con base en las modificaciones previas se propuso adicionar materiales mesoporosos de TiO_2 o Al_2O_3 como capas de anclaje de la perovskita híbrida dopada con haluros mixtos $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, Lo que produjo que el poder de conversión de eficiencia llegara a un valor del 10%[11].

El grupo de investigadores liderado por Miyasaka et al. [10] describió el proceso de síntesis de las perovskitas a partir de la disolución de la mezcla de PbX_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ en un solvente común (metanol). Esta síntesis generó que se precipitaran las especies de manera incontrolada en la solución de perovskita, cuya morfología fu irregular y que la estructura cristalina del material no fue la adecuada. Por consiguiente, la fabricación de las celdas solares con este solvente obtuvo una baja eficiencia con respecto a la expectativa del material. Por tal causa los investigadores propusieron un proceso distinto para que la morfología de la perovskita se homogenizara, y esta metodología consiste en utilizar un material nanoporoso de ZnO y TiO_2 como receptor de PbI_2 y posteriormente sumergir esta heterounión en una solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, de esta manera obtuvieron una mejor morfología de perovskita anclada al material nanoporoso y obtuvieron una eficiencia del 15% en la celda solar de perovskita [12,13]. En el año 2022 Yoo et al. [9] realizaron estudios de síntesis y métodos de depósito de nanopartículas de SnO_2 como capa transportadora de electrones, que interactuó con una capa perovskita multicapada logrando alcanzar valores de V_{oc} de 1.225 V, lo que significó un aumento de la eficiencia de 25.2%. Esto indica que el estudiar y mejorar la síntesis de las capas adyacentes a la perovskita en las celdas de perovskita podría ser una buena ruta de investigación.

En este trabajo se tratan de describir los comportamientos de los materiales que componen la celda solar de perovskita híbrida, enfocándose principalmente en las capas de FTO, TiO_2 y perovskita. En el capítulo 5 se describe la estructura cristalina de la perovskita sintetizada por dos métodos (evaporación de solvente y depósito por un paso). Posteriormente se realiza un estudio morfológico y estructural de la adición de diferente contenido de cloro a la perovskita sintetizada por el método de un paso y cómo influye el contenido de cloro en las celdas solares. Utilizando el método de síntesis de la perovskita por dos pasos se realizó el estudio del comportamiento que tienen los recubrimientos de perovskita dopados con Cloro utilizando como precursores dopantes el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ y PbCl_2 y cómo afecta la incorporación del cloro en las celdas solares de perovskita depositadas por este método. Seguido a esto se observa un estudio del efecto que causan los tratamientos térmicos que se le aplican al TiO_2 y cómo afectan estos a la morfología, estructura y a

las celdas solares. Finalmente se observan algunos modelos de las interfaces de TiO₂/perovskita contruidos a partir de datos obtenidos mediante difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

1.4. Hipótesis.

La estructura cristalina de los compuestos de perovskita híbrida sufre cambios morfológicos y estructurales al realizar la síntesis por diferentes métodos. Estos cambios, a su vez, podrían generar defectos cristalinos, que se podrían identificar mediante difracción de rayos X y microscopia electrónica de transmisión. Los defectos en la estructura de perovskita híbrida modifican sus propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas, lo cual influyen de manera directa en la eficiencia de la celda solar. De igual manera al realizar tratamientos térmicos a las capas transportadoras de electrones puede afectar los parámetros fotovoltaicos de las celdas solares de perovskita.

1.5. Objetivo general.

Identificar los cambios estructurales y morfológicos de compuestos de perovskita híbrida en los procesos de preparación y su interacción con las capas adyacentes, con el fin de correlacionar estos cambios con el comportamiento fotovoltaico de las celdas solares que emplean películas de perovskita híbrida como capa activa.

1.5.1. Objetivos específicos

- Obtener compuestos de perovskita híbrida en forma de bulto y en películas delgadas con sustitución de cloro.
- Estudiar la estructura cristalina y la morfología de perovskitas híbridas y sus capas adyacentes mediante difracción de rayos-X (DRX), microscopia electrónica barrido (MEB), microscopia electrónica de transmisión (MET) y microscopia de fuerza atómica (MFA).
- Lograr la preparación y caracterización de celdas solares constituidas de perovskitas con diferentes concentraciones de cloro.
- Estudiar la influencia de los métodos de preparación de la perovskita híbrida en con la estructura cristalina y propiedades ópticas.

Capítulo 2 MARCO TEÓRICO

2.1. Efecto fotovoltaico.

El convertir energía emitida por el sol en electricidad se conoce como efecto fotovoltaico. El dispositivo que realiza esa conversión es fabricado mediante materiales semiconductores que absorben la luz y la convierten en corriente directa (CD). A este conjunto de materiales semiconductores se les denomina como unidad mínima de conversión de luz solar o celda solar, y diferentes materiales que son utilizados para la fabricación de celdas solares se les denomina tecnologías fotovoltaicas [14]. El efecto fotovoltaico consiste en generar una fuerza electromotriz (diferencia de tensión eléctrica o voltaje) en los contactos eléctricos positivos y negativos de un dispositivo que absorbe luz. Esto implica que si se desea conectar una carga eléctrica al dispositivo producirá una corriente eléctrica que podrá realizar algún trabajo con la corriente [14].

Los parámetros eléctricos principales de una celda solar se obtienen bajo condiciones estándar de prueba, que son las siguientes:

1. La celda se debe iluminar con una irradiancia de 1000W/m^2 ($G= 1\text{kW/m}^2 = 100\text{mW/cm}^2$).
2. El espectro de radiación solar debe de corresponder a una masa de aire AM1.5 g.
3. La temperatura de la celda debe de ser de 25°C .

2.2. Parámetros eléctricos de la celda solar.

Los parámetros usados para la caracterización de las celdas solares son tomados en el punto de máxima potencia ($P_{\text{max}} = I_{\text{max}} V_{\text{max}}$) que se puede observar en la curva de la corriente (I) o densidad de corriente ($J = I/\text{área}$) versus voltaje (V) en la figura 2.1. De esta grafica también se obtiene la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) con el voltaje a circuito abierto (V_{oc}). De igual manera, de esta grafica se puede extraer el factor de forma (FF) y la eficiencia de conversión o poder de conversión de eficiencia de conversión (PCE). La medición de estos parámetros se debe tomar en cuenta las condiciones estándar de prueba mencionada arriba. A continuación, se describen estos parámetros[1,14].

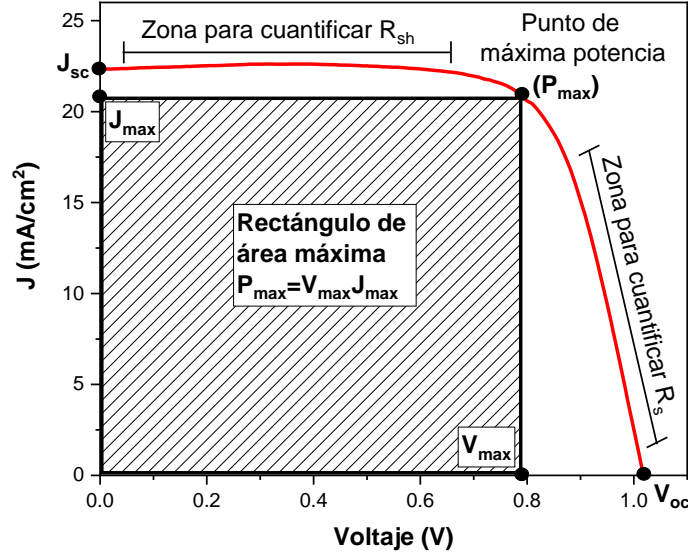


Figura 2. 1 Curva característica J Vs V , con los respectivos parámetros fotovoltaicos (J_{sc} , V_{oc} , P_{max} , J_{max} , V_{max}).

2.2.1. Densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}).

La densidad de corriente de corto circuito se define como la corriente que fluye por unidad de área a través del circuito externo cuando los electrodos están cortocircuitados es decir cuando el voltaje es cero. Esta corriente depende principalmente de la densidad de flujo de fotones que inciden en la celda solar. La densidad de corriente máxima (J_{max}) que puede alcanzar una celda solar está limitada por las propiedades ópticas, como la absorción y la reflexión de la celda solar [1,14]. J_{sc} y de J_{max} se pueden evaluar gráficamente de la curva J - V como se indica en la figura 2.1.

2.2.2. Voltaje a circuito abierto (V_{oc}).

El voltaje de circuito abierto es el voltaje medido cuando la corriente no fluye a través del circuito externo de la celda solar. Este voltaje corresponde al voltaje de polarización directa en el que la corriente compensa la fotocorriente, por esta razón el V_{oc} depende de la densidad de corriente fotogenerada (J_{ph} , por sus siglas en inglés) y de la corriente de saturación. Debido a que la densidad corriente de saturación (J_0) depende de la recombinación de la celda, el V_{oc} es una medida de la recombinación de la celda solar. El V_{oc} se puede calcular a partir de la siguiente ecuación 2.1:

$$V_{oc} = \frac{KT}{e} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right) \quad (Ec. 2 1)$$

Donde K es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en grados Kelvin. La posición del V_{oc} y del V_{max} se observa en la figura 2.1.

2.2.3. Factor de forma (FF).

El factor de forma es la relación que existe entre la potencia máxima (P_{max}) generada por la celda solar y el producto del V_{oc} con la J_{sc} .

$$FF = \frac{V_{max} J_{max}}{V_{oc} J_{sc}} \quad (Ec. 2 2)$$

Se puede observar este parámetro en la figura 2.1.

2.2.4. Eficiencia de conversión (PCE).

La eficiencia de conversión es la relación que existe entre la máxima potencia generada por el dispositivo fotovoltaico (P_{max}) y la potencia incidente de la luz (P_{in}) sobre la celda solar. Esta relación se puede observar a partir de la siguiente ecuación.

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{max}V_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc}V_{oc}FF}{GA} \quad (Ec. 2 3)$$

Donde G es la irradiancia ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) y A es el área de medición.

2.3. Tecnologías y tipos de celdas solares

En 1839, el investigador E. Becquerel identificó la generación de corriente en una reacción química a la cual le incidió luz, posteriormente en 1870 se observó que al incidir luz sobre selenio se generaba electricidad. Seguido a esto, Lange, Schottky y Grondhal obtienen eficiencias del 2% en celdas fabricadas a partir de Se y Cu_2O . Con la llegada del siglo XX Mott y Schottky desarrollaron la teoría del rectificador de estado sólido (diodo) y Bardeen, Brattain y Shockley inventaron el transistor lo que fue la base para que en 1954 se fabricara la primera celda solar de silicio cristalino en los laboratorios de Bell por Chapin [14].

2.3.1. Celdas solares de silicio cristalino.

Debido a este desarrollo las celdas solares se fabrican con silicio cristalino (Cristal Monocristalino CM y Cristal Policristalino CP). El silicio cristalino es un material semiconductor con un ancho de banda de aproximadamente 1.12 eV a 300 K y con una transición electrónica indirecta. Esto implica que es menos probable que un fotón exceda el intervalo de la banda prohibida y pueda excitar el electrón de la banda de valencia, esto hace que este material tenga un coeficiente de absorción

menor que otros materiales semiconductores con aplicaciones fotovoltaicas actuales [1]. El silicio de cristal monocristalino (CM) tiene una red continua e ininterrumpida sin límites de grano. Por otra parte, el silicio de cristal policristalino (CP) es un material que está constituido por muchos granos orientados aleatoriamente [1,14].

Las celdas solares de silicio se componen de semiconductores tipo n y p . El semiconductor tipo n de silicio, se obtiene al sustituir átomos de silicio por átomos que posean 5 electrones de valencia (Fosforo, P) en vez de tener cuatro electrones en su banda de valencia como tiene el silicio. Esto genera un electrón libre y puede excitarse con energía térmica a la banda de conducción. Por otra parte, para formar un semiconductor tipo p de silicio, es necesario dopar el silicio con elementos que tengan 3 electrones en su banda de valencia (Boro, B) con el fin de que exista un hueco disponible en la banda de valencia para hacer la conducción por huecos [1,14]. Con el paso de los años, las capas de semiconductores en las celdas solares se han obtenido cada vez más delgadas, reduciendo la cantidad de material y el costo de fabricación. Desde el 2003 hasta el 2008 se redujo a aproximadamente 15 nm de espesor, generando eficiencias de aproximadamente 16% [11]. Esto se hace con el objetivo de tener celdas solares con bajos espesores con eficiencias altas, pero sus costos de fabricación son muy elevados.

2.3.2. Celdas solares de películas delgadas.

Existen otro tipo de celdas solares que están formadas por recubrimientos en forma de película delgada. Estas películas delgadas se pueden obtener por diferentes métodos de fabricación que permiten realizar modificaciones a las propiedades estructurales, morfológicas y de superficie del material. Este tipo de celdas solares se estudian y fabrican con el objetivo de disminuir los costos de fabricación. Pero debido a que las celdas solares de silicio cada vez se fabrican en mayor cantidad hace que los costos de fabricación se reduzcan y se dificulte la incorporación de las celdas solares constituidas por recubrimientos [1].

Las celdas solares de películas delgadas se constituyen de un recubrimiento semiconductor como capa activa que se encuentra en medio de una capa de óxido conductor transparente y un contacto eléctrico, y en algunas ocasiones se adicionan reflectores para minimizar la pérdida de eficiencia [1]. Estos recubrimientos semiconductores forman una unión del tipo $p-i-n$, que es la unión de tres capas de silicio amorfo, en la parte superior se encuentra un silicio tipo p , es decir, conduce los electrones libres, en el medio se encuentra un silicio sin ser dopado mucho más grueso y en la parte

inferior un silicio tipo n que tiene conducción por electrones. Este tipo de sistemas es similar a las celdas de la primera generación, pero difieren es que la separación entre bandas de valencia y conducción no está tan definida [1]. Estas celdas tienen un alto coeficiente de absorción en comparación a las celdas de silicio, lo que permite que los espesores sean muy delgados y el precio de fabricación sea menor. Por otra parte, tienen la desventaja de presentar degradación inducida por la luz, lo que genera que se pierda un poco de eficiencia en las primeras semanas. Este tipo de celdas tienen eficiencia superior al 10% [1].

Otro tipo de materiales utilizados en la fabricación de celdas solares como la tecnología de películas delgadas son: cobre - indio - di - selenio (Cu-In-Se_2) conocido como CIS, cobre - indio - galio - di selenio (CIGS), telurio de cadmio (CdTe). Las celdas solares fabricadas con estos materiales se denominadas celdas fotovoltaicas de heterounión entre semiconductores tipo n (CdS) y un tipo p (CdTe) [1].

2.3.3. Celdas solares de multiunión.

De acuerdo con la teoría de Shockley-Queisser, la máxima eficiencia de conversión para una unión simple con un semiconductor de band gap de 1.34 eV es de un 33.1% [1].

Para superar a esta eficiencia, se plantean hacer celdas solares de multiuniones, o también aquellas celdas solares sensibilizadas por colorante que utilizan el principio foto- electroquímico inspirado en la fotosíntesis. El principal enfoque de esta tecnología está en superar el límite de Shockley-Queisser (SQ) a un bajo costo. Esto quiere decir que pueden tener celdas solares con diferentes contribuciones. La primera contribución se atribuye a la pérdida de fotones no absorbidos por debajo del intervalo de la banda, la segunda es la energía térmica de los fotones que se encuentra encima de la banda de valencia, la tercera es la pérdida de voltaje debido a la radiación térmica.

Estas celdas sensibilizadas por colorante también se pueden utilizar para fabricar celdas solares de multiunión, que pueden llegar a superar el límite de Shonclay-Queisser. Las celdas de multiunión se caracterizan por combinar diferentes materiales en la celda solar con diferentes intervalos de banda, esto con el fin de maximizar la cantidad de energía solar que se pueda transformar en electricidad. Un ejemplo: lo más común es apilar dos o más celdas, donde la celda que se encuentra en contacto con la luz debe de tener un band gap más alto que las celdas subsecuentes, con el fin de convertir la luz de longitudes de onda más cortas y así sucesivamente se hace con las longitudes de onda más largas [1].

2.3.4. Celdas solares de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)

En la actualidad se están fabricando celdas solares con películas delgadas que utilizan el material llamado perovskita híbrida como capa absorbente. Las celdas solares con este material se constituyen de la siguiente manera: En primer lugar, se tiene un vidrio que protege la celda de cualquier tipo de daño mecánico, en la parte superior del vidrio se encuentra un recubrimiento como electrodo de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) u óxido de estaño dopado con indio (ITO). En la parte superior del electrodo se coloca un material conductor de electrones (ETL, Tipo-N) como recubrimiento compacto de TiO_2 y encima de este se adiciona un TiO_2 mesoporoso. Posteriormente sigue un recubrimiento de perovskita que se le considera como un semiconductor del tipo intrínseco o un material absorbente en la estructura de la celda. Luego sigue un material transportador de huecos (HTL), el cual puede ser 2,2',7,7'-tetrakis (N,N-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-espirobifluoreno (Spiro-MeOTAD) [2]. Finalmente, un recubrimiento metálico para cerrar el circuito, que puede ser oro (Au) o plata (Ag). Ver figura 2.2.

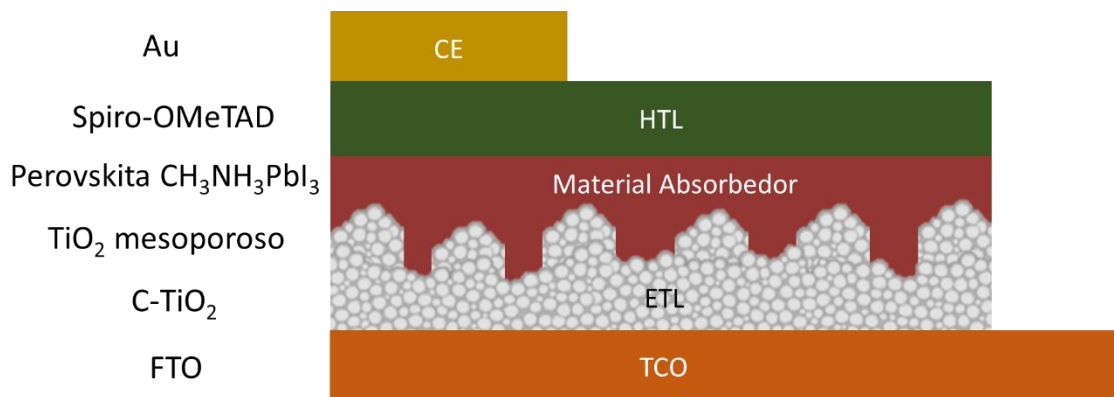


Figura 2. 2 Estructura de una celda solar de perovskita híbrida.

2.3.4.1. Características de la estructura cristalina de la perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

La estructura del tipo perovskita híbrida ABX_3 se compone de: A, que es un catión orgánico monovalente (CH_3NH_3^+), B un catión metálico divalente (Pb^{2+}) situado en el centro del octaedro, y finalmente X que es un anión haluro (I^- , Cl^- , Br^-) que se encuentra en los extremos del octaedro de la estructura tipo perovskita ABX_3 (ver figura. 2.3) [2,11]. Esta estructura puede tener algunas distorsiones dependiendo del tipo de síntesis que se utilice [15].

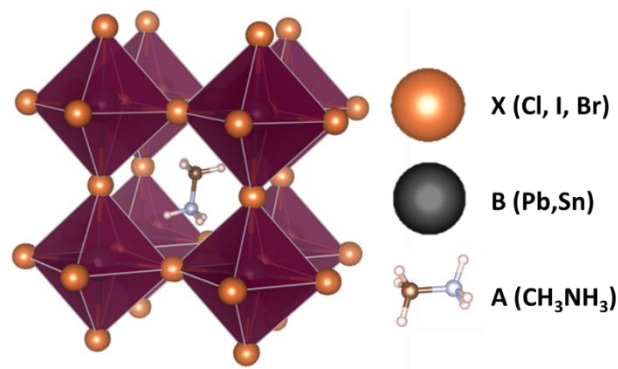


Figura 2. 3 Estructura cristalina de una perovskita híbrida.

La estructura cristalina de la perovskita presenta cambios alotrópicos en función de la temperatura. Es decir, la perovskita tiene cambios estructurales que son influenciados por las temperaturas de síntesis que generan la aparición de defectos y otras fases que no se deseadas en la fabricación de celdas solares de perovskita híbrida. El autor Constantinos C. et al [16]. Indican que la perovskita híbrida a 150 K tiene una estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial Pnma y la denominan fase γ . Por otra parte, cuando la perovskita se sintetiza a 293 K tiene una estructura tetragonal con grupo espacial I4cm denominándola como la fase β y finalmente, la síntesis de la perovskita realizada a 400 K puede tener una mezcla de estructuras, presentando una fase cubica con grupo espacial Pm-3m y otra fase tetragonal con grupo espacial P4mm y la denomina como la fase α . Las observaciones de Motta et al [17], demuestran que la estructura ortorrómbica con grupo espacial Pnma tiene los octaedros que componen la perovskita deformados, restringiendo los grados de libertad del catión orgánico CH₃NH₃⁺ y generan una fijación del catión. De esta manera se limita el girar del catión a lo largo del enlace C-N. Posteriormente, la fijación es eliminada paulatinamente cuando se aumenta la temperatura ($T > 293$ K), en donde la estructura cambia a una estructura tetragonal con grupo espacial I4cm y finalmente llegar a la estructura cubica con grupo espacial Pm-3m elevando la temperatura ($T > 400$ K). esta temperatura elevada promueve que las moléculas puedan rotar libremente en medio de los octaedros [16]. Por consiguiente, la temperatura de transición más estable para la formación de la perovskita híbrida es de 293 K. De igual manera Abd. Mohd Yusoff *et al* [18] explican que la estructura es estable cuando el catión de Pb²⁺ es coordinado por el anión I⁻ formando un octaedro de [PbI₆] y los espacios vacíos de estos octaedros son llenados por el catión de la molécula orgánica CH₃NH₃⁺.

2.3.4.2. Efectos causados por algunos materiales dopantes en la perovskita.

Para aumentar la estabilidad de estos compuestos se ha propuesto la sustitución de cationes y aniones parcialmente y totalmente de los elementos que componen a la perovskita. Se ha sustituido parcialmente el yodo con el bromo o cloro, así como el catión metilamonio con iones orgánicos, tales como formamidinio, etilamonio y el catión inorgánico como el cesio, siendo el formamidinio el dopante que genera una estructura cristalina más estable en comparación a los otros elementos dopantes del catión.

Además, se ha demostrado experimentalmente que la presencia de una pequeña cantidad de cloro en la perovskita híbrida mejora el desempeño fotovoltaico de las celdas solares [19–24]. Con base en esto Samuel D. Stranks et al y Guichuan Xing et al [25,26], encontraron los valores de la longitud de difusión la perovskita dopada con valores de 1069 ± 204 nm y 1213 ± 243 nm para electrones y huecos, respectivamente. Por otro lado, cuando la perovskita no se encuentra dopada presenta valores alrededor de 129 nm para electrones y huecos. De igual manera, otro efecto que causa la adición de cloro en la perovskita es el aumento del band gap [27], aumento en la conductividad eléctrica y prolonga la vida útil del excitón, Esto fue estudiado por Simon A. Bretschneider et al [28]. De igual manera el cloro mejora significativamente la morfología de la perovskita, aumentando el tamaño de grano y la eliminación del crecimiento de los granos en forma de agujas [29–32]. Sin embargo, durante el proceso de preparación de películas de perovskita híbrida, el tratamiento térmico aplicado podría causar pérdidas parciales de la concentración original de cloro en el compuesto de yoduro-cloruro de plomo metilamonio [33] y aumentar el valor del gap [34]. Por lo tanto, Es necesario un estudio sistemático sobre cómo afecta esta pérdida en el desempeño fotovoltaico de las celdas de perovskita híbrida al realizar sustituciones parciales del cloro.

Por otro lado, la incorporación del cesio en la perovskita ha atraído el interés debido a que tiene mayor estabilidad a temperaturas altas que las perovskitas de haluros mixtos. Cuando se utilizan perovskitas de haluros mixtos en la fabricación de las celdas solares, estos compuestos son inestables a altas temperaturas, pero pueden estabilizarse con bajas concentraciones de cesio. Cuando el cesio se dopa en pocas cantidades en la perovskita híbrida permite alcanzar valores de 7.68% de eficiencia [35][36], pero cuando se utiliza el formamidinio junto con el cesio alcanzan eficiencias de 16.5% con una estabilidad a temperaturas altas. De igual manera el Cs^+ es eficaz para suprimir la transición de la fase tetragonal a la fase cubica cuando la perovskita tiene cationes

mayoritarios de formamidinio. Cuando se hacen dopajes ricos en cesio estos son inestables termodinámicamente a temperatura ambiente [37][38]. También existen perovskitas completamente inorgánica de CsPbI_3 , que permiten fabricar celdas solares alcanzando valores máximos de eficiencia de 15%. De igual manera, el Cs^+ es muy pequeño, por lo que el factor de tolerancia [39] de la perovskita no es ideal para formar una fase estable de la CsPbI_3 , para mejorar la estabilidad de esta perovskita se han utilizado como modificadores superficiales el $\text{Cl}[(2\text{-Hydroxyethyl})\text{trimethylammonium iodide}]$ el cual pasiva los estados trampa de la superficie y mejora el ajuste de los niveles de energía de la perovskita con el TiO_2 y el Spiro-OMeTAD[37].

2.4. Capa transportadora de electrones (TiO_2).

La cristalinidad de los materiales semiconductores es de gran importancia, debido a que una alta cristalinidad mejora las propiedades eléctricas, también tendrán tamaños de grano grandes y sus límites de grano serían pequeños, al igual que tendrían pocos defectos cristalinos [40,41]. Es necesario conocer la estructura cristalina de los materiales debido a que esta describe el tipo de crecimiento cristalino que tendrá, al igual que los parámetros de red, distancias interplanares, defectos cristalinos, etc, presentes en el material [42–46].

El tratamiento térmico que se aplica a los recubrimientos semiconductores tipo-n adyacentes a la capa absolvedora de las celdas solares de perovskita (PSC, por sus siglas en ingles), se debe de realiza a temperaturas elevadas ($T > 300^\circ\text{C}$), las que afectan la morfología de los recubrimientos, generando que los recubrimientos de TiO_2 no recubran homogéneamente la superficie del FTO y que la perovskita no se acople de forma adecuada a esa superficie [40,46–50]. Por tal razón, se debe de realizar un estudio variando la temperatura de síntesis del TiO_2 y observar cómo se modifican sus parámetros morfológicos y estructurales. Para mejorar las propiedades del material semiconductor se debe de diseñar un tratamiento térmico adecuado para este tipo de materiales, el autor Jennifer L. M. Rupp et al [41], muestra cómo afecta la velocidad de calentamiento y el tiempo de sostenimiento al momento las propiedades de los óxidos metálicos, lo que podría generar mejoras significativamente las propiedades cristalográficas y eléctricas de los semiconductores tratados térmicamente, también el autor M. S. P. Sarah et al [40,47], describe el comportamiento en el TiO_2 sintetizado diferentes temperaturas.

El TiO_2 es un oxido metálico ampliamente conocido debido a sus propiedades opto electrónicas y a que es un material semiconductor de gap directo, también es un material transparente a la luz en el

espectro de luz visible. De igual manera, es un material con buenas propiedades para bloquear huecos y sus niveles de energía están muy cercanos a los niveles de absorción de la perovskita. también, el TiO_2 puede obtenerse con dos morfologías, la primera es un recubrimiento compacto de aproximadamente 100nm de espesor y con una rugosidad aproximada 10 nm. El segundo recubrimiento que está conformado por nano partículas que forman un recubrimiento mesoporoso y tiene un espesor aproximado de 300nm. Estos valores varían dependiendo de algunas condiciones de depósito utilizadas por el spin coater [51].

Estas características y que su proceso de síntesis es simple, de bajo costo y que es un material estable químicamente a diferentes solventes orgánicos lo hace adecuado para ser utilizado en procesos de escalamiento industrial [52]. Aunque el TiO_2 tiene buenas propiedades opto electrónica se debe de sintetizar a temperaturas elevadas para que pueda cristalizar de manera adecuada por lo que es necesario realizar estudios térmicos del mismo y saber cómo interactúa con el óxido de estaño dopado con flúor (FTO, por sus siglas en ingles) y con la perovskita híbrida.

Las películas delgadas de TiO_2 usualmente son depositadas por spin-coating, con una solución precursora tipo sol gel de titanio sobre un óxido conductor transparente (Óxido de estaño dopado con flúor, FTO) seguido de un tratamiento térmico que puede estar dentro del intervalo de 400 hasta 550°C, esto con el fin de cristalizar el recubrimiento de TiO_2 en la fase anatasa. Una alta cristalinidad en la película delgada de este semiconductor es deseable debido a que tendría un tamaño de grano grande y pocos defectos cristalinos como densidad de dislocaciones y fronteras de grano, que permiten que el material tenga propiedades eléctricas deseables para ser utilizado como un recubrimiento semiconductor. Sin embargo, se deben de tener en cuenta las características químicas y mecánicas para las aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos. Durante la fabricación de las celdas solares planares de perovskita (p-PSCs, por sus siglas en inglés) se debe de realizar un tratamiento térmico al recubrimiento de c- TiO_2 que se encuentra depositado sobre el sustrato de vidrio conductor (FTO), en este tratamiento térmico se debe de tener en cuenta que estos materiales tienen diferente estructura cristalina y coeficiente de expansión térmica que generan defectos morfológicos como fracturas en las películas delgadas de c- TiO_2 [46–48]. Estas fracturas dejarían expuesto el sustrato de FTO para dejarlo en contacto directo con el recubrimiento de la perovskita que se debería de encontrar sobre el c- TiO_2 , este fenómeno generaría corrientes de fuga grandes y un bajo PCE de p-PSCs. Algunos investigadores proponen depositar sobre el c- TiO_2 una película delgada de SnO_2 para recubrir las fracturas [49] otros autores han realizado una descripción morfológica detallada de las fracturas del c- TiO_2 sin considerar

aplicaciones fotovoltaicas [50]. Hasta la fecha no se encuentran reportes que describan la influencia de los tratamientos térmicos con los cambios morfológicos que tendrían el TiO₂ y el sustrato de FTO y el posterior rendimiento fotovoltaico en la p-PSCs.

Con base en lo descrito anteriormente se realizaron diferentes trabajos que permitieron abordar diferentes tópicos para comprender la estructura y morfología de los recubrimientos de FTO, TiO₂ y CH₃NH₃PbI₃. Inicialmente se describe la estructura cristalina de la perovskita y cómo afecta la incorporación de cloro en los parámetros fotovoltaicos de la celda solar. Posteriormente se realizó un estudio estructural y morfológico de los recubrimientos de FTO y TiO₂ tratamientos térmicamente a diferentes temperaturas y como afecta esto a los parámetros fotovoltaicos. Finalmente se realizaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión y modelos estructurales de la interfaz TiO₂/CH₃NH₃PbI₃.

Capítulo 3 METODOLOGÍA

En este trabajo se realizaron diferentes metodologías de preparación de películas delgadas de perovskita, al igual que se hicieron las síntesis y depósitos de la gran mayoría de materiales que componen la celda solar ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, TiO_2 y Spiro-OMeTAD). Adicionalmente, se realizaron algunos modelos estructurales y simulaciones de los diferentes materiales (TiO_2 , Perovskita, FTO y Perovskita/ TiO_2) con el fin de comprender la estructura cristalina de los compuestos que hacen parte de la celda solar, finalmente se caracterizaron los materiales por diferentes técnicas, para posteriormente ser utilizados en la fabricación de celdas solares. Por tal razón esta sección se divide en diferentes tópicos que se describirán a continuación:

3.1. Métodos de síntesis de perovskita.

3.1.1. Obtención de la perovskita en bulto.

La perovskita híbrida en forma de bulto (bloque) se sintetiza a partir de una solución precursora de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Donde se utiliza 461 mg de PbI_2 (Sigma-Aldrich de 99.9% de pureza) y 158.9 mg de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (Lumtec de 99.99% de pureza) que se disuelven en un 1 mL de N-N Dimetilformamida (DFM, Sigma Aldrich, 99%). Se agita la solución con un magneto durante 30 minutos a 500 rpm a una temperatura de 85°C. La solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se vierte sobre una placa de Petri de forma uniforme. Posteriormente, se coloca la placa de Petri sobre la plancha de calentamiento a 140 °C con el fin de evaporar el solvente de DFM lentamente y finalmente se observa cómo se forma la perovskita de color gris de un espesor aproximado de 26 μm (ver tabla 3.1.).

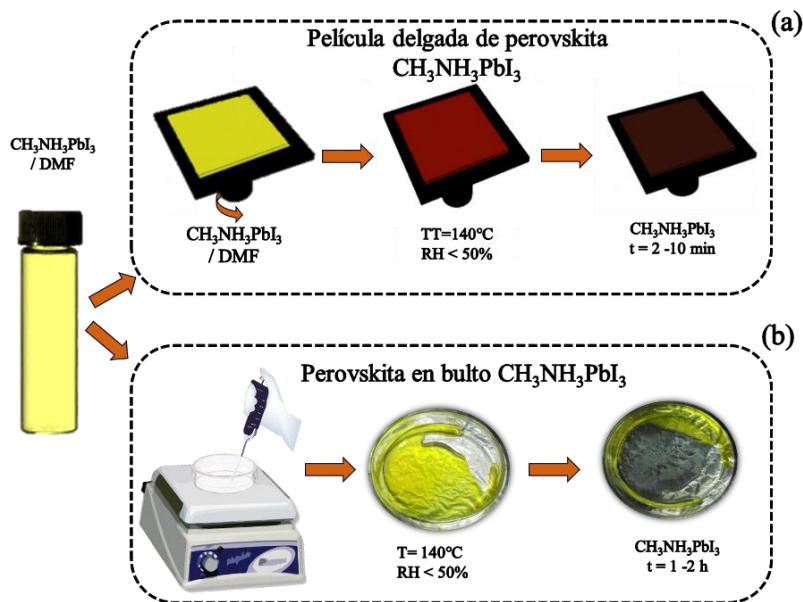


Figura 3. 1 Esquema del procedimiento de síntesis de la perovskita híbrida, a) Proceso de depósito por un pasos, síntesis de la perovskita en forma de bloque [53],[54].

3.1.2. Depósito de la perovskita híbrida por el método de un paso (1P).

1. Pesar 461 μ gr de PbI_2 (Sigma-Aldrich, 99.9%) y 151 μ gr de CH_3NH_3I (Lumtec 99.99%) en un vial de 12mL.
2. Se agita la solución (PbI_2 + CH_3NH_3I + N-N Dimetilformamida) con un magneto durante 30 minutos a 400rpms a una temperatura de 85°C.
3. Se calientan los sustratos a 90°C y por 1 hora antes de ser depositados.
4. Se adicionan 100 μ L de la solución de $CH_3NH_3PbI_3$ disuelto en N-N Dimetilformamida sobre el sustrato y posteriormente se hace girar a 3000 rpm los sustratos.
5. Calentar los recubrimientos de Perovskita a 140°C durante 10 minutos para realizar el procedo de cristalización.

3.1.3. Depósito de la perovskita híbrida por el método de un paso con anti solvente (1P).

1. Pesar 461mg de PbI_2 (Lumtec 99.99%), 2.3mg de CH_3NH_3Cl (Lumtec 99.99%), 159 mg de CH_3NH_3I (Lumtec 99.99%), 78 mg de dimetil sulfoxido (Sigma Aldrich, 99%, DMSO) y 600 mg N-N Dimetilformamida (DFM, Sigma Aldrich, 99%) en un vial de 12mL.
2. Agitar la solución (PbI_2 + CH_3NH_3I + DMF+ DMSO) a 500 rpm durante 20 horas.
3. En otro vial de 12 mL se adiciona 5 mg de Lauril eter sulfato de sodio (Texapon #5) y 5 mL de Acetato de etilo (AE), para luego ser colocada cavitar durante 10 min.

4. En otro vial de 12 mL adicionar 200 μL de la solución (AE + Texapon # 5) y 1.2 mL de AE, posteriormente se coloca a cavitar durante 10min.
5. Se adicionan 75 μL de la solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sobre el sustrato y posteriormente se gira a 5000 rpm durante 20 segundos. Durante el proceso de giro se adiciona 140uL de antisolvente en el segundo 6.
6. Calentar los Sustratos recubrimientos a 100°C durante 20 minutos para realizar el procedo de cristalización.

3.1.4. Depósito de la perovskita híbrida por el método de dos pasos (2P).

1. Pesar 461 μgr de PbI_2 (Sigma-Aldrich, 99.9%) y 50 μgr de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (Lumtec 99.99%) en diferentes viales de 12 mL.
2. Agitar con un magneto la solución de PbI_2 y N-N Dimetilformamida (Sigma Aldrich, 99%), durante 30 minutos a 400rpms a una temperatura de 85°C
3. Calentar los sustratos a 90°C durante 1 hora antes de ser depositados.
4. Adicionar 120 μL de PbI_2 disuelto en N-N Dimetilformamida sobre el sustrato de forma homogénea y girar a 3000 rpm durante 40 segundos, en el segundo 20 se adiciona 100 μL de 2-propanol (IPA, Sigma-Aldrich, 99.9%).
5. Calentar los sustratos con el PbI_2 a 120°C durante 1 hora como tratamiento térmico.
6. Dejar enfriar los sustratos de PbI_2 durante 10 minutos.
7. Agitar con un magneto la solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ con 2-propanol (IPA, Sigma-Aldrich, 99.9%) durante 30min a 400rpms con una temperatura de 85°C
8. Girar a 4000rpm los recubrimientos en el spin coater durante 30 segundos.
9. Recubrir los sustratos de PbI_2 que se encuentran girando con 120 μL de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$.
10. Calentar los recubrimientos de Perovskita a 100°C durante 10 minutos.



Figura 3. 2 Método de depósito por dos pasos (2P) [55].

3.1.5. Depósito de la perovskita híbrida por el método multi paso o secuencial (MP)

1. Pesar 461 μg de PbI_2 y 50 μg de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en viales.
2. Agitar con un magneto la solución de PbI_2 más N-N Dimetilformamida, durante 30 minutos a 400 rpm con una temperatura de 85°C.
3. Calentar los sustratos a 90°C antes del depósito durante 1 hora.
4. Adicionar 80 μL de PbI_2 disuelto en N-N Dimetilformamida sobre el sustrato
5. Girar a 3000rpm los sustratos con PbI_2 en el spin coater durante 40 segundos, posteriormente se aumenta la velocidad de giro a 3500 rpm y se adicionando 90 μL de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$.
6. Calentar los recubrimientos de Perovskita a 100°C durante 10 minutos

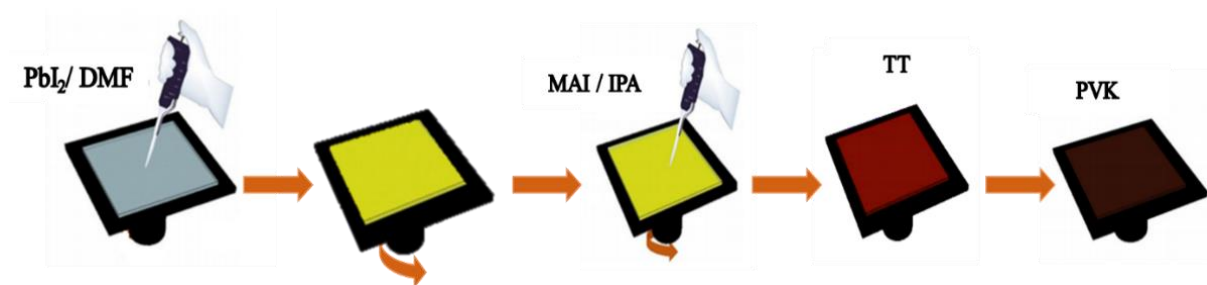


Figura 3. 3 Método de depósito por multi paso o secuencial (MP) [56].

3.2. Metodología de síntesis y depósito del TiO_2 .

3.2.1. Fabricación de la solución de TiO_2 compacto (c- TiO_2).

1. En un vial de 20mL adicionar 15mL de 2-Propanol (Sigma Aldrich, 99%, IPA).
2. Al vial se le adiciona lentamente por medio de gotas 1.3 mL de isopropóxido de titanio anhidro (Sigma Aldrich, 97%, TTIP).
3. Adicionar en otro vial 19 mg de isopropóxido de aluminio (Sigma Aldrich, 99.99%) en 1mL de IPA, posteriormente, poner en ultrasonido el vial durante 30min y finalmente filtrar la solución para luego ser adicionada al vial de 15 mL con solución de TTIP y IPA.
4. Adicionar 248 μL de HCl al 2M al vial de 15mL.

3.2.2. Fabricación de la solución de TiO_2 mesoporoso se prepara de la siguiente forma.

1. Pesar 18 mg de pasta de titanio (Greatcell Solar 30NR-D) por cada recubrimiento que se desee fabricar.

2. Pesar 6 veces el peso de la pasta de titanio en etanol (Sigma Aldrich 99.9%).
3. Agitar la solución durante 5 horas.

Después de tener las soluciones preparadas se procede a realizar el depósito. Las condiciones de depósito se pueden observar en la tabla 3.1,

Tabla 3. 1 Condiciones de depósito del TiO₂ compacto y mesoporoso.

	Compacto (c)	Meso poroso (mp)
Tiempo de giro (s)	30	30
Velocidad de giro (rpm)	4000	4000
Aceleración (rpm/s)	4000	3000
Relación molar (18gr TiO ₂)/Ngr de etanol)		1:6
Tratamiento térmico (°C) durante 30 min	450	450

Los sustratos después de depositados se deben de secar a 200°C durante 10 minutos con el fin de evaporar excesos del solvente y posteriormente realizar el tratamiento térmico en la mufla. Debido a que este material se puede obtener con dos morfologías, una de ellas es un recubrimiento compacto que tiene un espesor aproximado de 90nm y una rugosidad de aproximadamente 15nm. El segundo recubrimiento está conformado por nano partículas que forman una película mesoporosa que tiene un espesor aproximado de 300nm. Estos valores en el espesor varían dependiendo de algunas condiciones de depósito por el *spin coater* [51].

3.3. Metodología de síntesis y depósito del material transportador de huecos (Spiro-OMeTAD).

La capa transportadora de huecos (HTL) se obtiene pesando 88mg Spiro-OMeTAD (Lumtec, 97%) el cual se disolvió en 880 µl de cloro benceno (Sigma Aldrich, 99.5%), seguido se adiciona a la solución 17.67 µL de Li-TFSI, después se adicionó 31.81 µL de 4-tert-butylpyridina (Sigma Aldrich, 96%) y finalmente esta solución se agita a 1000rpms durante 1 hora. La solución de Li-TFSI se prepara pesando 258 mg de Li-TFSI (Sigma Aldrich, 99.95%), que luego es disuelta en 500 µl de acetonitrilo (Sigma Aldrich, 99%) y finalmente se agita a 1000rpms durante 1 hora. El depósito se realizó de forma estática al adicionar 80 µL de la solución de Spiro-OMeTAD sobre el recubrimiento de perovskita y posteriormente se hace girar el sustrato a 5000 rpm durante 30 s. El depósito se realiza en una cámara de guantes con atmosfera de nitrógeno.

3.4. Fabricación del contacto de oro.

Se pesó 400 mg de oro de 18 quilates que se coloca sobre en una resistencia de tungsteno que está incorporada en una evaporadora marca Intercovamex. De igual manera, se introdujeron en un porta muestras las celdas solares que desean depositar con tres contactos de oro. La evaporadora se llevó a un vacío de 5×10^{-5} mTorr, para hacer pasar una corriente de 152.3 A a la resistencia, lo que resulta en un voltaje de 2.205 V, con el objetivo de evaporar 85 nm de oro a una velocidad de depósito de 5 Å/s.

3.5. Proceso de modelado de interfaces y estructuras cristalinas.

La necesidad de comprender el proceso de acople que existe entre los materiales que componen la celda solar de perovskita híbrida es de gran importancia debido a que se podría encontrar la razón por la cual se genera recombinación en la celda solar. Por tal razón esto genera que en la investigación se realicen primeras aproximaciones mediante modelos atómicos de la interfaz ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$), con el objetivo de identificar el papel que juegan estos materiales en los procesos de recombinación y pérdidas de corriente. Se realizó este modelo atómico con el objetivo de correlacionarlos con imágenes de microscopía de transmisión de las interfaces permiten entender la interacción de los materiales.

Inicialmente se debe de realizar el análisis de difracción de rayo-X (XRD) a los materiales y calcular sus valores estructurales. Con la información estructural obtenida se fabrican los modelos estructurales mediante el software VESTA (Visualization System for Electronic and Structural Analysis) [57]. Posteriormente con los modelos estructurales fabricados con VESTA se procede a realizar la simulación de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los modelos. Los softwares SIMULA TEM [58] y STEM_CELL [59][60] permiten realizar modelos teóricos de las posibles imágenes estructural de la interfaz, con diferentes desenfoques que se pudieran tener en el momento de hacer el análisis en un Microscopio electrónico de transmisión (MET). Posteriormente, se realiza el análisis de perfil de intensidades de estas simulaciones para identificar qué elementos compondrían la columna de átomos en los materiales. Finalmente, se realizan las imágenes de MET de la interfaz en Campo claro y Campo oscuro, y a estas imágenes realizarles FFT para medir la distancia interplanar y posteriormente correlacionar este valor con el obtenido mediante DRX, para definir la dirección crecimiento asociada a cada uno de los puntos observados

en la imagen FFT utilizando el eje de zona. Todo esto con el objetivo de crear modelos atómicos de la interfaz.

3.6. Proceso preparación y lavado de sustratos.

- Cortar los sustratos de o vidrio conductor (FTO, Greatcell solar TEC 15) de 2.5cm²
- Lavar los sustratos con jabón libre de fosfatos y tallarlo con una gaza hasta dejarlo sin manchas de polvo o grasa.
- Enjuagar los sustratos con agua para eliminar los excesos de jabón y posteriormente adicionar agua destilada para eliminar los excesos contaminación, posteriormente secar los sustratos con aire caliente.
- Sumergir los sustratos sobre un vaso de precipitado con Acetona (Fermont acetona ACS 99.9% de pureza) y luego realizar el proceso de cavitación durante 20 min, evitando que los sustratos toquen alguna superficie.
- Inmediatamente después sumergir los sustratos en un vaso de precipitado con alcohol isopropilico (Fermont alcohol isopropilico ACS 99.9%) y posteriormente realizar el proceso de cavitación durante 20 min, evitando que los sustratos toquen alguna superficie.
- Después de pasado el tiempo de cavitación, los sustratos se secan con aire caliente hasta eliminar todo excedente de solvente.
- Se colocan los sustratos en una máquina de UV y Ozono (Bioforce nanosciences UV/Ozone ProCleanerTM Plus) durante 20 min.
- Depositar la solución que se desee obtener como recubrimiento.

Capítulo 4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Las técnicas de caracterización son de gran utilidad para conocer la estructura, morfología, topografía de los materiales, con la finalidad de comprender las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales. Dentro de las técnicas más relevantes para este trabajo se encuentra la difracción de rayos-X, la microscopia electrónica de barrido, microscopia de fuerza atómica y microscopia electrónica de transmisión.

4.1. Caracterización estructural mediante Difracción de Rayos-X (DRX).

Esta técnica es una de las más utilizadas en ciencia de materiales debido a que permite obtener propiedades estructurales tales como: fases cristalinas de un material, estructuras cristalinas, direcciones de crecimiento, esfuerzos residuales y densidad de dislocaciones etc., del material.

Wilhelm Conrad Röntgen recibió el premio Nobel por el descubrimiento de la radiación de rayos-X en 1895. Él identificó que la absorción de esta radiación electromagnética depende del tipo de material, debido a que cada uno de ellos tiene una masa y una densidad distinta. Por otra parte, la radiación de rayos X tiene una unidad de medición aproximada desde 0.5 – 2.5 Å y se encuentra en medio de la radiación gama y la radiación ultravioleta [43,44]. La forma de generar radiación de rayos X es cuando los electrones son desprendidos de los orbitales del átomo en equilibrio termodinámico (estado base), y en ese instante se genera una excitación temporal del átomo y al momento en que los electrones vuelven a su estado base liberan energía debido a la transición del estado excitado a estado base. Esta energía toma forma de fotón a una longitud de onda característica de los rayos X para diferentes materiales (Cu $k\alpha$, $\lambda = 1.5405\text{Å}$) [61].

Cuando los rayos X monocromáticos (un solo matiz de color) y paralelos inciden sobre un material cristalino formando un ángulo θ con los planos h , k y l , estos rayos son difractados en todas direcciones. Pero cuando los rayos salen formando un ángulo θ y se encuentran en fase, estos rayos se denominarán interferencias constructivas. En la figura 4.1 se observan los principales instrumentos que se utilizan en el equipo de medición y un bosquejo de la geometría que se utiliza para realizar la medición, donde se presenta la distancia interplanar entre los átomos y el recorrido que tiene el haz dentro del material cristalino, donde el ángulo de difracción 2θ es el ángulo entre el rayo incidente y el rayo difractado sobre una muestra. De igual manera la intensidad difractada

de los rayos X obtenida es medida en función del ángulo 2θ , lo que produce un patrón de difracción [61].

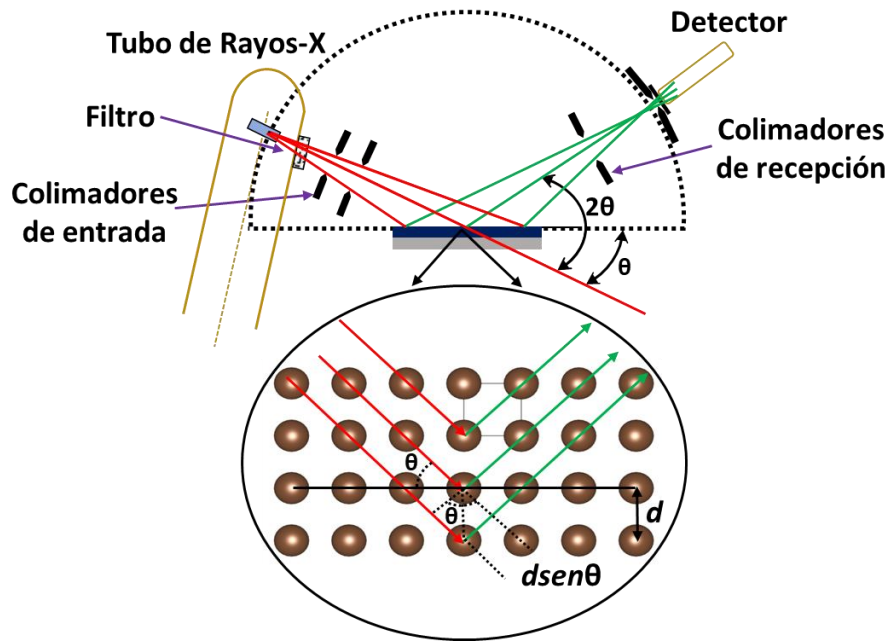


Figura 4. 1 Esquemas de la difracción de rayos x (DRX). Características experimentales y derivación de la ley de Bragg $n\lambda=2d\sin\theta$.

Para obtener los parámetros estructurales de los materiales es necesario conocer la distancia interplanar de cada uno de los picos de difracción que aparecen en el difractograma. Estas distancias están asociadas con un ángulo de difracción (2θ). También es necesario tener la longitud de onda de rayos X asociada del material ($\text{Cu } \alpha, \lambda = 1.5405\text{\AA}$) utilizado para generar los rayos inciden sobre el material y finalmente utilizando la ecuación de Bragg para determinar las distancias interplanar [61]. El fenómeno de difracción de rayos-X y los parámetros involucrados se describe por la ley de Bragg (ecuación 4.1), y en la figura 4.1 se presenta una distancia interplanar correspondiente a una estructura tetragonal (ecuación 4.2):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{Ec. 4. 1})$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a_0^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Ec. 4. 2})$$

Donde n es un número entero, θ es el ángulo de incidencia, λ es la longitud de onda del rayo X, h, k, l son los índices de Miller de los planos cristalinos, a_0 es el valor de la constante de la celda unitaria, d es la distancia interplanar y c es otro valor de la constante de la celda unitaria.

Existe una metodología que permite obtener con alto grado de certeza los parámetros estructurales para los materiales el bulto o en polvo. Esta metodología se denomina análisis Rietveld, este análisis se realiza siguiendo la metodología que utiliza Pérez *et al* [61], con el software GSAS II en la versión 2013 [61][62], utilizando como patrón de referencia el Hexaboruro de Lantano (LaB₆) y el corundom (Al₂O₃).

El R_w (ecuación 4.3) es el parámetro que se utiliza como criterios para definir que el refinamiento se encuentra en condiciones adecuadas, lo que sugiere que coincide el difractograma modelado con el obtenido de manera experimental. Cabe resaltar que este valor nunca puede ser superior el 100 % [62], y de manera ideal debe de tener valores menores al 10%.

$$R_w = \frac{Q}{N} \times 100 \quad (\text{Ec. 4. 3})$$

En la ecuación 4.3, Q es la diferencia residual entre el difractograma obtenido experimentalmente y el difractograma modelado a partir de los parámetros estructurales de que se obtienen de las bases de datos, utilizado como valor de ponderación de la desviación estándar, y N es el número de puntos utilizados en los datos [62]. Por medio del valor de la anchura a media altura (FWHM, por sus siglas en ingles) que presenta un determinado pico de difracción, es posible determinar el tamaño lateral del cristalito usando la ecuación de Scherrer ecuación (4.4) [44].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}} \quad (\text{Ec. 4. 4})$$

En la ecuación 4.4, D es el tamaño lateral del cristalito, K es la constante de Scherrer o factor de forma que toma valores entre 0.87 y 1 (para este caso se asumió $K = 0.9$), λ es la longitud de onda de los rayos X (1.5405 Å), β_{hkl} es el FWHM en 2θ expresado en radianes, θ es el ángulo entre el rayo X y el plano cristalográfico [44]. Es necesario tener en cuenta que el valor de β depende del FWHM medido y del FWHM instrumental, donde este valor depende de las condiciones de calibración del equipo con el cual se realizó la medida de DRX[43,63].

Por otro lado, la metodología de W.H. Hall [64] describe que la tensión en la red cristalina, el tamaño de cristal y el ensanchamiento del pico se relaciona con la suma de la tensión y del tamaño de cristal de la siguiente forma (ecuación 4.5):

$$\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D} + 4 \langle \varepsilon^2 \rangle \sin\theta_{hkl} \quad (\text{Ec. 4. 5})$$

Donde $\langle \varepsilon^2 \rangle$ es el promedio de los esfuerzos residuales o tensión de la red. Esta ecuación supone que la deformación del material es uniforme a lo largo de todas las direcciones

cristalográficas, teniendo en cuenta que el material tiene un cristal isotrópico y las propiedades son independientes a lo largo de la dirección de medición [64–66].

A partir de la obtención de los valores de tamaño de cristal y esfuerzo residual o tensión de la red se utiliza la metodología de Williamson y Smallman [66,67], para obtener la densidad de dislocaciones ρ utilizando la siguiente ecuación:

$$\rho = \left[\frac{\sqrt{12} \langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{Db} \right] \quad (\text{Ec. 4. 6})$$

Donde b es el valor del vector de Búrguer asociado a una estructura cristalina y a un plano cristalográfico que se desee analizar.

La obtención los esfuerzos residuales promedio se obtiene mediante el método planteado por W.H. Hall [64] y densidad de dislocaciones se realizaron de acuerdo con la metodología planteada por Williamson y Smallman [67]. Estas metodologías son ampliamente utilizadas en el área de metalurgia para análisis estructural de materiales en bulto haciendo un análisis minucioso de los patrones de difracción de rayos X, [43,66,68], pero en los últimos años se han utilizado para realizar análisis estructural de películas delgadas [63,69]. El utilizar estos métodos como herramientas en la caracterización de películas delgadas de semiconductoras con aplicaciones fotovoltaicas los hace de gran relevancia para asociarse con fenómenos que ocurren en los dispositivos fotovoltaicos.

4.2. Caracterización estructural mediante Microscopia electrónica de transmisión

La formación de imágenes mediante microscopia electrónica de transmisión se hace a partir de la interacción que tiene un cristal (con distancia interplanar d) con una longitud de onda λ de los electrones. Esta interacción produce que se difracten ondas en un ángulo específico 2θ bajo condiciones de Bragg ($2d\sin\theta=\lambda$). Las ondas difractadas forman un patrón de puntos en el plano focal posterior, es decir en el lado contrario al cristal. Debido a que los equipos de microscopia de transmisión tienen unos lentes electrónicos que permiten proyectar las ondas difractadas en un plano rectangular, este arreglo permite la observación del patrón de difracción de electrones. El espacio donde se forma este patrón de difracción se denomina espacio recíproco. Por otro lado, cuando los rayos transmitidos y difractados interfieren en el plano de la imagen genera una imagen ampliada del cristal observado, y el espacio donde se forma esta imagen se denomina espacio

real. Finalmente, la transformación del espacio real al espacio recíproco se expresa matemáticamente por la transformada de Fourier [70].

Los equipos de microscopía de transmisión tienen la posibilidad de ajustar los lentes electrónicos mediante el movimiento de las distancias focales, lo que permite obtener imágenes en el espacio real y en el espacio recíproco. Se pueda combinar muy bien estos dos tipos de análisis con el fin de obtener orientaciones cristalográficas[70]. Con el fin de tener más información se crearon otros métodos de interacción de los haces con el cristal que son llamados imágenes en campo claro, campo oscuro y alta resolución

4.2.1. Campo claro.

El campo claro en las imágenes de microscopía electrónica de transmisión se genera a partir de pasar el haz transmitido por el interior de una apertura (apertura objetivo) y posteriormente realizar la transformación al espacio real de los haces transmitidos, permitiendo observar la imagen con un contraste de grises de mejor calidad, lo que facilita la identificación de imperfecciones en la red del cristal [70,71]. Las imágenes realizadas con este método se denominan imágenes en campo claro (Ver figura 4.2 (a)).

4.2.2. Campo oscuro.

El campo oscuro en las imágenes de microscopía electrónica de transmisión se genera mediante la adquisición de información que genera el haz difractado, debido a que la amplitud del haz transmitido o difractado en el cristal se modificó por causas de la absorción o dispersión que genera el cristal analizado. La imagen que se genera a partir de esta interacción tiene un contraste oscuro que se denomina contraste absorción-difracción o contraste de amplitud [70,71]. Estas imágenes se denominan imágenes en campo oscuro (Ver figura 4.2(b)).

4.2.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

También existe otro modo de obtener imágenes mediante microscopía electrónica de transmisión, el cual consiste en formar imágenes al tomar dos haces en el plano focal utilizando una apertura del haz grande, la cual acogería los haces transmitidos y difractados para luego formar la imagen en el espacio real [70,71]. Este tipo de imagen se denomina imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (Ver figura 4.2 (c)).

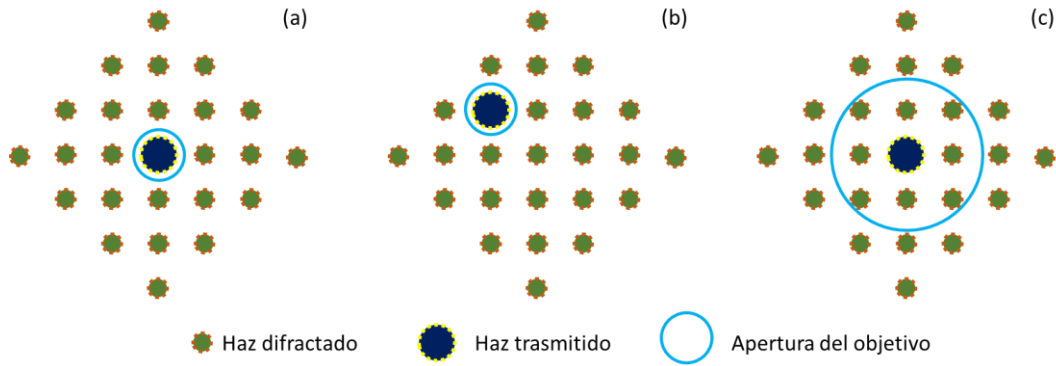


Figura 4.2 Modos de observación en el microscopio electrónico de transmisión. (a) Campo claro, (b) Campo oscuro, (c) Microscopía de alta resolución.

4.3. Caracterización morfológica realizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

El microscopio electrónico de barrido fue inventado por el físico Manfred vos Ardenne en 1937. Con este instrumento se generan imágenes y se analizan muestras en bulto. De igual manera, pueden formar imágenes con detalles y profundas que un microscopio óptico. El funcionamiento de este microscopio consiste en acelerar los electrones de un cátodo termoiónico, Schottky o de emisión de campo a través de una diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo que puede tener valores tan bajos como 0.1KeV o tan altos como 50KeV. Para valores de 0.1 hasta 5KeV se denomina microscopía de bajo voltaje y puede tener una sección transversal o diámetro del emisor termoiónico (cañón) de 10 a 50 μm . De igual manera para los cátodos Schottky y de emisión de campo puede tener diámetros del cátodo de 10 a 100nm que puede transportar un intervalo de corriente de 10^{-9} a 10^{-12} A para formar la superficie de la muestra. En la figura 4.3 se observan las partes que componen el microscopio electrónico de barrido [72].

El microscopio electrónico de barrido (MEB), es un microscopio fabricado para identificar en alta resolución la superficie de los sólidos., también utiliza un gran número de señales que provienen de la interacción entre los electrones y la superficie del sólido, lo que permite tener más información con respecto del sólido, como: composición química, morfología e imperfecciones superficiales del sólido [72]. La cálida del microscopio se mide a partir de la profundidad de foco (depende del instrumento), ruido en la imagen (depende de la muestra), resolución (influencia de la muestra si es

conductora o aislante la superficie). La profundidad de foco es la distancia a lo largo del eje óptico, lo que permite que la muestra se puede mover sin que la imagen sea borrosa [72].

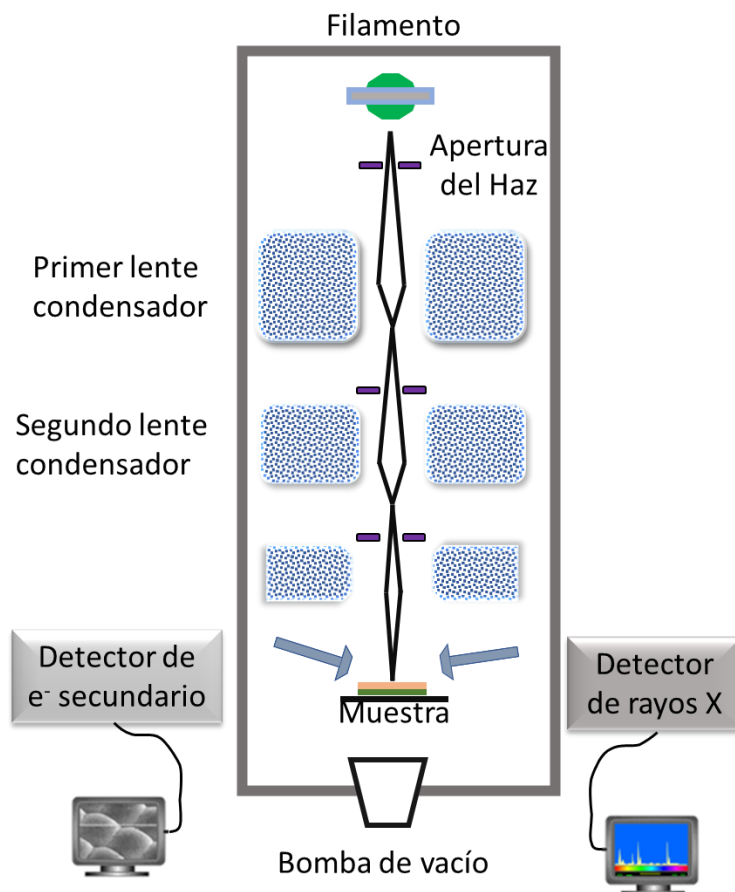


Figura 4. 3 características del microscopio electrónico de barrido.

4.4. Caracterización química mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva.

La Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDS, EDX o XEDS) es una técnica usada para caracterizar químicamente los materiales. Existen dos tipos de espectrómetros de rayos X: el primero de ellos y más convencional es el de dispersión de energía (ED, por sus siglas en ingles), el cual registra la mayoría de las dispersiones de rayos X emitidas por el material analizado y simultáneamente genera un gráfico de intensidad en función de la energía de los rayos X del fotón. El detector de ED emite una serie de pulsos proporcionales a la energía de rayos X del fotón emitido por el elemento que compone al material. El segundo espectrómetro se denomina detector de longitud de onda dispersiva (WD, por sus siglas en ingles), el cual utiliza las reflexiones de Bragg de un cristal y funciona en modo de serie con un espectrómetro que emite una longitud de onda

definida. Por este motivo el detector genera ciertas limitaciones en comparación al espectrómetro de dispersión de energía que es comúnmente usado en los equipos de microscopia electrónica de barrido [72,73]. En la figura 4.4 se puede observar la representación del análisis generado por esta técnica, donde se describen varios tipos de dispersiones, los electrones secundarios y retrodispersados que son los más utilizados para el análisis de este tipo de imágenes[73].

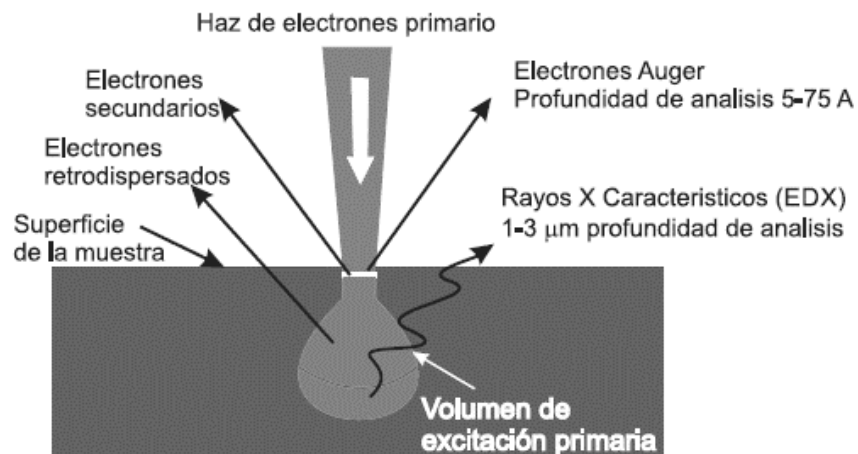


Figura 4. 4 Representación del volumen analizado creado por la interacción entre un haz de electrones y la muestra.[72].

Por otro lado, el ED usan detectores de estado sólido que se encuentran cerca de la muestra que se desea analizar, con el fin de analizar en tiempo real la interacción del material con el haz de electrones. El microscopio electrónico de barrido cuenta con un detector de rayos-X del tipo EDS, por tal motivo permite detectar elementos desde el sodio Na ($Z=11$) hasta elementos mucho más pesados. Existen muchas otras técnicas que generan valores más aproximados de composición del material, pero esta técnica permite tener una idea de la composición del material.

4.5. Metodología y Caracterización morfológica y topográfica realizada mediante Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).

El Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) palpa la superficie de un material con pequeñas protuberancias con un cantiléver que posee un radio de curvatura de aproximadamente 2 a 11 nm, que se localiza en la parte final de un cantiléver (ver figura 4.5 (a)). Cuando la punta se acerca a la superficie del material se presenta una fuerza que deflecta cantiléver, de igual manera un detector simultáneamente mide la deflexión a medida que la punta se mueve en dirección a la línea de exploración de la superficie, lo que permite realizar una imagen micrográfica de la superficie del

material. La fuerza interatómica que genera la deflexión del cantiléver es la fuerza de Van der Waals. En la figura 4.5 (b) se observa la distancia de separación de la punta del cantiléver y la superficie del material en función de la Fuerza, donde se observa dos intervalos de operación en color verde: cuando la punta está en contacto (el izquierdo) y no se encuentra en contacto (el derecho). En el primer intervalo de operación (casi cerca a cero en el eje horizontal), el cantiléver se mantiene a unos cuantos angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre el cantiléver y la muestra generan una repulsión. En el segundo intervalo el cantiléver se mantiene a decenas de angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre la punta y la muestra es atractiva [74].

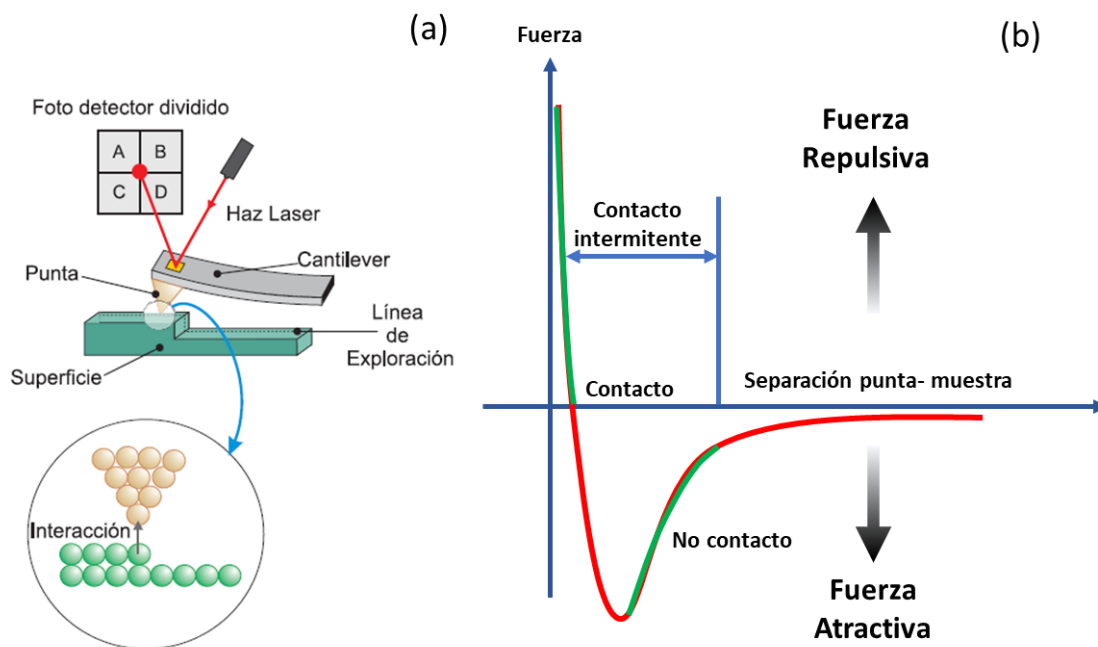


Figura 4. 5 (a) Esquema de la detección del haz para un MFA. (b) Curva de fuerza interatómica en función de la distancia,

El análisis por microscopia de fuerza atómica tiene diferentes métodos de operación que permite identificar diferentes características de las superficies. A continuación, se describen algunos métodos que existen:

- Contacto: Mide la topografía y morfología de la superficie de la muestra deslizando la punta sobre su superficie.
- Tapping: También llamado contacto intermitente, mide la topografía de la superficie de la muestra interactuando intermitentemente con la superficie del material.

- Imagen de Fase: Proporciona una imagen contrastada generada por las diferencias de adhesión en la superficie de la muestra.
- No Contacto: Mide la topografía y morfología de acuerdo con la interacción de las fuerzas de interacción de Van der Waals que existen entre la superficie de la muestra y la punta.
- Fuerza Magnética: Mide el gradiente de fuerza magnética sobre la superficie de la muestra.
- Fuerza Eléctrica: Mide el gradiente de fuerza eléctrica sobre la superficie de la muestra.
- Potencial de Superficie: Mide el gradiente de campo eléctrico sobre la superficie de muestra.
- Litografía: Se emplea una punta especial para grabar información sobre la superficie de muestra.



Figura 4. 6 Microscopia de fuerza atómica- Veeco Dimension Icon, utilizado en este trabajo para las mediciones morfológicas de las muestras.

El análisis estadístico y fractal de las imágenes se realiza a las diferentes superficies de los materiales mediante los softwares libres como: Rugos [75] y Gwyddion [76]. Este estudio se hace con el fin de realizar un análisis profundo de la superficie y de ciertas características que describen el material crecido mediante diferentes métodos. Este método utiliza la teoría fractal de crecimiento de Barabási-Stanle [77], dando como parámetros de análisis el exponente de rugosidad, la longitud de correlación lateral y la rugosidad de saturación de las superficies. Para describir la superficie del material de manera estadística se deben de realizar imágenes a diferentes ampliaciones obtenidas mediante un Microscopio de Fuerza Atómica [77].

El exponente de rugosidad (α), también se conoce como el coeficiente de Hölder, Hurst o exponente auto-afín, describe las características fractales de una superficie que se obtuvieron variando alguna condición que dependa del tiempo o de algún otro parámetro sistemático. El valor

de este exponente varía en un intervalo $0 \leq \alpha \leq 1$. Cuando $\alpha \leq 0.5$, describe que la superficie tiene una distribución aleatoria o no repetitiva. Cuando $0.5 \leq \alpha \leq 1$, se obtiene una superficie con un efecto de memoria. Es decir que su superficie en algunos instantes sube o baja en el último lapso de distancia, y se repita a lo largo del área de la imagen. En el caso cuando $\alpha = 1$, la superficie muestra una escala auto-similar y tiene un comportamiento fractal, debido a que los factores de escala en dirección horizontal y vertical son iguales y se repiten a lo largo de la superficie. La longitud de correlación lateral (ϵ) se define como la distancia más grande donde se correlacionan las alturas. es decir, la distancia entre los picos de dos superficies (ver figura 4.8).

Las imágenes que se obtienen mediante MFA se transforman a una matriz de datos que describe el valor de la altura para una coordenada x, y . En la figura 4.7 se observa el sistema de coordenadas que se obtiene para cada una de las imágenes, donde N_x y N_y describen el tamaño de la matriz cuadrada de datos. Se utilizan diferentes tamaños de ventana con el fin de identificar una tendencia de los valores de rugosidad [75,77–79].

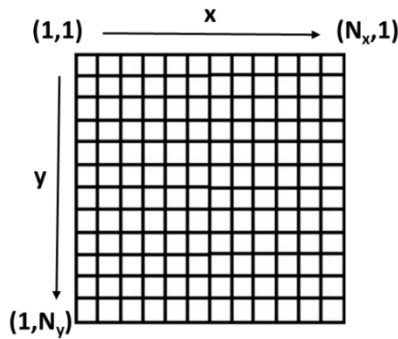


Figura 4.7 Sistema de coordenadas utilizado para el cálculo.

Se puede asociar cada punto (i, j) a la superficie del material en un plano $N_x \times N_y$ que tiene un espesor definido en función de la altura $h_{i,j} = h(i, j)$. La función de alturas debe de tener igual valor si se elige el nivel cero como el valor promedio de la función h sobre todos los puntos (i, j) . Se define la función de alturas como $h(i, j, t) \equiv h(\vec{i}, \vec{j}, t) - \langle h(\vec{i}, \vec{j}, t) \rangle$, donde $\langle h(i, j) \rangle_N = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N h_{i,j}$. La desviación cuadrática media de las alturas es la que se conoce como rugosidad y se define como $\langle \sigma \rangle_N = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i,j=1}^N (h_{i,j,t} - \langle h(i, j, t) \rangle_N)^2}$. Esta desviación depende de una parte temporal y otra espacial. Para el caso cuando las muestras fabricadas no se realizaron con alguna dependencia temporal, se debe de tomar $\langle \sigma(l, t) \rangle = \langle \sigma(l) \rangle$.

El análisis que se pretende realizar consiste en estudiar diferentes tamaños de ventana de observación, tomando un valor del tamaño de la imagen como r , el cual va incrementando desde 1 píxel hasta el tamaño total de píxeles que constituyen la imagen (512, 1024), calculando la rugosidad para cada uno de los tamaños de ventana. En la figura 4.8 se observa un esquema del perfil de una imagen de MFA, donde r es el tamaño de la ventana de observación y L es el tamaño lateral del píxel, ξ es la longitud de correlación lateral que es la distancia entre cresta y cresta. Con base en estos parámetros se define la función de correlación de altura – altura a lo largo de la dirección de escaneo X usando la siguiente formula [77,80–82]:

$$H(r = ms) = \frac{1}{N(N-m)} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{N-m} [h(i+m, j) - h(i, j)]^2. \quad (\text{Ec. 4. 7})$$

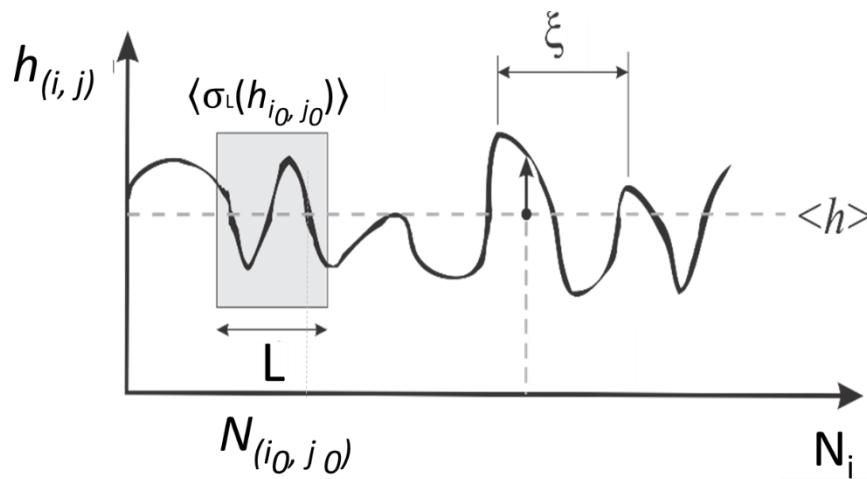


Figura 4. 8 Diagrama de una superficie rugosa

Donde $s = (\text{el tamaño lateral de la imagen}) / (\text{número lateral de píxel})$ y m es el recorrido a lo largo de la imagen ($m=1, 2, 3, \dots, N$). En este caso, $H(r)$ cambia como una ley de potencias, observándose que para tamaños de ventana pequeños la rugosidad cambia como r^α [77]. Para valores grandes de ventana r , $H(r)$ se conoce como función de correlación de alturas y está asociada con la rugosidad $\sigma(r)$. Este comportamiento antes mencionado se puede observar en ecuación (4.8).

$$H(r) = \begin{cases} br^{2\alpha} & \text{para } r \ll \xi \\ 2\sigma^2 & \text{para } r \gg \xi \end{cases}. \quad (\text{Ec. 4. 8})$$

Donde $b = \frac{\sigma^{1/\alpha}}{\xi}$ es la pendiente local y se caracteriza para propiedades de la superficie de corto intervalo. Los valores de α y ξ se puede obtener al realizar el ajuste de la grafica $\log [H(l)] \sim \log [\sigma(r)]$, donde la pendiente es 2α . Por otro lado, los valores grandes de r alcanzan una meseta y el punto de cruce entre la parte lineal creciente y la meseta (*Plateau*) determina la

longitud de correlación lateral ξ . Se debe ajustar la curva con los parámetros antes mencionados en la ecuación (4.9).

$$H(r) = 2w^2 \left\{ 1 - e^{\left[-\left(\frac{r}{\xi}\right)^{2\alpha} \right]} \right\}. \quad (\text{Ec. 4. 9})$$

El software Rugos permite hacer el análisis estadístico de los recubrimientos variando el tamaño de ventana e ir calculando los valores de los parámetros antes mencionados[75].

4.6. Caracterización de los modos normales de vibración mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

La radiación en el infrarrojo (IR) fue descubierta por William Herschel mediante algunos experimentos térmicos, que consistía en colocar un termómetro en diferentes partes del espectro de la luz solar. El primer espectrómetro fue construido por Coblentz en 1900-1910 que permitía analizar líquidos orgánicos y sólidos inorgánicos. En 1983 debido al rápido desarrollo de la tecnología de los láseres y la computación permitieron que esta técnica empezara a usarse acomplándola a otros equipos para realizar análisis industrial con mayor precisión. Al interactuar la materia con la radiación electromagnética, permite la creación de la espectroscopia infrarroja, que permite caracterizar los materiales a partir de hacer incidir radiación electromagnética en el rango del infrarrojo 12500 - 200 cm^{-1} . Esta interacción genera que los átomos oscilen produciendo vibraciones.[42]

Esta técnica permite relacionar la intensidad de las bandas de absorción que presenta un espécimen (sólido, líquido o gaseoso) con la cantidad vibraciones que presentan los enlaces. Dependiendo de la región en la que aparezcan las bandas de vibración del material, indica qué tipo de naturaleza tiene la vibración al interactuar con energía. El infrarrojo se divide en diferentes secciones donde el infrarrojo medio se encuentra entre 4000 a 650 cm^{-1} , el infrarrojo cercano se encuentra entre 12500 a 4000 cm^{-1} y el infrarrojo lejano se encuentra entre 650 y 200 cm^{-1} [42]

La información que se obtiene inicialmente con esta técnica se denomina interferograma, y estos interferogramas son difíciles de interpretar. Pero Michelson introdujo el interferómetro, que era utilizado en astronomía, al equipo de infrarrojo y posteriormente transformó la señal con la transformada de Fourier, permitiendo que el equipo de infrarrojo amplifica las señales débiles procedentes del material y convierte la información obtenida en un espectro. A esto se le denomina Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) permite identificar en muestras sólidas cambios en la energía de vibracional de una molécula como bandas en el espectro, esto permite dar importancia a los estudios realizados con esta técnica para identificar los modos normales de vibración de los materiales que contienen moléculas orgánicas.

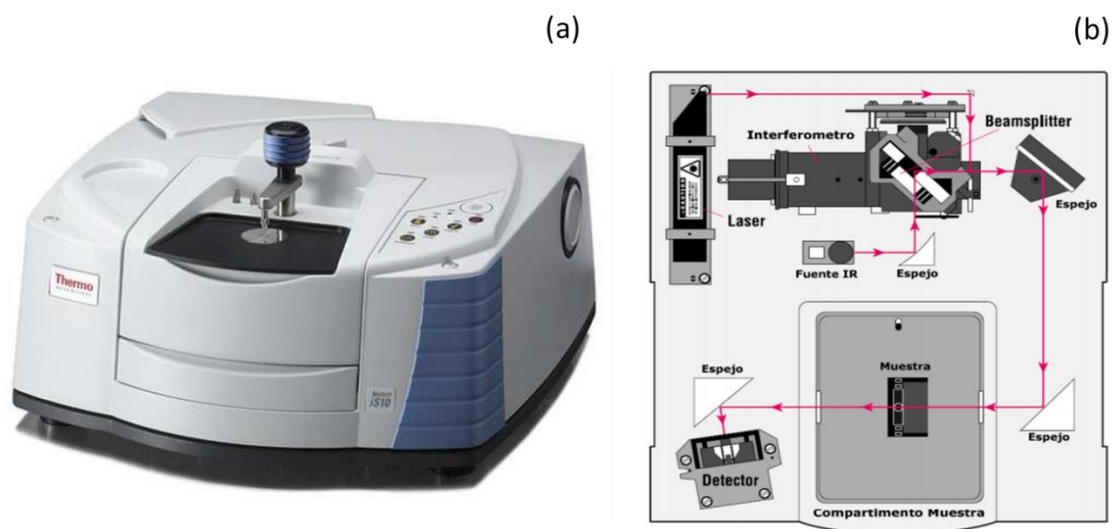


Figura 4. 9 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). (a) Espectrómetro utilizado en este trabajo y (b) Esquema de un equipo (imágenes tomadas del manual del equipo).

En la figura 4.9 (a) se observa un espectrómetro moderno que se utiliza para realizar las medidas con un intervalo de trabajo de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} . Este intervalo toma una parte del infrarrojo medio, permitiendo observar los modos vibracionales de las moléculas orgánicas. El equipo es de la marca Thermo Scientific Nicolet iS10. En la figura 4.9 (b) se observa un esquema de un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

4.7. Caracterización óptica mediante Espectroscopia Ultravioleta Visible.

La espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis) realiza mediciones de absorción, transmisión y reflexión de luz al interactuar con la materia. Este tipo de análisis abarca una región del espectro electromagnético que va desde el ultravioleta hasta el visible (100nm-1000nm), lo que permite interpretar las transiciones electrónicas de baja energía que involucran a los electrones de la banda de valencia en la región de 400nm - 800nm [83]. Para poder interpretar este tipo de transiciones electrónicas es necesario obtener la información a partir de diferentes interacciones de la luz con la

materia como lo son: la absorción, trasmisión y la reflexión, que se pueden observar en la figura 4.10.

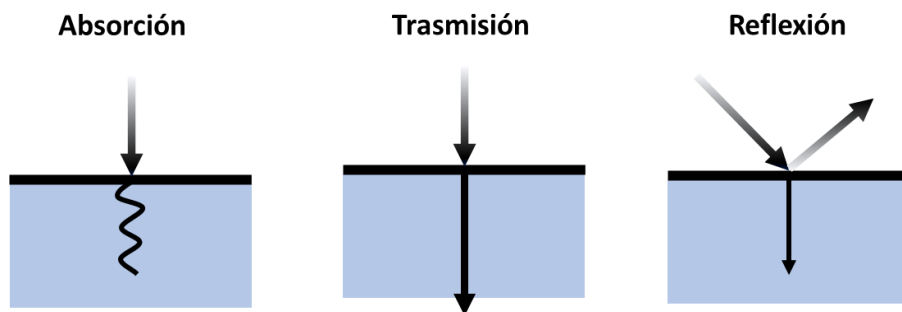


Figura 4. 10 Algunos tipos de interacción de la luz con la materia.

La radiación que se le aplica a una molécula genera que un electrón sea promovido de un estado basal a un estado excitado, provocando transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. La luz en el intervalo utilizado es absorbida por los electrones de valencia siendo estos promovidos a estados excitados de mayor energía.

Cuando la luz con una intensidad inicial I_0 incide al material que atenúa la luz hasta una intensidad final I , esta interacción se denomina luz absorbida o absorbancia que tiene una relación con la transmitancia de la siguiente forma: $A = \log T$, donde la transmitancia está dada por $T = I/I_0$ y es la radiación que no interactúa con el material o muestra.

Lambert-Bourguer y Wilhel Beer [84] propusieron que la cantidad de luz absorbida por un material es determinada mediante la longitud de onda y por la cantidad de material que debe atravesar la luz en contacto, al igual propusieron que la absorbancia es un proceso de primer orden que depende del recorrido mediante la siguiente ecuación (4.10).

$$\frac{dI}{I} = -\alpha dL \rightarrow I = I_0 e^{-\alpha L} . \quad (\text{Ec. 4. 10})$$

Donde α es el coeficiente de absorción óptica que es característico del material y L es el espesor de material o la muestra. Esto sugiere que la cantidad de luz absorbida es independiente de la intensidad de la luz. De igual manera describen que un fotón puede ser absorbido por una molécula si estos interactúan, es decir, la probabilidad de que interactúen es directamente proporcional a la cantidad de moléculas que se encuentren en la trayectoria de la luz.

Por otra parte, el coeficiente de absorción óptica α para recubrimientos se puede definir en la ecuación (4.11), donde se evalúa el comportamiento del material (película delgada) en transmitancia (T) y reflectancia (R) [85][86].

$$\alpha = -\frac{1}{d} \left(\frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right) \quad (\text{Ec. 4. 11})$$

Donde d es el espesor de la película delgada.

4.7.1. Ecuación de Tauc.

Existe método para determinar el band gap de los materiales semiconductores amorfos y con muy buena apariencia especular. Este método fue implementado y descubierto por J. Tauc et al. [87]. El hace la suposición que los bordes de las bandas de conducción y valencia son parabólicos, mediante la siguiente ecuación (4.12). Cabe resaltar que esta técnica también se puede utilizar para materiales cristalinos.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n. \quad (\text{Ec. 4. 12})$$

Donde A es una constante de proporcionalidad, E_g es el band gap, $n = \frac{1}{2}$ para semiconductores con banda prohibida directa y $n = \frac{3}{2}$ para semiconductores con banda prohibida indirecta [86][88]. En la figura 4.11 se observa el espectrofotómetro utilizado para las medidas realizadas en este trabajo.



Figura 4. 11 Espectrofotómetro UV-Vis (imagen tomada del manual del equipo).

4.7.2. Método de Kubelka-Munk.

La teoría que describen P. Kubelka y F. Munk publicada en 1931 [89–91] dice que los espectros de reflectancia se pueden transformar a partir de la siguiente ecuación (4.13).

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty}^2)}{2R_{\infty}} \quad (\text{Ec. 4. 13})$$

Donde $R_{\infty} = \frac{R_{\text{muestra}}}{R_{\text{estandar}}}$ es la reflectancia de una muestra infinitamente gruesa y K y S son coeficientes de absorción y dispersión, respectivamente. Con base en esto la ecuación de Tauc para muestras gruesas y con morfologías discontinuas queda de la forma (Ec. 4.14):

$$(F(R_{\infty})h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Ec. 4. 14})$$

4.8. Fotoluminiscencia.

La Fotoluminiscencia también se conoce como fluorometría, que es una técnica no destructiva de caracterización de materiales que permite determinar impurezas en materiales semiconductores con alta eficiencia interna [85,92]. La eficiencia interna es una medida de pares de electrón-hueco generados ópticamente que posteriormente se recombinan y emiten luz. De igual manera esta técnica es muy utilizada en detección de impurezas a nivel superficial y en algunos casos es utilizada para identificar las impurezas a niveles profundos del material, siempre y cuando estos materiales tengan una recombinación radiativa (cuando la recombinación es directamente banda a banda con una energía igual al band gap). Con base en esto la fotoluminiscencia proporciona simultáneamente información sobre diferentes tipos de impurezas, pero solo detecta impurezas que produzcan procesos de recombinación radiativa [85,92]. Esta técnica permite identificar con mucha precisión las impurezas debido a que utiliza una resolución de energía muy alta. Por otra parte, la fotoluminiscencia se trata de la creación de un par electrón-hueco por una radiación incidente, que generan una posterior recombinación de este par electrón-hueco de manera radiativa, producto de la emisión del fotón [85]. Aunque esta técnica se debe de realizar a una temperatura cercana a la temperatura del helio líquido, en la actualidad se utiliza a temperatura ambiente para obtener mapas de fotoluminiscencia de densidad de dopaje y trampas. El esquema del montaje con el cual se realizan las mediciones se observa en la figura 4.12.

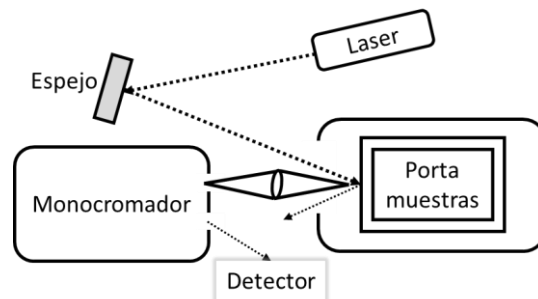


Figura 4. 12 Arreglo esquemático del equipo de fotoluminiscencia.

Las muestras que se deseen analizar deben de ser excitadas a una energía $h\nu > E_g$, con el objetivo de generar un par electrón-hueco que se recombina radiativamente para emitir fotones que son enfocados a un espectrómetro dispersivo y posterior a un detector [85].

La energía del fotón emitido por efecto de la recombinación radiativa depende de diferentes procesos. En la figura 4.13 (a) se observa una recombinación banda a banda que casi siempre se genera a temperatura ambiente y rara vez se genera a bajas temperaturas [85]. En la figura 4.13 (b) se observa la recombinación de estado excitado o excitón libre, esto es debido a que la energía es ligeramente menor que la energía de la banda prohibida que se requiere para generar un par electrón-hueco separado. Este excitón puede moverse libre mente a lo largo del cristal, pero como el electrón y el hueco se mueven juntos, esto genera que no se produzca fotocorriente [85]. En la figura 4.13 (c) se observa la recombinación de hueco libre con donante neutro que forma un excitón cargado positivamente o excitón unido [85]. En la figura 4.13 (d) se observa la recombinación de un electrón con un donante neutro, Finalmente en la figura 4.13 (e) se observa una transición radiativa conocida como donador- aceptor [85].

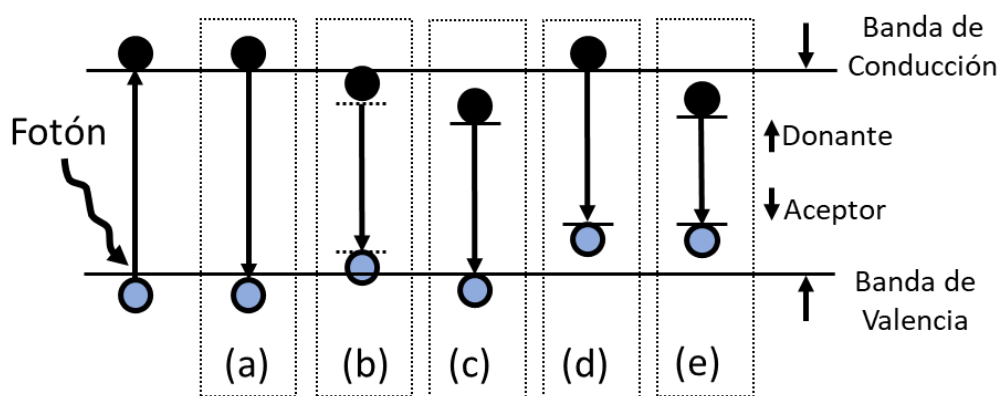


Figura 4. 13 Transiciones radiativas observadas mediante fotoluminiscencia. (a) Banda a banda, (b) electrón-hueco, (c) Hueco libre con donante neutro, (d) electrón donante neutro y (e) donador-aceptor.

4.9. Metodología para obtener la longitud de portadores minoritarios (L_n).

Se sabe que los procesos de recombinación en las celdas solares generan pérdidas en su densidad de corriente y por consecuencia disminución en la eficiencia de la celda solar. La recombinación y la longitud de difusión tienen una relación estrecha en la capa absorbidora, debido a que la carga necesita difundirse libremente por este material sin ningún obstáculo. El recorrido que pueda tener esta carga sin presentar obstáculos se denomina longitud de difusión.

La longitud de difusión depende altamente de la composición química, tratamientos térmicos, tratamientos químicos, nivel de dopaje y defectos estructurales en el material [93], y por estos motivos es necesario estudiar la influencia de la pérdida de cloro al momento de sintetizar la perovskita.

Existen diferentes técnicas para medir la longitud de difusión de portadores como es el decaimiento de la fotoluminiscencia que permite identificar y monitorear la dependencia temporal que existe entre la luz que interactúa con el material y la recombinación del electrón-hueco[85]. Otra técnica para medir la longitud de difusión es el foto-voltaje superficial (SPV por sus siglas en inglés) que permite monitorear la difusión de portadores de carga minoritarios en una superficie iluminada. Por último, el método de corriente de cortocircuito en estado estacionario que es una ampliación del método de foto-voltaje superficial [85].

4.9.1. Fotovoltaje superficial

Este método en estado estable determina la longitud de difusión de portadores minoritarios (L_n) utilizando excitación óptica. A partir de la ley de Fick, se conoce que el coeficiente de difusión (D_n) y el tiempo de vida (τ_r) de un electrón están relacionadas a partir de $L_n = (D_n \tau_r)^{\frac{1}{2}}$. Al realizar la técnica de fotovoltaje superficie se tienen los siguientes beneficios [85]:

- No es una técnica destructiva.
- La preparación de la muestra es simple (no se necesitan contactos ni altas temperaturas).
- Es un método estable con muy pocos defectos.
- El equipo es disponible comercialmente.

Por otra parte, las muestras deben de ser homogéneas y tener un espesor (d) definido. Para algunos análisis las muestras deben ser tratadas químicamente para introducir un espacio de carga (SCR, por sus siglas en inglés) de ancho w . A partir de este tratamiento la superficie SCR es iluminada con un haz de luz monocromático de energía mayor a la del band gap del material, de igual manera, la longitud de onda con la cual se irradia la superficie varía durante la medición y la superficie que no fue tratada químicamente se mantiene en la oscuridad [85]. Algunos de los portadores de carga minoritarios son generados por la irradiación óptica en la superficie no iluminada y se difunden a la superficie SCR iluminada, para que el potencial superficial o el fotovoltaje superficial relativo (V_{spv}) se mantenga estable. Este montaje debe de estar conectado a tierra para que se conduzcan los portadores en el material [85][94][95]. De igual manera, el V_{spv}

debe de ser proporcional al exceso de densidad de portadores de carga minoritaria $\Delta n(w)$ en el borde SCR. El esquema de esta medición se puede observar en la figura 4.14.

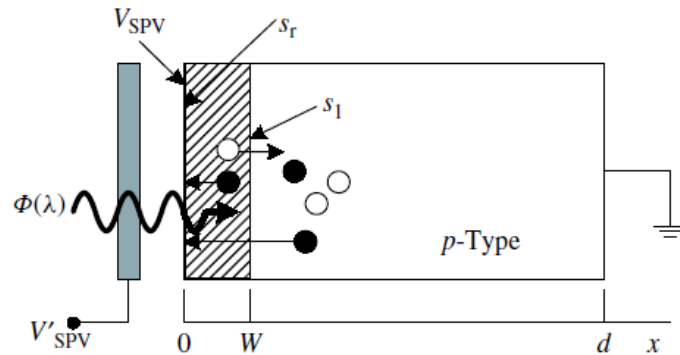


Figura 4. 14 Esquema de la medición de fotovoltaje superficial [85].

Este método tiene las siguientes restricciones:

- La muestra analizada debe de tener un área de material mucho más grande que la superficie SCR.
- El coeficiente de absorción del material debe de ser bajo para que $\alpha w \ll 1$, pero lo suficientemente grande para que $\alpha(w-d) \gg 1$.
- El ancho de la superficie tratada w debe de ser más pequeño que L_n .
- El diámetro de la luz debe de ser grande en comparación al espesor de la muestra.

A partir de la descripción anterior se define que el exceso de la densidad de portadores de carga minoritaria se describe como:

$$\Delta n(w) = \frac{(1-R)\Phi}{s_1 + D_n} \frac{\alpha L_n}{(1 + \alpha L_n)} \quad (\text{Ec. 4. 15})$$

Donde R es la reflectancia del material, α es el coeficiente de absorción, Φ es la densidad de flujo de fotones y s_1 es la velocidad de los portadores mayoritarios o huecos. De igual manera, el exceso de la densidad de portadores de carga minoritaria en $x=w$ se relacionado con el fotovoltaje superficial de la siguiente manera:

$$\Delta n(w) = n_{p_0} \left(e^{\frac{qV_{spv}}{kT}} - 1 \right) \approx n_{p_0} \frac{qV_{spv}}{kT} \text{ para } V_{spv} \ll \frac{kT}{q} \quad (\text{Ec. 4. 16})$$

Donde n_{p_0} es el número de portadores mayoritarios, q es la carga del electrón, K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura en grados kelvin y V_{spv} es el voltaje asociado al fotovoltaje

superficial. Al igualar la ecuación 4.15 a 4.16 se obtiene la siguiente ecuación considerando una densidad flujo de fotones (Φ) constante:

$$\frac{1}{V_{spv}} = \frac{n_{p0} \left(s_1 + \frac{D_n}{L_n} \right) \left(L_n + \frac{1}{\alpha} \right)}{\left(\frac{kT}{q} \right) (1-R) \Phi L_n} = C_1 \left(L_n + \frac{1}{\alpha} \right) \quad (\text{Ec. 4. 17})$$

Donde C_1 es una constante.

Por otro lado, al realizar el ajuste de la densidad del flujo de fotones para cada longitud de onda cuando se mantiene constante el V_{spv} , da como resultado la siguiente ecuación [85,95].

$$\Phi = \frac{n_{p0} \left(s_1 + \frac{D_n}{L_n} \right) \left(L_n + \frac{1}{\alpha} \right) V_{spv}}{\left(\frac{kT}{q} \right) (1-R) L_n} = C_2 \left(L_n + \frac{1}{\alpha} \right) \quad (\text{Ec. 4. 18})$$

La forma de graficar este tipo de ecuaciones y determinar la longitud de difusión se puede observar en la figura 4.15.

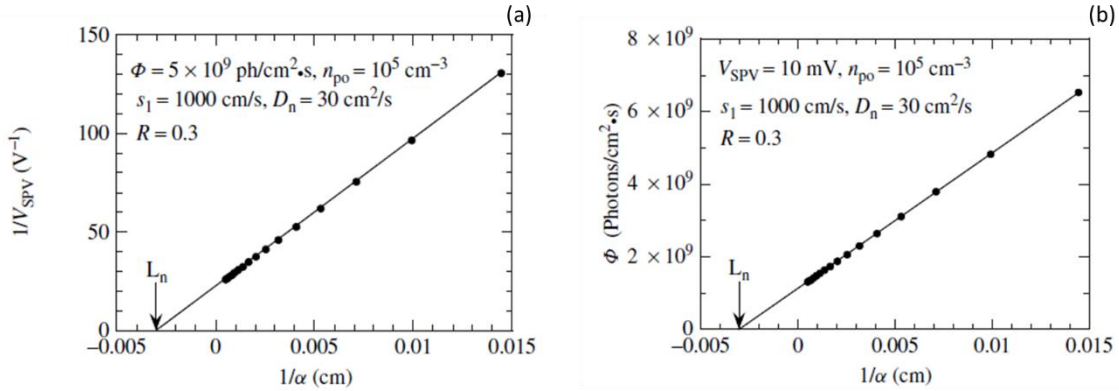


Figura 4. 15 Esquema de la medición de fotovoltaje superficial: manteniendo como constante (a) la densidad de flujo de fotones o (b) el fotovoltaje superficial [85].

4.9.2. Eficiencia cuántica externa y su correlación con la corriente de cortocircuito.

La eficiencia cuántica (EQ, por sus siglas en inglés) se define como la relación entre la cantidad de electrones fotogenerados y la cantidad de fotones incidentes a cada longitud de onda. Por otra parte, la radiación espectral del sol se relaciona con la cantidad de fotones incidente. Esta técnica permite definir las características ópticas de cada una de las capas que componen la celda solar. Por ejemplo, permite definir si el vidrio conductor deja pasar suficiente luz a la capa absorbidora, de igual manera, si la EQ tiene una intensidad baja se asocia con una alta reflexión y una baja difusión en la celda solar. La curva de la eficiencia cuántica externa se obtiene de la siguiente forma:

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{q\lambda} SR(\lambda) = \frac{J_{sc}(\lambda)}{q\phi(\lambda)} \quad (Ec. 4. 19)$$

Donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, SR(λ) es la respuesta espectral que es función de la irradiancia espectral del sol y $J_{sc}(\lambda)$ es la densidad de corriente de corto circuito que se obtiene a partir de la integración de la eficiencia cuántica externa en función de la longitud de onda (λ). Por otra parte, el flujo de fotones incidentes ϕ se define a partir de la siguiente ecuación:

$$\phi(\lambda) = \frac{SR(\lambda) \times \lambda}{hc} = C(L_n + \frac{1}{\alpha}). \quad (Ec. 4. 20)$$

De esta forma se puede asociar el flujo de fotones con la eficiencia cuántica externa y la densidad de corriente de corto circuito en función de la longitud de onda. Esta asociación se describe a partir de la siguiente ecuación en el estudio de foto-voltaje superficial [85]:

$$J_{sc} = q[1 - R(\lambda)]\phi(\lambda) \left[\frac{L_n}{L_n + \frac{1}{\alpha}} \right] \quad (Ec. 4. 21)$$

Donde q es la carga del electrón, α es el coeficiente de absorción, R(λ) es la reflectancia, $\phi(\lambda)$ es el flujo de fotones incidentes y L_n es la longitud de difusión de portadores minoritarios. Se espera que esta expresión sea válida en el rango donde α es pequeña[26].

4.10. Detalles experimentales de las técnicas de caracterización utilizadas.

El análisis de difracción de rayos-X (XRD) se realizó en el equipo Rigaku DMax-2200 system (Cu-K α con radiación $\lambda = 0.15406$ nm) con una geometría θ -2 θ y un ángulo de incidencia rasante de 0.5° y 1°, a un paso de 1°/min para las películas delgadas. De igual manera, las medidas realizadas a los materiales en bulto se realizaron en la geometría Bragg Brentano. Las imágenes de la microscopía electrónica de barrido se realizaron en el equipo Hitachi SU1510 y Hitachi FE-5500. Las imágenes de Microscopía de transmisión (MET) se realizaron en el equipo Jeol 2010.

La caracterización topográfica realizada mediante MFA de los recubrimientos se realizaron con el equipo Bruker - Veeco Dimension Icon. De igual manera, la medición se realizó en modo ScanAsyst, con una velocidad de escaneo de 0,4 hertz. Las imágenes tienen una resolución de 512 y 1024 pixeles y la punta utilizada tiene como referencia ScanAsyst HPI con una geometría rectangular y un radio de curvatura de 4 ± 2 nm. La obtención de los espesores de las muestras se realizó con un equipo de perfilometría marca Ambios XP 200.

Las medidas de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), se realizaron con un intervalo de medición de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} . Este intervalo toma una parte del infrarrojo medio, permitiendo observar los modos vibracionales de las moléculas orgánicas. El equipo utilizado es Thermo Scientific Nicolet is10. Los espectros de espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis) de los compuestos en bulto se midieron con el equipo Shimadzu UV-3200 en reflectancia difusa. Se utilizaron los equipos Shimadzu UV-1800 y UV-3101PC para medir la transmitancia óptica y reflectancia especular de las películas delgadas. Las mediciones de fotoluminiscencia se realizaron en un espectrómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS55, utilizando un intervalo de medición 700 a 900 nm, con una longitud de excitación de 735 nm.

Los análisis de la función de trabajo y de decaimiento del fotovoltaje superficial se hicieron usando la prueba Kelvin (SP technology SPS040). Las curvas de densidad de fotocorriente – Voltaje (J-V) de las celdas solares se midieron en un simulador solar Oriel 81174 bajo una iluminación AM 1.5G (100 mW/cm^2). La totalidad de los puntos barridos fue de 121 y la medición se tomó cada 66 ms. La dirección de escaneado de voltaje fue en reversa, de 1.1 a -0.1 V, y la velocidad de medición fue de 0.15 V/s. El área de iluminación de las celdas fue de 0.104 cm^2 . La medición de eficiencia cuántica externa (EQE) se realizó en un intervalo de 350 a 900 nm con un equipo Oriel QEPVSI-B, que se encuentra calibrado con un fotodetector 71889 marca Newport.

Capítulo 5 RESULTADOS.

5.1. Propiedades estructurales y electrónicas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en películas delgadas y en bulto.

El trabajo que se describe a continuación fue publicado como un artículo de investigación original en la revista *Solar Energy* el mes de agosto de 2021: *Mario A. Millán-Franco et al*, “Unveiling the electronic structure nature of twisted hybrid perovskites for solar cell applications: A combined experimental and theoretical study” [54].

5.1.1. Propiedades estructurales de la perovskita sintetizada en bulto y en película delgada.

La estructura cristalina de la perovskita híbrida es de gran interés debido a que presenta diferentes estructuras cristalinas, lo que define como un material alotrópico. Este tipo de materiales presentan algunos defectos cristalinos que los describen los autores *Stoumpos et al*, *Xie et al* y *Motta et al* [16,17,88], donde este defecto podría alterar las propiedades electrónicas, fonónicas y morfológicas de la perovskita. Por tal razón la comprensión de la estructura cristalina es importante, debido a la influencia que puede generar la presencia del catión orgánico dentro de su estructura cristalina.

En este estudio teórico experimental se pretende mostrar los cambios estructurales que presenta la perovskita cuando es sintetizado por un tiempo prolongado (material en bulto) y cuando es sintetizada rápidamente como es el caso de la película delgada. También se estudian cambios morfológicos, fonónicos y electrónicos que tiene la perovskita híbrida cuando presenta una desviación del átomo de yodo en la red y cuando no lo presenta (T y NT, respectivamente), permitiendo identificar la estructura cristalina y las propiedades que presentan las películas delgadas de perovskita híbrida.

Se realizó el proceso de síntesis de la perovskita en bulto y de película delgada sin antisolvente que se describe en el capítulo 3, sección 1. A partir de la síntesis de estos materiales se procedió a realizar el análisis estructural mediante difracción de rayos X (XRD) para los dos tipos de perovskita (ver figura 5.1). En la figura 5.1 (a) se observa que el material en bulto presenta picos que describen una alta cristalinidad del material, y también picos dobles en las posiciones de los picos de difracción característicos para la perovskita híbrida. Estos picos dobles están relacionados con deformaciones estructural del material según *C.C. Stoumpos et al*, *Xie et al* y *Motta et al* [16,17,88].

Ellos encuentran que estos picos indican la presencia de ángulo de torsión, desviación del átomo de yodo y ángulo de inclinación, respectivamente. Este fenómeno podría alterar propiedades electrónicas, fonónicas y morfológicas del material. Por tal razón la comprensión de la estructura cristalina de la perovskita híbrida es de gran importancia, debido a la presencia del compuesto orgánico dentro de su estructura cristalina. Con el objetivo de descartar cualquier tipo de contribución del equipo de medición, las medidas se realizaron a la misma velocidad y a partir de la presencia de los picos dobles en el difractograma. Se procedió a corroborar la presencia del filtro de níquel en las mediciones debido a que este filtro elimina la radiación K_{β} que podría generar la presencia de picos dobles en el material[44].

Por otro lado, en la figura 5.1 (b) se observa la perovskita híbrida sintetizada como película delgada mediante el proceso de *spin-coating*. En este patrón de difracción no se presentan picos dobles y tiene una dirección preferencia de crecimiento en la dirección (110) que corresponde a la estructura tetragonal.

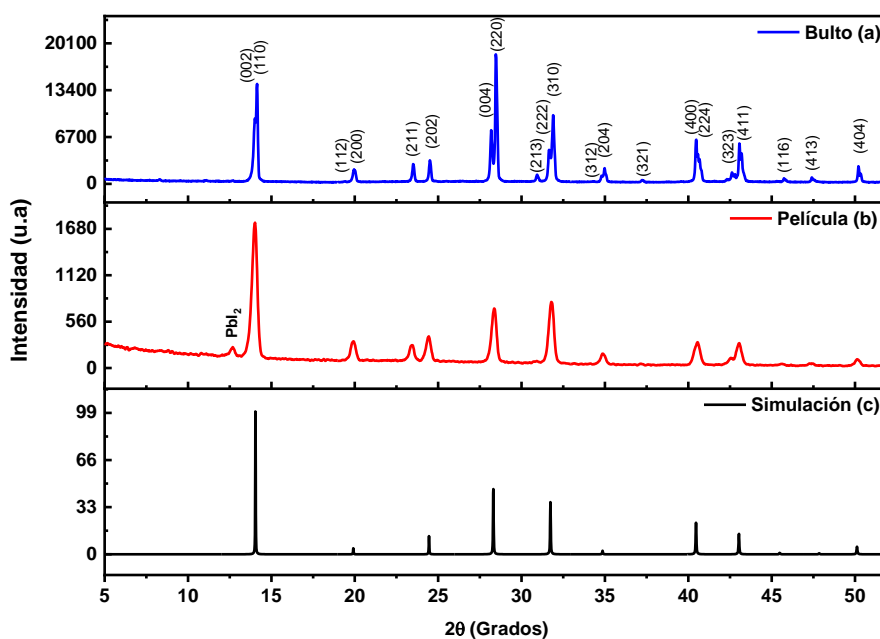


Figura 5.1 Difractogramas de los diferentes compuestos de perovskita sintetizados. (a) Compuestos en bulto, (b) Película delgada de perovskita y (c) Simulación del patrón XRD de un compuesto de perovskita sin torsión. Nota, la intensidad (eje-Y) está relacionada con el tamaño de cristal.

El refinamiento Rietveld se realizó para el patrón de difracción de rayos X de la perovskita en bulto para obtener la información sobre los parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristal, deformación, entre otros, en la estructura cristalina de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, utilizando como referencia el

JPDF 7218932 (cif) obtenido de Crystallography Open Database [96]. Con los datos obtenidos a partir del refinamiento de Rietveld, se construye un modelo de la estructura cristalina de perovskita híbrida (Figura 5.1(c)) utilizando el software Visualization System for Electronic and Structural Analysis (VESTA) [57] con una longitud de onda de cobre de 1.54 nm. En este patrón simulado también se identificaron las posiciones atómicas de los elementos que forman la perovskita, en donde se encuentra una deformación en la unión de los octaedros de PbI_6 , generando una desviación de uno de los átomos de yodo en aproximadamente 13.5° .

En la Figura.5.2 (a), se observa el modelo de la estructura cristalina de la perovskita con el ángulo de torsión (T). Por otro lado, la estructura cristalina reconstruida mediante Rietveld fue modificada, eliminando el defecto de torsión asignando la posición de 0.25 en X y 0.25 en Y, del yodo 2 y se obtiene la estructura de la perovskita no torsionada (NT), donde el patrón de los rayos X de película delgada de perovskita es igual al modelo hecho con Vesta en la Figura. 5.2 (b), sugiriendo que no existe un ángulo de torsión para las películas delgadas de perovskita obtenidas por *spin-coating*.

A partir de la descripción cristalográfica obtenida del refinamiento Rietveld se procedió a realizar un modelo de la estructura cristalina de la película delgada, sabiendo que el grupo espacial es el ($I4cm$) debido a la temperatura de la síntesis. También se calculó el tamaño de cristal de las dos muestras, a partir de su respectivo patrón XRD (ecuación de Scherer para la película delgada y Rietveld para el material obtenido como bulto); las perovskitas de bulto y de película delgada tienen tamaño de cristal de aproximadamente $4\mu m$ y 80 nm, respectivamente.

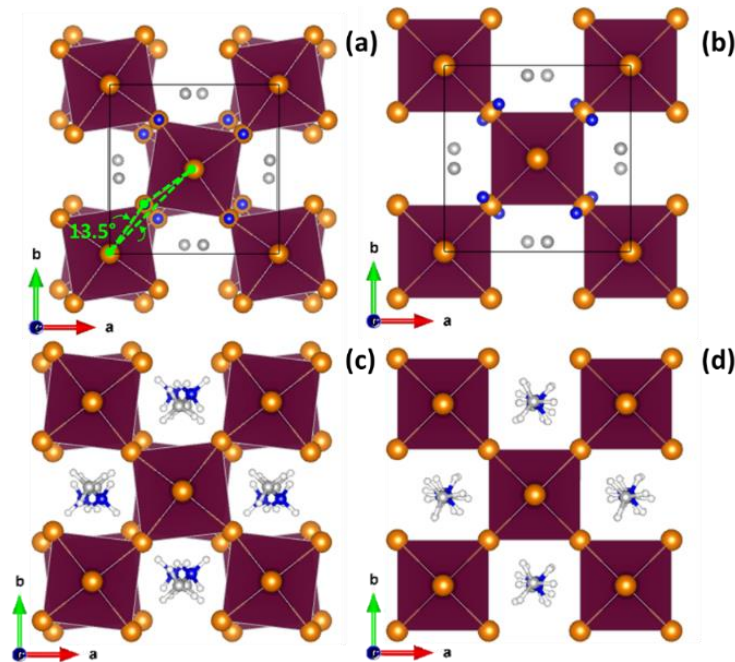


Figura 5.2 Modelos estructurales: (a) Perovskita con un ángulo de torsión de 13.5° (T), y (b) Perovskita no torsionada (NT). Modelos optimizados de (c) perovskita T y (d) perovskita NT.

En la literatura, los valores de las posiciones atómicas del carbono y nitrógeno son confusas debido a que al ser tan livianos y con un radio atómico pequeño se les dificulta interactuar con los rayos X. De igual manera existen varios autores [13,85] que sugieren que no es posible obtener las posiciones de los átomos que componen la molécula, debido a que se encuentran en constante movimiento por la energía provista por la temperatura ambiente y por la radiación solar. También, la estructura cristalina permite movimientos debido a espacios vacíos en la red cristalina. A esta misma conclusión llegan los autores [17] [16], demostrando que no es posible determinar exactamente la posición de los elementos que componen al catión CH_3NH_3^+ .

En este sentido, es un reto obtener las posiciones de los átomos del catión CH_3NH_3^+ , por lo que se procedió a hacer la optimización de la estructura cristalina realizando cálculos de DFT en el Software Quantum Espresso. En la figura 5.2 (c) y (d) se observan las estructuras obtenidas para las perovskitas NT y T, donde inicialmente se propuso un conjunto de las posiciones atómicas del catión CH_3NH_3^+ para calcular las geometrías optimizadas donde se busca encontrar las posiciones más probables de los átomos de nitrógeno, carbono e hidrógeno. Las posiciones iniciales se tomaron a partir de las coordenadas atómicas obtenidas mediante Rietveld.

5.1.2. Propiedades morfológicas de los recubrimientos y material en bulto de la perovskita.

En una escala microscópica, la morfología de un compuesto describe el resultado del crecimiento de cristales en condiciones termodinámicas de crecimiento específicas. Las Figuras 5.3 (a) y (b) muestran imágenes SEM para perovskita en bulto (T) y la película delgada de perovskita (NT), respectivamente. La perovskita T presenta granos equiaxiales en formas cúbicas y hexagonales de aproximadamente $1,5 \mu\text{m}$, mientras que la perovskita NT muestra granos más pequeños de alrededor de $0,5 \mu\text{m}$. Estas imágenes indican que el procedimiento de cristalización lenta permite una relajación de los granos y una formación de agujas, en comparación con el material de película delgada donde el proceso de cristalización se llevó de manera rápida. Esta diferencia podría generar variaciones en las propiedades de la estructura electrónica.

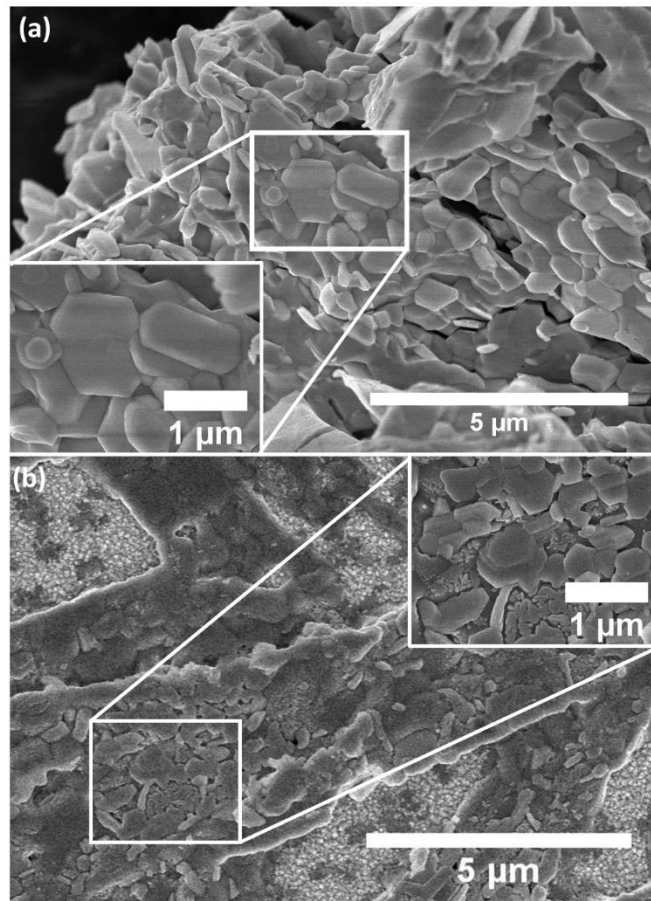


Figura 5.3 Imagen superficial SEM tomadas a 5Kx de perovskita/FTO (región blanca) (a) Perovskita en bulto T, (b) película delgada de perovskita NT. Inset de las imágenes tomada a 20Kx.

5.1.3. Análisis vibracional de las perovskitas realizado mediante FT-IR

Con el fin de comprender la interacción del compuesto orgánico con el inorgánico en la estructura cristalina, es necesario saber la interacción de la perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) con una onda electromagnética. En la figura 5.4 se puede observar el espectro infrarrojo con transformada de Fourier de las perovskitas torsionada (T) y no torsionada (NT), indicando los diferentes modos normales de vibración que presentan.

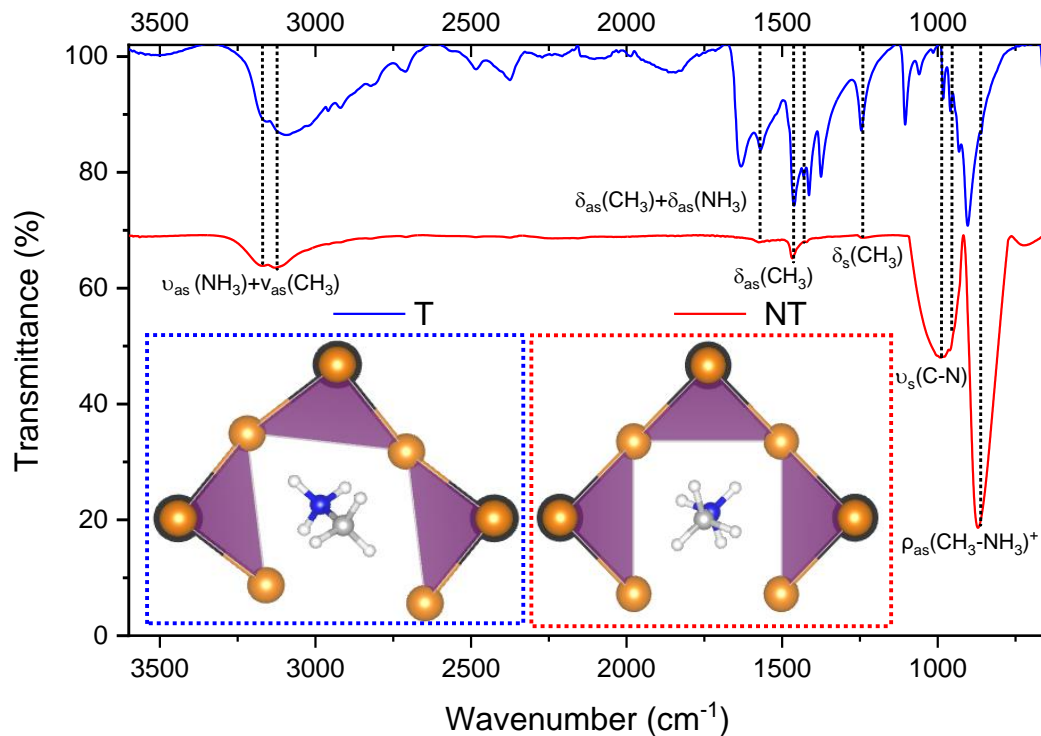


Figura 5.4 Espectros infrarrojos de las perovskitas, línea color azul es el espectro experimental de las perovskitas T y Modelo estructural del volumen donde se mueve el catión orgánico, línea color rojo es el espectro experimental de la perovskita no torsionada NT, junto con su modelo del volumen donde se mueve el catión orgánico.

Realizando la comparación del espectro de la película delgada (NT) con el material en bulto (T), se puede observar que en el material en bulto presenta 30 modos normales de vibración en comparación a los 9 modos normales con mayor intensidad que presenta la película delgada, en donde su intensidad es menor a excepción de los modos $\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3\text{-NH}_3)^+$ y $\nu_{\text{s}}(\text{C-N})$ que presentan una mayor intensidad, como se muestra en la figura 5.4. También se observa que los modos normales presentes son los que contienen principalmente enlaces con el nitrógeno.

La reducción en el número de modos normales de vibración identificados en el material NT puede ser debido a que el material tiene un crecimiento preferencial en la dirección (110) la que promueve que *rocking* y *stretching* tengan mayor intensidad, y también a que el vidrio que soporta la perovskita está interactuando. Por otra parte, realizando un estudio del espacio en el cual podría interactuar el nitrógeno con los yodos, se obtiene que el material T tiene un volumen de 128.90\AA^3 , mientras que el material NT tiene un volumen de 124.46\AA^3 . Esto indica que el material T tiene mayor grado de libertad de movimiento de la molécula orgánica que se encuentra enlazada con el yodo, lo que promoverá una mayor intensidad en los modos normales de vibración no identificados claramente en NT. El volumen donde el compuesto orgánico se puede mover se observa en la figura 5.4.

Debido a la diferencia que se observa en los espectros infrarrojos se procedió a realizar la simulación de estos espectros mediante el software Gaussian para identificar con mayor claridad los modos normales que presentan las estructuras cristalinas. En la tabla 5.1 también están los valores de las frecuencias en las que producen el movimiento contrastadas con las obtenidas mediante los cálculos teóricos. Los modos normales de vibrar que se tienen en estos materiales son las siguientes: estiramiento (*stretching*, ν), flexión (*bending*, δ), balanceo (*rocking*, ρ), torsión (*torsión*, τ) y pueden ser simétricos (*symmetric*, *s*) o asimétricos (*asymmetric*, *as*). Estos modos normales fueron identificados de manera teórica para los dos materiales. Los autores M.Perez *et al* [97], T. Glaser *et al* [98], R. Niemann *et al* [99] realizaron el estudio de este compuesto, determinando las frecuencias típicas de excitación para promover la vibración de este compuesto, permitiendo hacer la relación entre estudios obtenidos y el de los autores.

Tabla 5. 1 Modos normales de vibración de la perovskita T y NT identificados mediante simulación.

Asignación del modo de vibración	Experimental T (cm ⁻¹) [23-25]	Experimental No T (cm ⁻¹) [23-25]	Simulación (cm ⁻¹)
ρ_{as} (CH ₃ -NH ₃) ⁺ rocking	859.79	871.22	882-923
ρ_{as} (CH ₃ -NH ₃) ⁺ rocking	901.42		
ρ_s CH ₃ -NH ₃) ⁺ rocking	930.82		925-927
ν_s (C-N) stretching,	957.56	960.89	953-962
ν_s (C-N) stretching,	986.00		
ρ_s (CH ₃ -NH ₃) ⁺ rocking	1012.17		
ρ_s (CH ₃ -NH ₃) ⁺ balanceo,	1056.46		1221-1253
ρ_s (CH ₃ -NH ₃) ⁺ balanceo,	1104.58		
δ_s (CH ₃) bending	1245.88	1242.95	1404-1420
δ_{as} (CH ₃) bending	1374.19		1442-1445
δ_{as} (CH ₃) + δ_s (NH ₃) bending	1412.77	1422.30	1453-1474
δ_{as} (CH ₃) + δ_s (NH ₃) bending,	1432.24		
δ_s (NH ₃) bending	1462.03	1468.11	1485-1497
δ_{as} (CH ₃) + δ_{as} (NH ₃) bending	1568.19	1575.623	1589-1614
δ_{as} (CH ₃) + δ_{as} (NH ₃) bending	1628.15		
δ_s (I-Pb-I) + δ_s (NH ₃) bending	1842.01		
δ_s (I-Pb-I) + δ_s (CH ₃) bending	2377.79		
δ_{as} (CH ₃) bending	2486.63		
ν_s (CH ₃)+ ν_s (NH ₃) stretching	2661.69		3024-3121
ν_{as} (CH ₃)+ ν_{as} (NH ₃) stretching	2708.54		3130
ν_{as} (CH ₃)+ ν_s (NH ₃) stretching	2752.24		3131-3142
ν_{as} (CH ₃)+ ν_s (NH ₃) stretching,	2815.37		3151-3157
ν_{as} (CH ₃)+ ν_{as} (NH ₃) stretching	2868.2		3169-3193
ν_{as} (NH ₃) stretching	2920.03		3220-3234
ν_{as} (NH ₃ ⁺)+ ν_{as} (CH ₃) stretching,	2956.58		
ν_{as} (NH ₃ ⁺)+ ν_{as} (CH ₃) stretching	2993.63		
ν_{as} (NH ₃ ⁺)+ ν_{as} (CH ₃) stretching	3055.09		3237-3305
ν_{as} (NH ₃ ⁺)+ ν_{as} (CH ₃) stretching	3100.95	3130.03	
ν_{as} (NH ₃ ⁺)+ ν_{as} (CH ₃) stretching	3175.04	3173.91	
ν_{as} (NH ₃) stretching,	3502.83		3347-3372

5.1.4. Análisis de estructura electrónica de las perovskitas.

A partir del defecto encontrado en la red cristalina se procedió a realizar un análisis electrónico de las dos estructuras cristalinas, perovskita T y NT, debido a que los electrones se conducen a lo largo de los octaedros PbI_6 donde estos se conectan en sus esquinas, y que el catión $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}^+$ ocupa los espacios intersticiales de los octaedros [88][18]. Esto permite definir una correlación que pudiera existir entre las propiedades estructurales y electrónicas del material.

La curva azul de la Figura 5.5 muestra el espectro óptico de la reflectancia difusa de Kubelka-Munk para la perovskita T, y la curva roja muestra el gráfico de Tauc de transmitancia óptica y espectros de reflectancia especular de la muestra de NT. Los valores del band gap de las dos muestras se extrajeron de las curvas, dando como resultado: 1,51 eV para T y 1,46 eV para la muestra NT. La torsión en la estructura cristalina induce un cambio en la energía del band gap de los compuestos de perovskita, lo que permite definir que cualquier tipo de cambio estructural, deformación o imperfección puedan afectar los valores del band gap y la conducción de los electrones en la red cristalina.

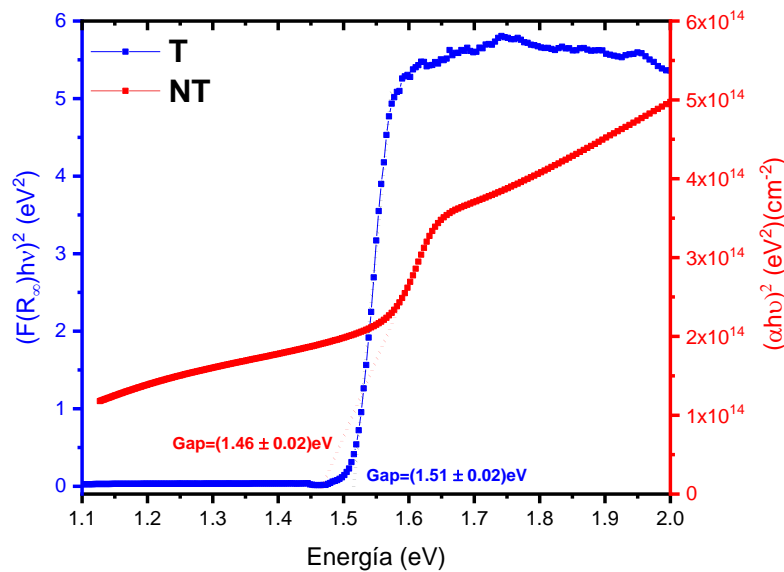


Figura 5. 5 Obtención de la energía del band gap. (a) Curva hecha con el método de Kubelka-Munk para la perovskita T y (b) grafica de Tauc para la película delgada de perovskita NT.

Los valores de la función de trabajo (WF) de los dos tipos de perovskita también midieron experimentalmente mediante la prueba Kelvin. En la figura 5.6 se observan los valores de WF de ambos materiales con la misma estequiometría, pero tienen diferentes estructuras cristalinas; dichos valores se encuentran en 5.70 y 4.61 eV para Perovskitas T y NT, respectivamente. Este último también está de acuerdo con los resultados comunicados por Olthof [100]. La Tabla 5. 2 resume los valores teóricos y experimentales de las energías de band gap (E_g) y WF de las perovskitas T y NT. De igual manera vale la pena resaltar que el valor teórico de WF para la perovskita T fueron calculados usando el software Quantum Expreso.

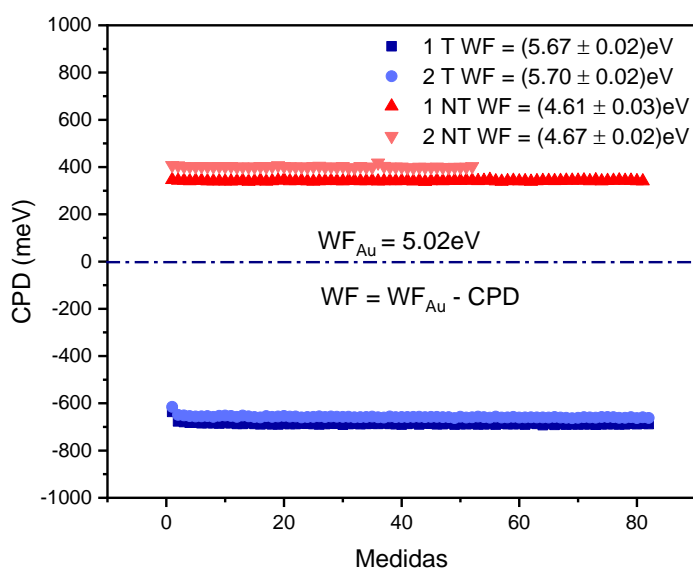


Figura 5. 6 Mediciones de la función de trabajo para la perovskita con torsión (T) y sin torsión (NT) por el método de sonda kelvin.

Tabla 5. 2 Valores teóricos y experimentales de las energías de band gap (E_g) y WF de las perovskitas T y NT.

	Experimental (eV)	Teórico (eV)
E_g NT	1.46	1.32
E_g T	1.51	1.37
WF NT	4.61	4.68
WF T	5.70	5.60 (QE)

En la figura 5.7 (a) se observa la estructura de bandas para la perovskita NT indicando que tiene un band gap de 1.32 eV y su transmisión es directa, aunque este valor difiere del obtenido experimentalmente. Es de gran importancia debido a que es menor al valor de la perovskita T que presenta un valor de 1.37eV como se observa en la figura 5.7 (b) y no muestran diferencia en su tipo de transición electrónica. De igual manera, se observan la densidad de estados electrónicos para los dos materiales donde se observa que los elementos que generan mayor influencia en el valor del band gap son el Pb en su hibridación 6p y el yodo en 5p. Finalmente, en la figura 5.7 (c) se observan dos caras (A y C) de la estructura cristalina de la perovskita, donde se ilustra las posibles rotaciones que podría tener el compuesto orgánico dentro de los espacios del intersticiales, esto con el fin de identificar de manera teórica la influencia que puede tener la rotación catión orgánico en las propiedades electrónicas de la perovskita. En la figura 5.7 (d) se observa cómo varía el band gap cuando el catión rota en la cara A, teniendo un valor máximo de band gap cuando el catión rota 180° y presenta dos valores mínimos. Cuando el catión rota a 80° y 260° y cuando el catión rota como la cara C, no se observa ninguna variación en el band gap y por eso no se coloca en la figura. Los valores de las coordenadas para los átomos de N, C y H obtenidas de manera teórica se observan en la figura 5.7 (e) y (f).

Los resultados presentados en la figura 5.7 fueron realizado en colaboración con el grupo teórico dirigido por el Dr. Muñiz, quienes realizaron diferentes estudios teóricos para las estructuras T y NT obtenidas experimentalmente, obteniendo estructuras optimizadas del catión orgánico, propiedades electrónicas como densidad de estados localizados (PDOS). Se observó el aporte que genera cada uno de los elementos cuando el material presenta defectos y cuando es completamente simétrico. De igual manera se realizó la estructura de bandas para observar fenómenos en las bandas que se presenta bajo estas dos condiciones (torsionada y no torsionada).

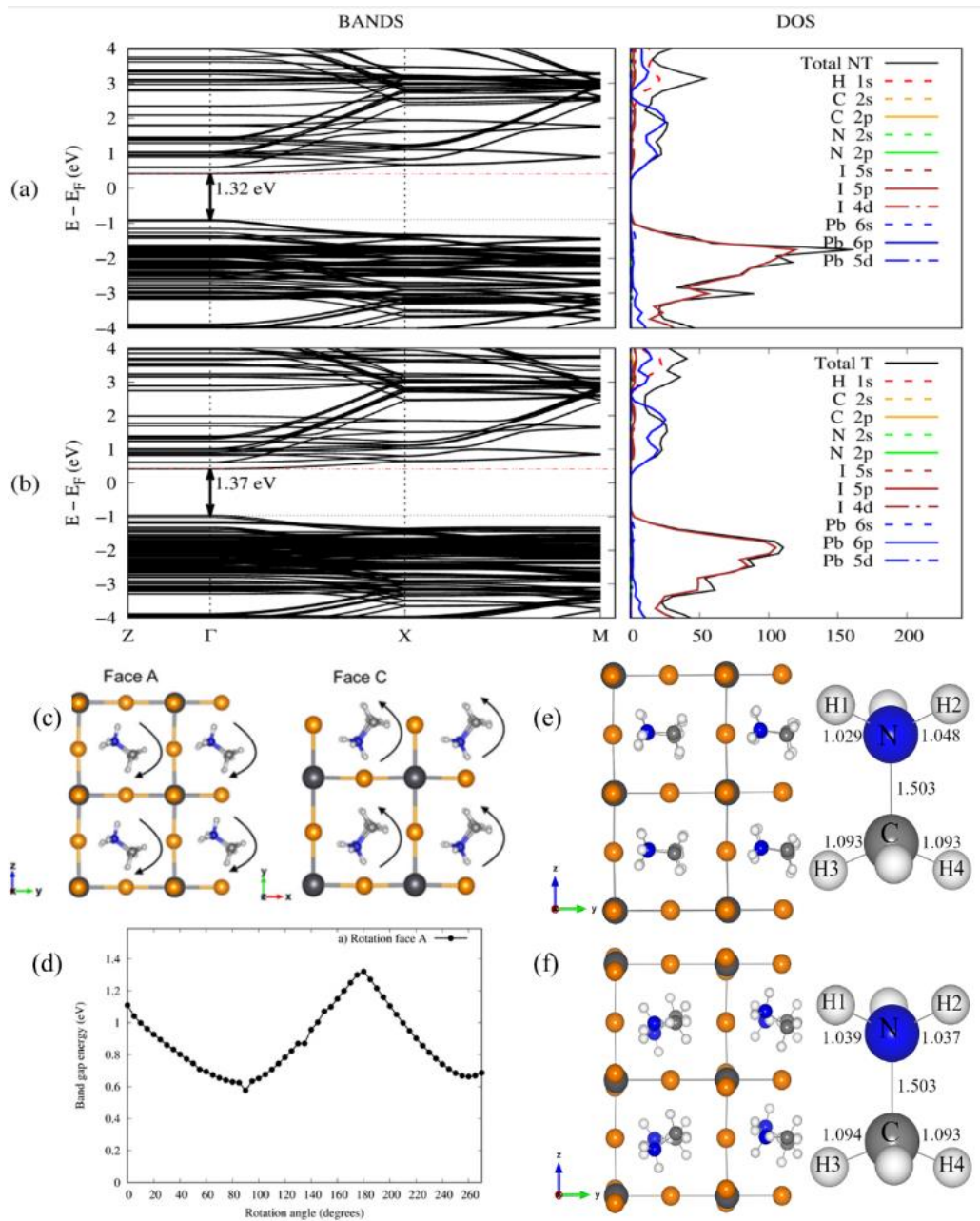


Figura 5. 7Estructura de bandas, densidad electrónica de estados (DOS) y DOS proyectados (PDOS) de (a) NT y (b) T perovskita. Dichos resultados se calcularon de acuerdo con la metodología DFT. (c) sección trasversal de las perovskitas NT que denotan la rotación del catión orgánico en la dirección (100); se denomina, cara A (lado izquierdo); y también la rotación alrededor de la dirección (001); es decir, cara C (lado derecho). (d) Perfil de energías de banda prohibida que muestra la dependencia con respecto a la orientación del catión orgánico en la cara A. Modelos moleculares optimizados mediante el uso de cálculos DFT: (e) Perovskita T (f) Perovskita NT. Las longitudes de los enlaces se dan en unidades Å.

5.2. Efecto causado por la variación del contenido de cloro en las propiedades estructurales, morfológicas y fotovoltaicas en las celdas solares de perovskita de un paso (1P).

Se realizaron variaciones en el contenido de cloro de las películas delgadas de perovskita con el fin de encontrar el contenido óptimo de cloro y entender qué efecto cauda éste a las propiedades fotovoltaicas de las celdas solares de perovskita.

5.2.1. Características ópticas de la perovskita de 1P dopada con cloro.

A partir de la metodología de preparación descrita para la perovskita híbrida por 1 paso utilizando anti solvente, se fabricaron recubrimientos de perovskita con diferentes contenidos de cloro (0, 2.5, 3.5, 5, 7, 10, 15, 20% wt). A los recubrimientos se les midieron transmitancia y reflectancia con Uv-Vis, con el fin de encontrar los valores del band gap para todas las variaciones estequiométricas propuestas. La Figura 5.8(a) muestra las curvas de Tauc de las muestras de perovskita que contienen diferentes concentraciones de cloro, y de ahí se obtienen los valores del band gap de estas. En la figura 5.8(b) se observa que existe una gran influencia del cloro al dopar a la perovskita: debajo de 5% wt el band gap es de alrededor de 1.6 eV. Cuando este porcentaje es de 7 % o mayores, el valor del band gap se encuentra alrededor de 1.8eV. Esta influencia se observa en las propiedades morfológicas de los recubrimientos debido a que su apariencia especular no es buena cuando el contenido de cloro es 7% o más.

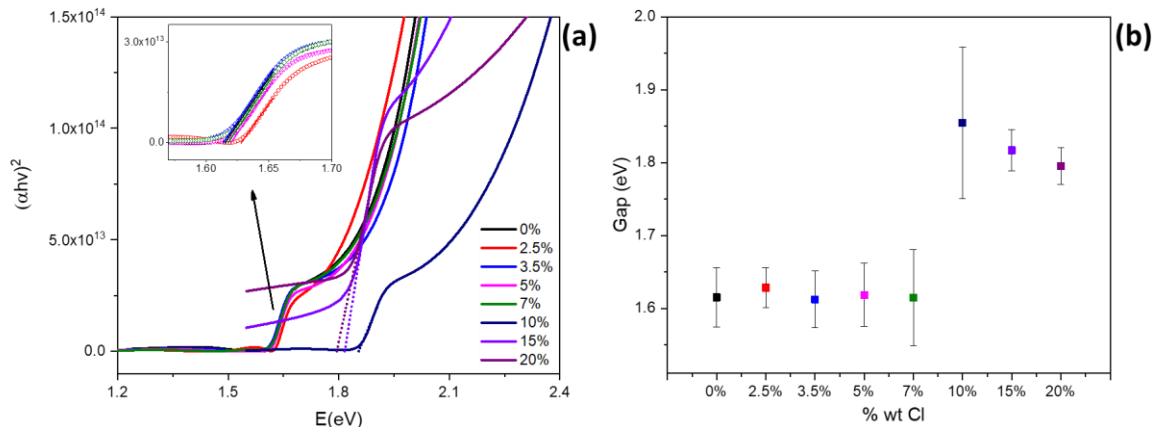


Figura 5.8 Análisis óptico de los recubrimientos de perovskita dopados con diferentes concentraciones de cloro. (a) cálculo del band gap mediante la ecuación de tauc y inset del ajuste lineal, (b) valores de los band gap s e imágenes de la superficie de los recubrimientos hechos con diferentes concentraciones.

5.2.2. Análisis morfológico de los recubrimientos de perovskita.

Debido al comportamiento electrónico de los materiales se procedió a realizar un análisis morfológico mediante MEB, con el fin de observar el crecimiento cristalino y como es afectado por la adición del cloro. Se Realizó este análisis a los recubrimientos que tienen una concentración inferior al 10% debido a que tienen un valor similar a los reportados por moreno et al [55]. En la figura 5.9, se observa que los granos tienen una forma equiaxial, y cómo a medida que se aumenta el contenido de cloro los grano se hacen más grandes y uniforme como se observa en la figura 5.9 (d) y (e). En las figuras 5.9 (a) y (b) se observan diferentes tipos de imperfecciones como son: huecos, probablemente generados por la solidificación de la solución y presencia de rayas a lo largo del grano que son atribuidas a la presencia de dislocaciones en el grano. Finalmente, en la figura 5.9 (c) se presenta una morfología intermedia con una relación en homogeneidad y tamaño de granos con muy pocas imperfecciones morfológicas tan notorias.

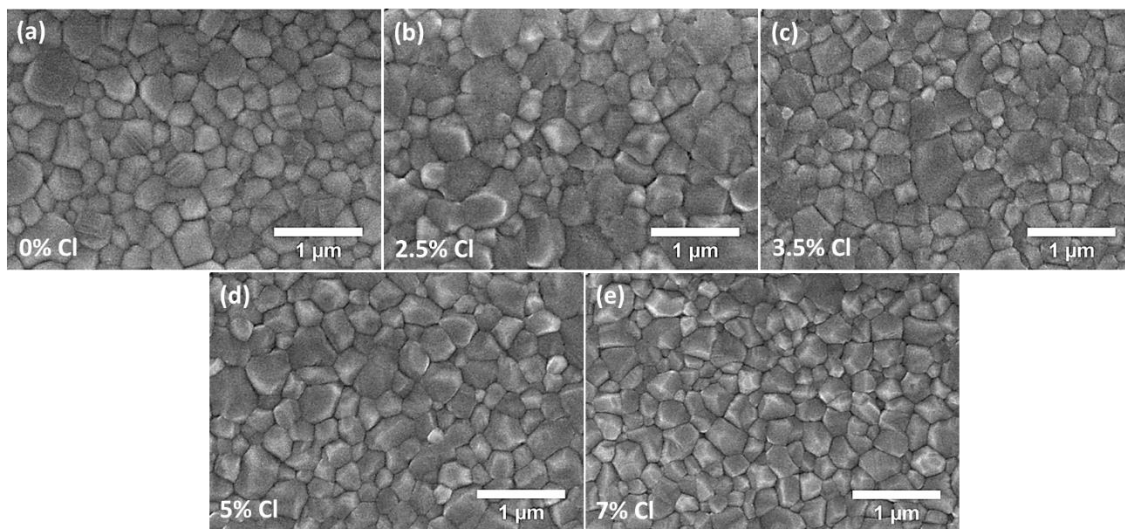


Figura 5. 9 Análisis morfológico hecho mediante SEM de los dopajes de cloro. imágenes tomadas a 30X. (a) 0% de Cl, (b) 2.5% de Cl, (c) 3. 5% de Cl, (d) 5.0% de Cl, (e) 7.0% de Cl. Se tomaron las imágenes a 30Kx.

Debido a que una baja rugosidad de la perovskita permite que se tenga un buen anclaje con la capa posterior (conductor de hueco HTL), reduciendo la posibilidad de generar recombinación en la interface perovskita/HTLs. Por tal razón, se procedió a realizar un análisis morfológico de la superficie de perovskita mediante MFA obteniendo valores de rugosidad. En la figura 5.10 (a), 0% de cloro, se observa que la superficie tiene una rugosidad baja, pero presenta granos pequeños, lo que generaría una presencia alta de defectos y una gran cantidad de fronteras de grano que

dificultarían la conducción eléctrica. En las figuras 5.10 (b) y (c), 2.5% y 3.5% de cloro respectivamente, se observa que su morfología es homogénea debido a que los granos presentan una altura similar, también los granos tienen un tamaño mayor que los de la figura 5.10 (a), lo que permitiría inferir una menor cantidad de defectos interfaciales. Finalmente, las figuras 5.10 (d) y (e), 5% y 7% de cloro respectivamente, tienen tamaños de grano más grandes con respecto a los otros recubrimientos, lo que indica que tienen una menor cantidad de defectos interfaciales, pero presentan una rugosidad elevada con respecto a los otros.

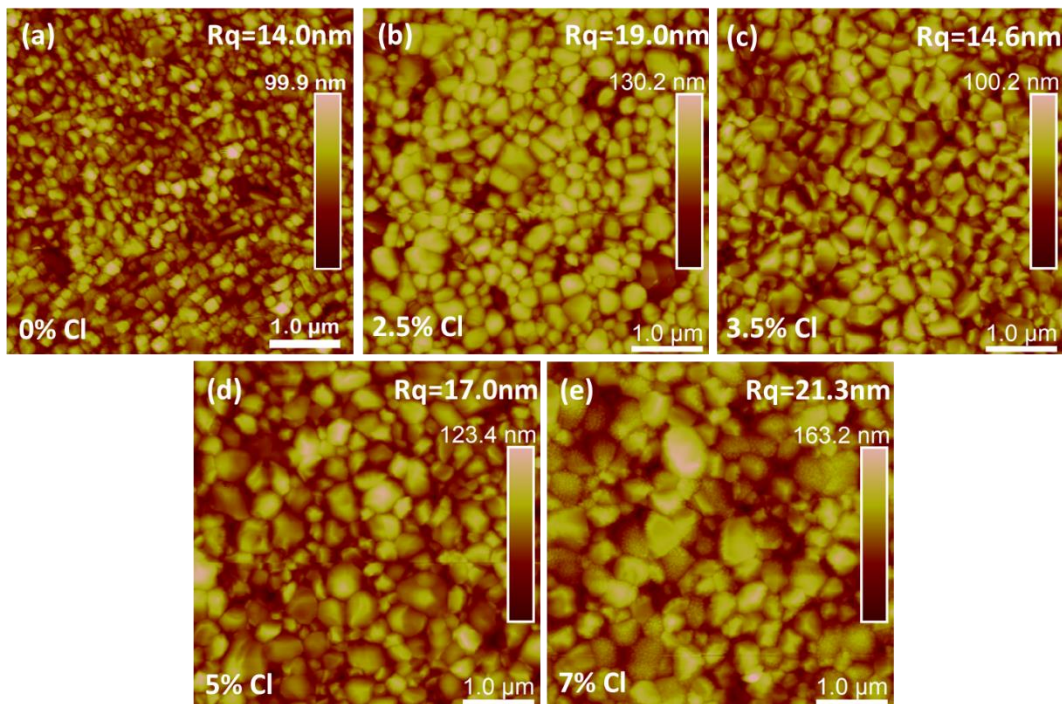


Figura 5. 10 Análisis morfológico hecho mediante MFA de los dopajes de cloro. imágenes hechas con tamaño de ventana de $5\mu\text{m}^2$. (a) 0% de Cl, (b) 2.5% de Cl, (c) 3.5% de Cl, (d) 5.0% de Cl, (e) 7.0% de Cl.

5.2.3. Análisis estructural y de fotoluminiscencia de las perovskitas dopadas con cloro.

Se procedió a realizar el análisis estructuras de las perovskitas dopadas con cloro que tienen las mejores características morfológicas, con el fin de encontrar cuál es la influencia del contenido de cloro con la cristalinidad. En la figura 5.11 se observan cinco difractogramas que describen el aumento de la cristalinidad en función del contenido de cloro, donde el recubrimiento que fue dopado con 7% de cloro tiene la mayor cristalinidad y el recubrimiento con menor cristalinidad es el recubrimiento sin dopaje de cloro, donde se observa la aparición de un pico de PbI_2 . Esto indica que el cloro permite una mejor formación de la perovskita sin la aparición de fases residuales.

Finalmente, todos los recubrimientos presentan picos con mayor cristalinidad en las direcciones (110) y (220), indicando que la perovskita presenta una alta afinidad de crecimiento con la dirección (110) y su familia de planos.

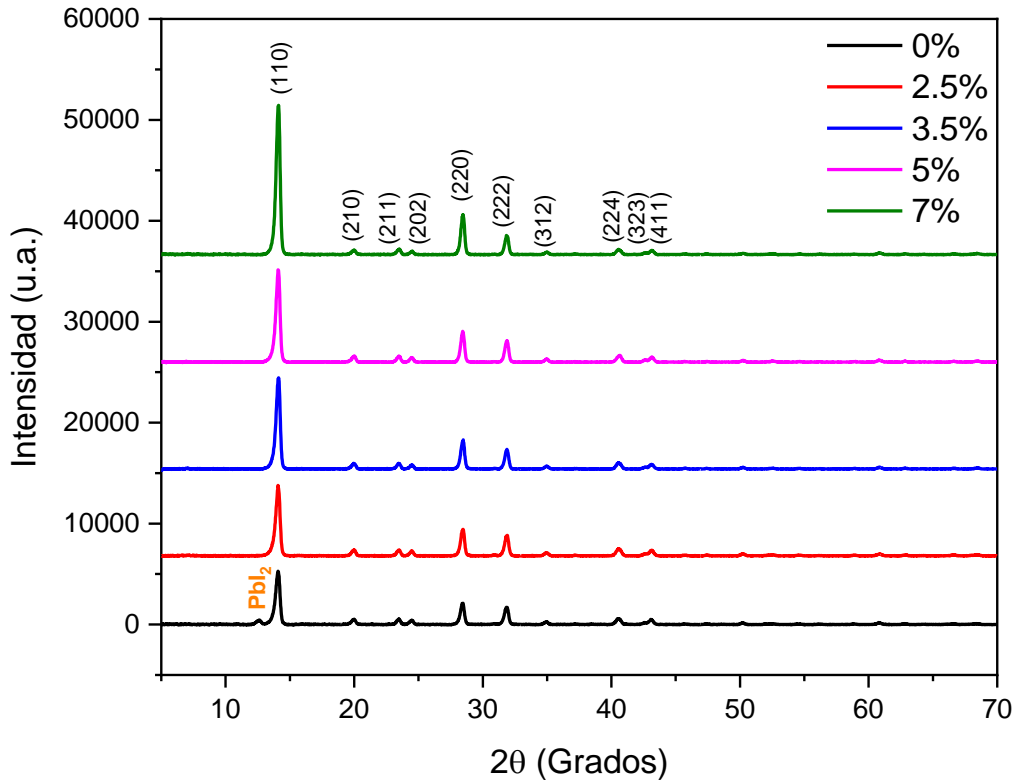


Figura 5. 11 Análisis estructural hecho mediante XRD para perovskitas con diferentes concentraciones de cloro.

Se realizó un análisis estructural minucioso de los difractogramas observados en la figura 5.11, con el fin de encontrar sus parámetros estructurales y determinar la influencia del cloro en estos parámetros. En la tabla 5.3 se observa que los parámetros de red (a y c) y el volumen de la celda unitaria (V) no presentan ningún tipo de variación significativa al variar la concentración de cloro, lo que permite concluir que no existen esfuerzos compresiles o tensiles en la red cristalina por la incorporación del cloro en la perovskita. Esto también es debido a que la diferencia entre la longitud de los enlaces I-I y Pb-I no difieren en gran medida de los enlaces Cl-I y Pb-Cl. En donde sí se puede observar un efecto significativo de la incorporación del cloro es en el tamaño del cristal (D), el cual crece en función del contenido de cloro llegando a valores máximos de 1397 Å. Cabe

señalar que este crecimiento en el tamaño de cristal da un mismo comportamiento que los análisis morfológicos hechos mediante MEB y MFA.

Tabla 5. 3 Parámetros estructurales obtenidos mediante XRD para las diferentes variaciones del contenido de Cloro en perovskitas.

	a(Å)	±δ	c(Å)	±δ	V(Å ³)	±δ	D(Å)	±δ	<ε ² >	±δ	ρ (line/m ²)	±δ
0%	8.89	0.01	12.5	0.1	992	11	684	3	3.3E-06	6.9E-07	184247	-908
2.50%	8.89	0.01	12.4	0.4	981	28	700	3	8.7E-06	1.4E-06	292342	-1442
3.5%	8.88	0.01	12.5	0.3	986	20	997	5	1.2E-05	1.3E-06	242673	-1199
5%	8.88	0.01	12.5	0.3	984	22	982	5	1.2E-05	1.2E-06	247119	-1220
7%	8.88	0.01	12.5	0.3	985	20	1397	7	3.0E-06	8.0E-07	86300	-426

Con los datos obtenidos a partir de las mediciones de difracción de rayos X que se observan en la tabla 5.3, se procedió a realizar la figura 5.12, donde se observa el comportamiento de los parámetros estructurales con los diferentes dopajes de cloro con más claridad. Se presentan los valores del tamaño de cristal, los esfuerzos residuales promedio (<ε²>) y la densidad de dislocaciones (ρ) para cada una de las variaciones. Se observa que los valores de los esfuerzos residuales presentan valores máximos en los recubrimientos que contienen 3.5 y 5 % de Cloro, con un valor de 1.2x10⁻⁵, indicando que estos dopajes afectan la interacción del material con su interfaz o con la interacción que tengan entre los cristales que conforman el grano. Finalmente, se observa que la densidad de dislocaciones se mantiene constante para los contenidos de cloro de 2.5, 3.5 y 5%, indicando que al adicionar pocas cantidades de cloro estas promueven dislocaciones máximas en estos dopajes. Pero luego de dopar con un 7% de cloro la densidad de dislocaciones se reduce significativamente hasta 86300 line/m², siendo este valor menor que la densidad de dislocación de la muestra fabricada sin dopaje (184247 line/m²).

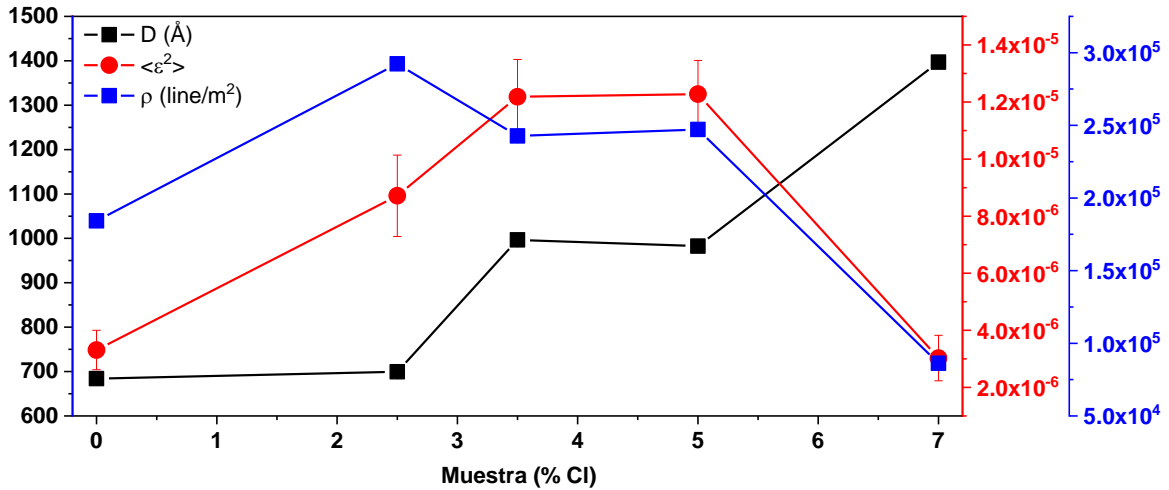


Figura 5.12 Parámetros estructurales obtenidos mediante XRD para las variaciones en el contenido de Cloro en perovskitas.

Se realizó fotoluminiscencia para los diferentes dopajes de cloro en la perovskita, donde se encontró una alta similitud al comportamiento de los valores observados mediante rayos X. En la figura 5.13 se observa que la intensidad medida es similar para los dopajes de 0%, 3.5% y 5%, confirmando que los materiales dopados presentan una relación directa entre el tamaño de cristal y la densidad de dislocaciones, promoviendo que el fenómeno de recombinación en estas muestras sea similar; pero al observar la muestra con 2.5% de cloro, esta presenta una baja intensidad lo que está relacionado con una alta recombinación de portadores debido a que presentan tamaños de cristal pequeños y por consiguiente muchos defectos cristalinos (dislocaciones) generan recombinación. Finalmente, se observa que el recubrimiento con mayor dopaje (7%) presenta la mayor intensidad indicando que tiene la menor cantidad de recombinación de portadores y de igual manera se encontró que tiene el mayor tamaño de cristal y la menor cantidad de dislocaciones en su red cristalina.

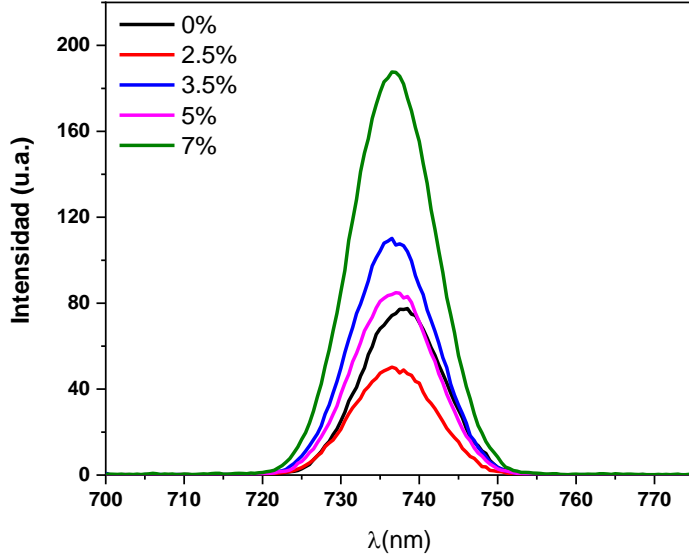


Figura 5.13 Espectros de fotoluminiscencia para las variaciones en el contenido de cloro.

5.2.4. Análisis de los dispositivos fotovoltaicos fabricados con las variaciones en el contenido de cloro.

Con el fin de observar el comportamiento de la adición de cloro en la perovskita se fabricaron celdas solares. En la figura 5.14 se observan los valores obtenidos a partir de la curva J vs V para cada uno de los dispositivos. Se observa en la figura 5.14 (a) que el valor del Voc para todos los dispositivos es similar debido a que el TiO₂ es el mismo, el cual presenta buena cristalinidad y la fase cristalina anatasa altamente definida, pero los dispositivos sin ningún tipo de dopante presentan el menor valor, indicando que no tiene una buena interacción la perovskita y el TiO₂, generando así la formación de corrientes de fuga. En la figura 5.14 (b) se observa el comportamiento de la densidad de corriente donde los dispositivos que con menores valores son los que no presentan cloro y los dispositivos con menor dispersión en este valor son los dispositivos que se doparon con 2.5% de cloro, aunque los dispositivos dopados con el 7% cloro presentan datos con una mayor dispersión, estos valores en algunos casos son más elevados que los dopados con 2.5% de cloro. En la figura 5.14 (d) se observa que todos los dispositivos dopados tienen en promedio 16% de eficiencia lo que indica que en el intervalo de dopantes de 2.5 a 7 % puede presentar la misma eficiencia, de igual manera los dispositivos dopados con 5 y 7% presentan la menor dispersión, lo que nos indica que sus capas tienden a ser reproducibles y homogéneas. Finalmente, la figura 5.14 (c) presenta un factor de forma similar en todos los dispositivos dopados a excepción de los dispositivos sin dopar.

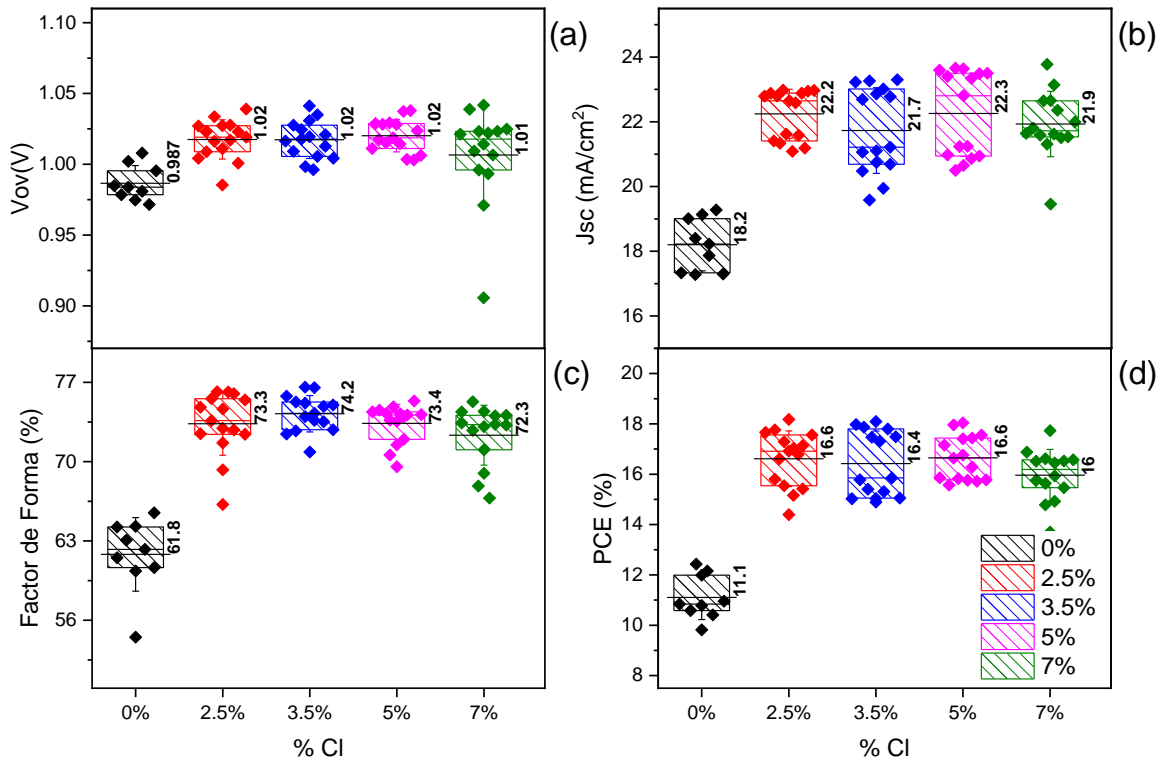


Figura 5. 14 Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares preparadas con variaciones en el contenido Cloro, (a) Voc (V), (b) Jsc (mA/cm²), (c) Factor de forma (%), (d) PCE (%).

En la figura 5.15 se observa la eficiencia cuántica externa junto con el comportamiento de la densidad de corriente a lo largo de diferentes longitudes de onda. A partir de este análisis se observa que los dispositivos que presentan menor intensidad en EQE son los dispositivos fabricados con 0% y 7% de cloro. También se observa que los dispositivos tienen una mala interacción entre la perovskita y el TiO₂, debido a la aparición de una cavidad en los valores de EQE en el intervalo de 600-700nm que es cercano a la interacción de estos materiales, de igual manera el comportamiento de la densidad de corriente para estos dispositivos con 0% de cloro es baja. Posteriormente los dispositivos con 2.5 y 5% de cloro presentan un comportamiento similar en la EQE y en la densidad de corriente, lo que es consistente con los valores fotovoltaicos y finalmente el dispositivo que tiene el mejor comportamiento el dopado con cloro en 3.5% de cloro, debido a que presenta el mayor valor de densidad de corriente y también una intensidad de EQE elevada, pero de igual manera este dispositivo presenta defectos en la interfaz entre el TiO₂ y la perovskita generando corrientes de fuga.

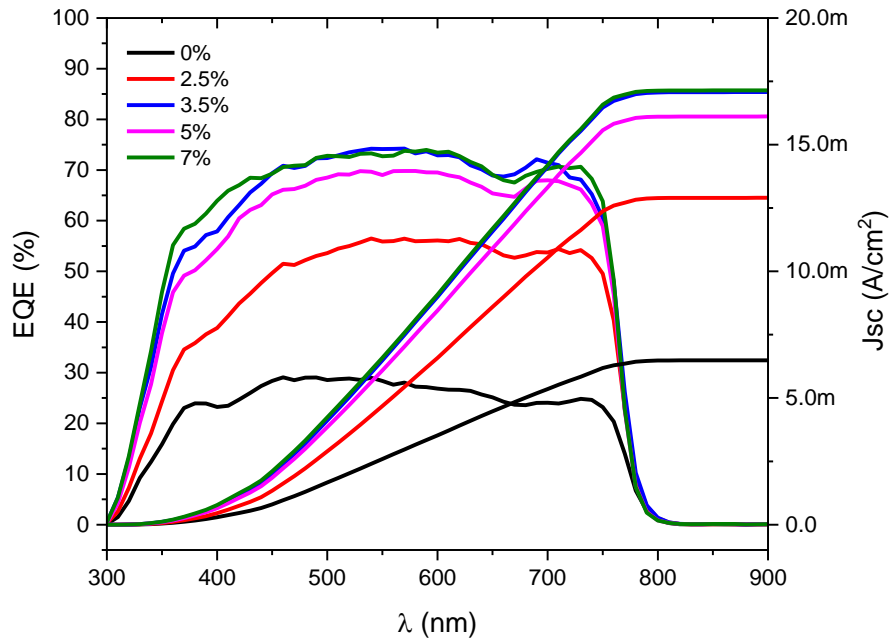


Figura 5. 15 Eficiencia cuántica y variación de la densidad de corriente para las variaciones en el contenido de cloro.

A partir de los valores de EQE y de Uv-vis se procedió a realizar la obtención de la longitud de difusión de portadores minoritarios para las perovskitas dopadas con cloro. En la figura 5.16 (a) y (b) se observa que los dopantes influyen en la obtención de un valor de longitud de difusión mayor. La perovskita con mayor longitud de difusión es el que tiene 2.5% de Cloro con un valor de 1.4 μ m, seguido del que no posee cloro con 800nm, esto es debido a que el yoduro de potasio genera que los grano sean más grandes y se disminuyan los defectos que presente la perovskita. Por otro lado, se observa que los dopajes de 3.5, 5 y 7% tienen una longitud de difusión baja, pero tiene valores altos de eficiencia, esto es debido a que el TiO₂ meso poroso permite que se genere una buena extracción de electrones en cortas distancias.

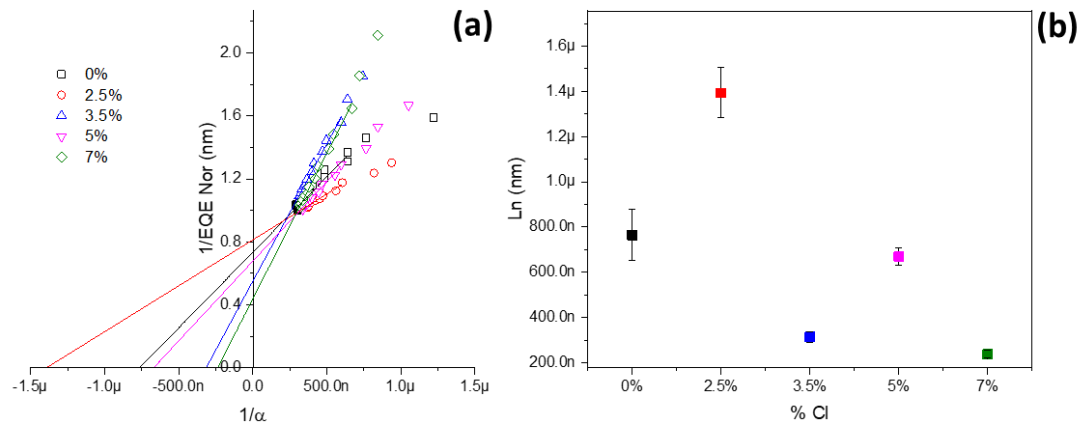


Figura 5.16 Obtención de la longitud de difusión de portadores para las variaciones en el contenido de cloro, (a) metodología de obtención $1/EQE$ Vs $1/\alpha$, (b) valores de longitud de difusión (L_n).

5.3. Metodología de sustituciones del Cloro en la Perovskita híbrida sintetizada por el método de dos pasos (2P).

La perovskita híbrida más conocida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se puede obtener a partir de yoduro de plomo (PbI_2) y yoduro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$). El anión haluro de yodo (I) se puede sustituir total o parcialmente por el cloro (Cl). Cada uno de los precursores mencionados aporta un porcentaje de yodo a la estructura de la perovskita. El PbI_2 aporta un valor aproximado de 41%w de yodo y el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ aporta un valor de 20.5%w de yodo a la estequiometría de la perovskita, esto se puede observar en la tabla 5.4. Debido a que el porcentaje de yodo en la perovskita es elevado, este se podría identificar mediante diferentes técnicas de caracterización como: La espectroscopia de energía dispersiva (EDS), Fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopia de masas (EM) y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), entre otras. Para esta investigación es de gran interés observar la influencia que tiene el cloro en la perovskita, debido a que este puede aumentar la longitud de portadores, aumentar la cristalinidad y aumentar la conductividad eléctrica, etc. [25][26][28].

Tabla 5. 4 Peso atómico y porcentaje en peso de los elementos que componen la perovskita.

	PbI_2		$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$		$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$		
	Pb	I ₂	I	C	N	H ₆	
Peso atómico (g/mol)	207.2	253.8	126.9	12	14	6	619.9
% Peso	33.42%	40.94%	20.47%	1.94%	2.26%	0.97%	100%
Total Yodo	61.41%						

5.3.1. Metodología de obtención del contenido de cloro mediante EDS

La principal técnica de análisis para identificar y tener una aproximación del contenido elemental de la perovskita de forma rápida es la espectroscopia de energía dispersiva de Rayos-X (EDS por sus siglas en ingles), debido a que es una técnica que permite realizar análisis rápidos en áreas grandes y se cuenta con ella en el instituto de energías renovables (IER-UNAM). De igual manera, es una técnica de gran utilidad debido a que es sensible a cambios en la composición química de las muestras y realiza la identificación del cloro como dopante en la perovskita.

El EDS es una técnica de caracterización de materiales semi-cuantitativa y se puede utilizar para obtener valores cercanos a las concentraciones reales, siempre y cuando la concentración sea elevada [72][101]. Una de las desventajas del EDS es el traslape de las bandas asociadas a la energía dispersiva de rayos X de cada uno de los elementos que componen el material, debido a que esto

daría valores erróneos en la composición química del material. La perovskita al tener diversidad de elementos químicos permite que los elementos como son el Pb, Cl, C y N, tengan energías dispersivas similares y esto ocasiona imprecisiones en la medida. En la tabla 5.5 se observan los valores energéticos de algunos elementos presentes en el análisis EDS de la perovskita híbrida.

Tabla 5. 5 Energías de dispersión de los componentes en el recubrimiento [101].

Elemento	KeV	Transición
Cl	2.62244	K α
	0.34127	L α
Pb	10.5516	L α
	2.342	M
I	3.9377	L α
Ca	3.691719	K α
Mg	1.253688	K α
Na	1.04098	K α
Si	1.739985	K α
C	0.277	K α
N	0.392	K α
O	0.525	K α

Como se observa en la tabla 5.4 el máximo contenido de yodo en la perovskita híbrida es de 61.5%w y que la técnica EDS no es confiable para identificar concentraciones bajas, se propone realizar el dopaje del cloro en concentraciones elevadas, con el fin de ser identificado fácilmente el Cloro sin que se traslapen las bandas y generen valores erróneos. Se propone iniciar con un dopaje del 12.3%w de Cloro, que representa 20% del yodo sustituido que será remplazado por el cloro como dopante en la perovskita. Este porcentaje se eligió debido a que es una concentración elevada sin llegar a afectar significativamente las propiedades morfológicas de la perovskita.

5.3.2. Determinación del contenido de cloro de los precursores de la perovskita.

Aunque la perovskita se puede dopar utilizando sus precursores principales como lo son CH₃NH₃I y PbI₂, es necesario saber el efecto que causa el dopaje de cloro en los recubrimientos utilizando cualquiera de estos dos precursores. De igual manera, se debe tener en cuenta el efecto morfológico causado por la aplicación de un tratamiento térmico de 10 minutos a 100°C para completar la síntesis de la perovskita, debido a la necesidad de evaporar el exceso de solvente y generar una cristalización del material. Con el fin de identificar cambios en la estequiometría de la perovskita dopada con cloro, se propone realizar análisis estequiométrico mediante EDS para

obtener un valor aproximado a del contenido de cloro que se obtiene a partir de cualquiera de los dos precursores utilizados para la síntesis.

Mediante la espectroscopia de energía dispersiva (EDS) se puede realizar una estimación del contenido de cloro en los recubrimientos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ que se doparon con un 20% de Cloro. El contenido de cloro en la película delgada perovskita podría ser afectado debido a los procesos de síntesis de las películas y a la volatilidad de los solventes con los cuales se disuelven los precursores. Con base en esto, se realizaron estudios de la influencia del tratamiento morfológico con isopropanol (IPA) en las películas de $\text{PbI}_{2-x}(\text{Cl})_x$, debido a que es necesario realizar este proceso para que aumente el área de contacto y la rugosidad entre el $\text{PbI}_{2-x}(\text{Cl})_x$ y el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, permitiendo así formar la perovskita como lo describe Moreno et al [55]. También existe la influencia que puede generar la filtración de la solución de los precursores ($\text{PbI}_2 + \text{PbCl}_2 + \text{N-N dimetilformamida}$), debido a que pueden quedar partículas sin disolver. De igual manera la adición de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ puede afectar la formación la perovskita y su contenido de cloro. Estos procesos permiten definir qué tan viable es dopar con cloro la perovskita mediante el método de dos pasos, utilizando como precursor dopante el PbCl_2 o el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$.

Para realizar el análisis de composición para cada una de las muestras se realizaron tres mapeos químicos en diferentes áreas con un área aproximada de 1 mm^2 y a 100x aumentos con el fin de tener valores promedio y que no fuera un análisis puntual.

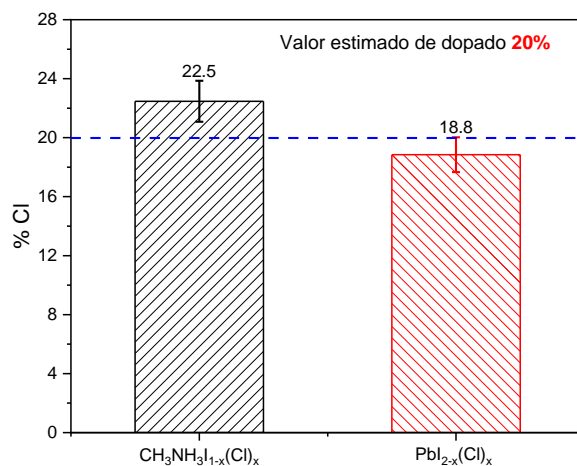


Figura 5. 17 Valores del porcentaje en peso del cloro obtenidos mediante EDS, para los recubrimientos de $\text{PbI}_2 + \text{PbCl}_2$ ($\text{PbI}_{2-x}(\text{Cl})_x$) y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}_{1-x}(\text{Cl})_x$).

En la figura 5.17 se observan los valores obtenidos para los recubrimientos de perovskita dopados con cloro utilizando las mezclas de reactivos: $\text{PbI}_2 + \text{PbCl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$. En este análisis se observa que los valores estimados para estas sustituciones coinciden con el 20% propuesto, pero

nos da un indicio que el dopar la perovskita con los precursores $\text{PbI}_2 + \text{PbCl}_2$ podría generar pérdida de cloro. Este análisis permite sugerir que la metodología de análisis EDS es adecuada y confiable para poder determinar contenido de Cloro aproximado, de igual manera, ayuda a identificar cambios en la concentración de cloro que pueden ser generados por los diferentes procesos síntesis de la perovskita.

5.3.3. Pérdida de cloro en los recubrimientos de perovskita sintetizada por el método de dos pasos (2P).

El primer análisis de composición que se realizó fue a los recubrimientos de $\text{PbI}_2 + \text{PbCl}_2$ preparados bajo 4 condiciones distintas: los recubrimientos durante el proceso de *spin-coating* fueron tratados o no con IPA, y la solución precursora de $\text{PbI}_2 + \text{PbCl}_2$ fue filtrada o no filtrada antes del depósito. Todos estos recubrimientos fueron tratados térmicamente a 30 min con una temperatura de 120°C con el objetivo de identificar si la composición cloro varía en función de los procesos realizados durante la fabricación de los recubrimientos de $\text{PbI}_2 + \text{PbCl}_2$.

En la figura 5.18 (a), se observa que, en comparación con el recubrimiento de referencia (sin IPA sin filtrar), el porcentaje de cloro (%Cl) varía ligeramente en función del tratamiento morfológico con IPA y el proceso de filtrado de la solución. Para diferenciar estas variaciones, se consideró las cantidades relativas de cloro en diferentes muestras, esto se consideró como una relación entre la cantidad de cloro detectado en la muestra con variaciones y la cantidad de cloro detectado en la muestra de referencia. El valor de referencia es 18.8 ± 1.2 wt% de cloro que es el valor encontrado en la muestra sin el tratamiento morfológico con IPA, sin filtración de la solución. Este valor se toma como el 100% de dopaje del precursor PbCl_2 y se utiliza la siguiente relación para definir un porcentaje de pérdida de cloro en peso en el recubrimiento formado por $\text{PbI}_2 + \text{PbCl}_2$.

$$\% \text{ Pérdida de Cl} = \left(1 - \frac{\text{wt\% Cl Detectado}}{\text{wt\% Cl Referencia}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Utilizando esta relación se puede realizar la figura 5.18 (b) que indica cuánto porcentaje de cloro no se incorporó en el recubrimiento. Se observa que el recubrimiento que pierde mayor contenido de cloro ($13.3 \pm 0.71\%$) es la muestra a la que su solución precursora no se filtró y que recibió el tratamiento morfológicamente con IPA. También observamos que el recubrimiento con menor pérdida (0%) fue al que no se le realizó ningún proceso. Finalmente, los recubrimientos a los cuales se les filtró la solución precursora, pero uno fue tratado con IPA y el otro no, tuvieron un valor de

pérdida de cloro similar de aproximadamente 7%. Esto nos revela que el principal causante de la no incorporación del cloro en el recubrimiento es el tratamiento morfológico con IPA a los recubrimientos de PbI_2+PbCl_2 durante el proceso de *spin-coating*. Este fenómeno probablemente se debe a que la solución de IPA que permea la superficie del recubrimiento expulsa partículas grandes sin filtrar que puede contener mucha cantidad de cloro.

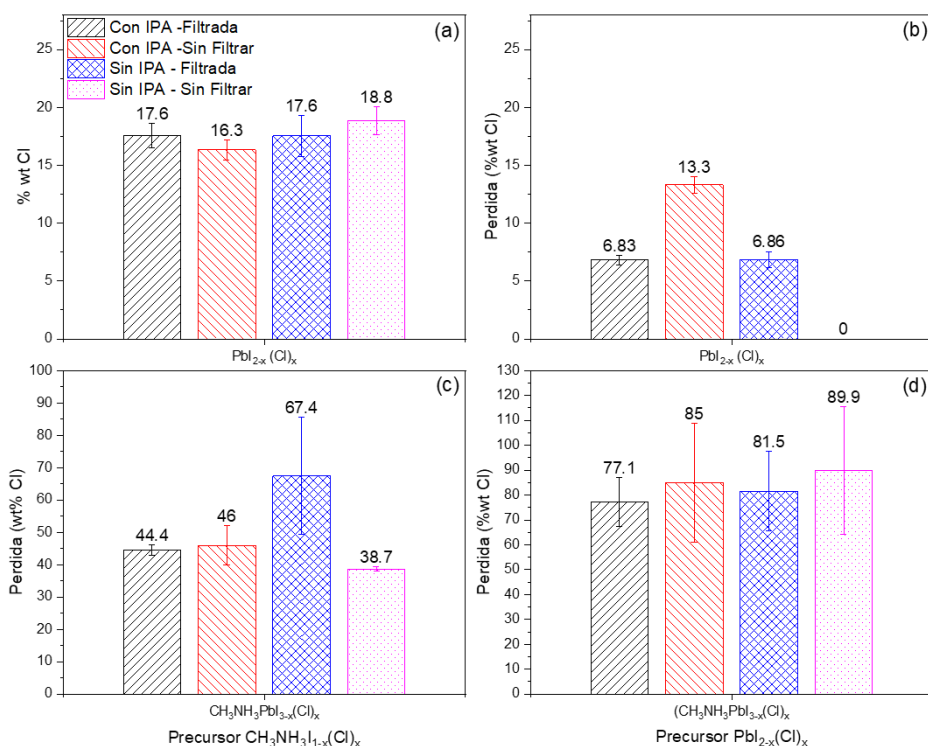


Figura 5.18 Valores del porcentaje en peso del cloro obtenidos mediante EDS: (a) Porcentaje de cloro de los recubrimientos de $PbI_{2-x}(Cl)_x$ dopados con el precursor $PbCl_2$, (b) Porcentaje de pérdida de cloro obtenido para los recubrimientos de $PbI_{2-x}(Cl)_x$; (c) porcentaje de pérdida de cloro en recubrimientos de perovskita dopados con el precursor CH_3NH_3Cl ; (d) Porcentaje de pérdida de cloro obtenido para los recubrimientos de perovskita dopados con el precursor CH_3NH_3Cl .

Al adicionar el CH_3NH_3I a los recubrimientos de $PbI_{2-x}(Cl)_x$ se forma la perovskita híbrida que después es cristalizada mediante el tratamiento térmico que dura 10 min el cual completa la síntesis de la perovskita. Posterior a la formación de la perovskita se procede a hacer el análisis de EDS con el fin de identificar el porcentaje de cloro que tienen los recubrimientos de perovskita híbrida.

En la figura 5.18 (c), Se observa el porcentaje de pérdida cloro para las perovskitas que fueron dopadas con el reactivo CH_3NH_3Cl como precursor dopante y utiliza como primer recubrimiento el

PbI_2 , se observa que los recubrimientos sin tratamiento morfológico (Sin IPA-Sin Filtrar) tuvieron la menor pérdida de cloro, esto es debido a que existe una mayor cantidad de material que reacciona con la solución de $CH_3NH_3I_{1-x}(Cl)_x$. De igual manera se observa que el recubrimiento sin tratamiento morfológico (Sin IPA- Filtrada) tuvo mayor pérdida de cloro, debido a que al filtrar la solución de PbI_2 se remueven partículas insolubles que interactúan con la solución de $CH_3NH_3I_{1-x}(Cl)_x$ y al no realizar el tratamiento morfológico con IPA genera que exista una menor área de contacto para absorber y reaccionar con la otra solución de $CH_3NH_3I_{1-x}(Cl)_x$. Finalmente se observa que los recubrimientos tratados morfológicamente con IPA presentan la menor pérdida de cloro con un valor aproximado de 40%.

En la figura 5.18 (d), Se observa que todos los recubrimientos perdieron alrededor de un 70% de cloro con respecto a la muestra de referencia, esto sucedió debido a la adición del CH_3NH_3I que expulso los cúmulos restantes de material que se quedaron en la superficie de $Pb(I, Cl)_2$, como se puede observar en la figura 5.19.

5.3.4. Análisis morfológico de los recubrimientos de perovskita y de PbI_2 aplicando diferentes métodos de síntesis.

En la Figura 5.19 se observan imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido (MEB) de los recubrimientos de $PbI_{2-x}Cl_x$, en donde se encuentran las muestras con las variaciones morfológicas producidas por las condiciones de depósito. Se observa en la figura 5.19 (a) la muestra a la cual se le filtró su solución precursora y se trató morfológicamente con IPA, esto genera que la superficie del recubrimiento no presente partículas en su superficie que pueden contener cloro, que desea utilizar como dopante. De igual manera se observa en la figura 5.19 (b) la presencia de muchas partículas que no se filtraron y algunas protuberancias que se forman al realizar el tratamiento morfológico con IPA. En la figura 5.19 (c) se observa la ausencia de las partículas y de las ondulaciones provocadas por el filtrado de la solución sin tratamiento con IPA. Finalmente, en la figura 5.19 (d) se observan las partículas que no fueron filtradas, y la superficie no presenta ninguna protuberancia ni ondulación. Esto muestra que el filtrado de la solución precursora es fundamental para obtener una morfología sin partículas no disueltas. El tratamiento con IPA empeora la superficie del recubrimiento de $PbI_{2-x}Cl_x$ cuando la solución precursora no había sido filtrada.

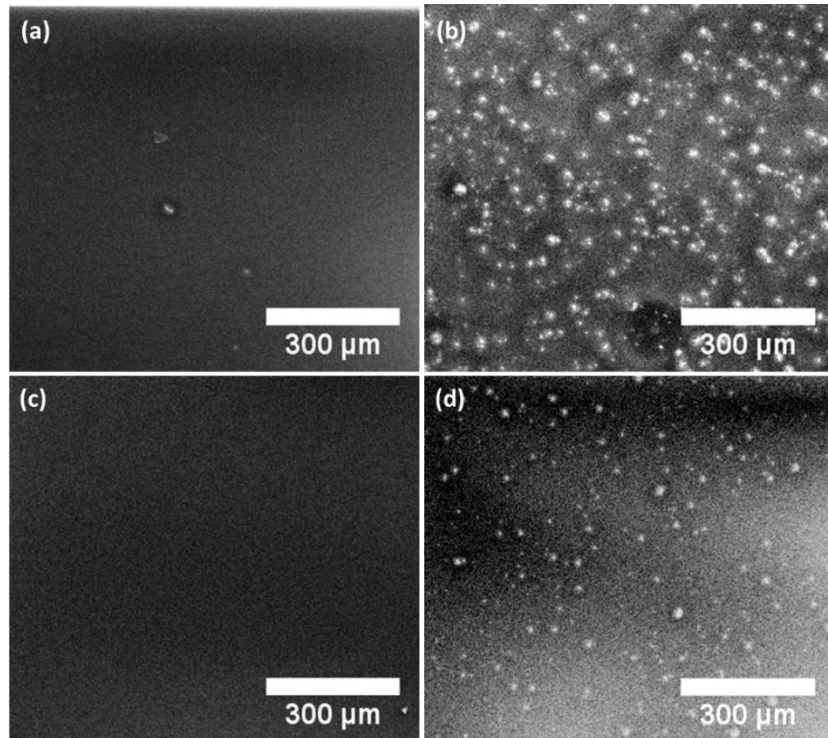


Figura 5.19 Morfologías superficiales de los recubrimientos $PbI_{2-x}(Cl)_x$ producidos por diferentes procesos de síntesis que se aplican a los recubrimientos. (a) Se filtró la solución de $PbI_{2-x}(Cl)_x$ y se trató morfológicamente la superficie con IPA, (b) No se filtró la solución de $PbI_{2-x}(Cl)_x$ y se trató morfológicamente la superficie con IPA, (c) Se filtró la solución de $PbI_{2-x}(Cl)_x$ y no se trató morfológicamente la superficie con IPA, (d) No se filtró la solución de $PbI_{2-x}(Cl)_x$ y no se trató morfológicamente la superficie con IPA. Se tomaron las imágenes a 100x

En la figura 5.20 (a), se observan las imágenes de MEB de los recubrimientos de perovskita sintetizada por el método de dos pasos (2P) con una sustitución de cloro utilizando los precursores $CH_3NH_3I + CH_3NH_3Cl$ depositados sobre PbI_2 . Esta imagen indica que el recubrimiento es homogéneo debido a que se observa una sola fase, pero carece de la formación de granos con formas equiaxiales, de igual manera en las imágenes se observa que algunos bordes de los granos y de huecos presentan una intensidad mayor en el contraste de grises lo que indica que la muestra se está cargando y tiene una baja conductividad eléctrica. La presencia de los huecos podría generar que la interacción de la perovskita con el Spiro-OMeTAD sea mala generando corriente de fuga y recombinación al momento de fabricar celdas solares. Finalmente, en la figura 5.20 (b), se observa la superficie de la perovskita sintetizadas con los precursores $PbI_2 + PbCl_2$, que no presenta una sola fase tan evidenciada como la otra muestras en su inset. Por otro lado, esta superficie muestra cristales equiaxiales muy bien definidos y geométricos, al igual no presenta bordes cargados por los electrones emitidos por el MEB lo que da un indicio de una mejor conductividad eléctrica. Pero al

observar su inset el recubrimiento no tienen una buena homogeneidad en la fase de la perovskita [72], por su contraste de grises tan macados. Este resultado permite afirmar que el realizar el dopaje de la perovskita utilizando los precursores $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ es lo ideal para la síntesis por dos pasos.

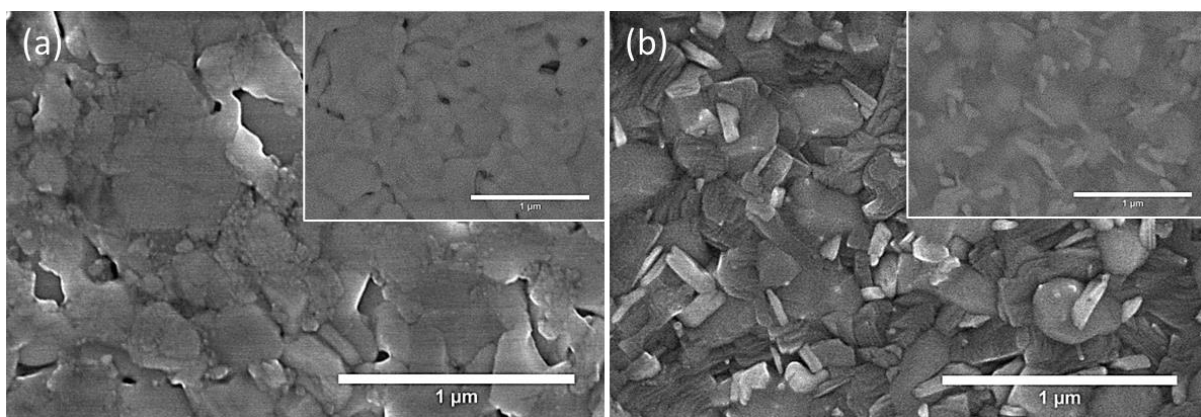


Figura 5. 20 (a) Imagen MEB tomada en SE de recubrimientos de perovskita en 2P dopadas con $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}_{1-x}(\text{Cl})_x$ y un inset que se tomó en BSE. (b) Imagen MEB tomada en SE de recubrimientos dopados de perovskita en 2P dopadas con $\text{Pbl}_{2-x}(\text{Cl})_x$ y un inset que se tomó en BSE. Se tomaron las imágenes con un voltaje de aceleración de 5KeV a 50Kx aumentos.

5.3.5. Comportamiento de las celdas solares de perovskita con exceso cloro.

A partir de los resultados anteriores se fabricaron las celdas solares de perovskita utilizando el método de dos pasos, donde el recubrimiento de PbI_2 se realizó mediante la filtración de solución de PbI_2 y también la superficie de este recubrimiento se le aplicó el tratamiento morfológico con IPA. Posteriormente se adiciona la solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{I},\text{Cl})_{1-x}$, para formar la perovskita. Esto teniendo en cuenta que se va a realizar el dopaje de cloro en un 10% utilizando el precursor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, debido a que es el reactivo que pierde la menor cantidad de cloro (40%) y la concentración es la utilizada convencionalmente para fabricar las celdas solares [55]. Se fabricaron dos juegos de 3 celdas, el primero de ellos fue con la perovskita que pierde el 40% del contenido de cloro y el segundo juego fue fabricado adicionando un 40% (Ex) más de precursor de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, que llamaremos celdas en exceso. En la figura 5.21, se observan las curvas J Vs V de las celdas solares preparadas con la metodología descrita previamente. En estas curvas se observa una clara diferencia de las celdas dopadas con un 10 % de Cloro y las dopadas con el exceso del 40% de cloro perdido. Esta diferencia se observa principalmente en los valores de J_{sc} y V_{oc} que son mayores para

las celdas que presentan el exceso del 40% y la curva J-V tiene una mayor cuadratura (FF), esto se puede observar en la figura 5.22.

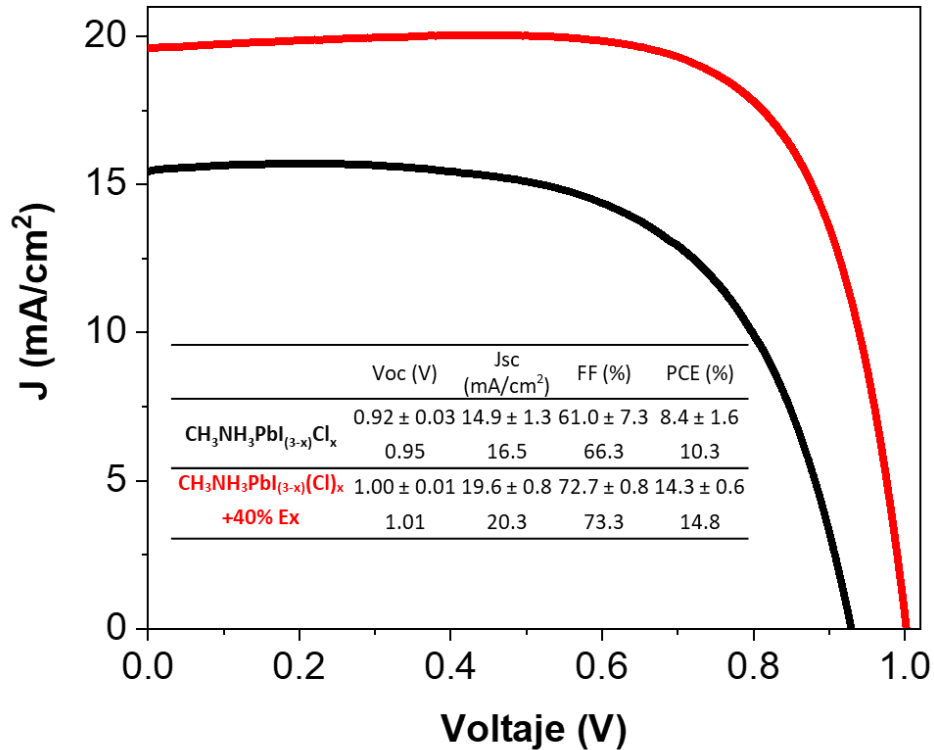


Figura 5. 21 Curvas J-V de las celdas fabricadas con el precursor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}_{1-x}(\text{Cl})_x$ con una concentración del 10% de Cloro y con un 10% de Cl más un 40% en exceso de cloro celdas.

En la figura 5.22, se observan los valores obtenidos para cada uno de los contactos que componen la celda solar de perovskita con sus respectivas variaciones indicando el aumento sus parámetros eléctricos. Este aumento podría indicar que la adición de cloro en exceso aumenta eficientemente la conductividad eléctrica y promueve que la estequiometría del compuesto tenga una mayor homogeneidad, esto se ve evidenciado en la densidad de corriente en corto circuito.

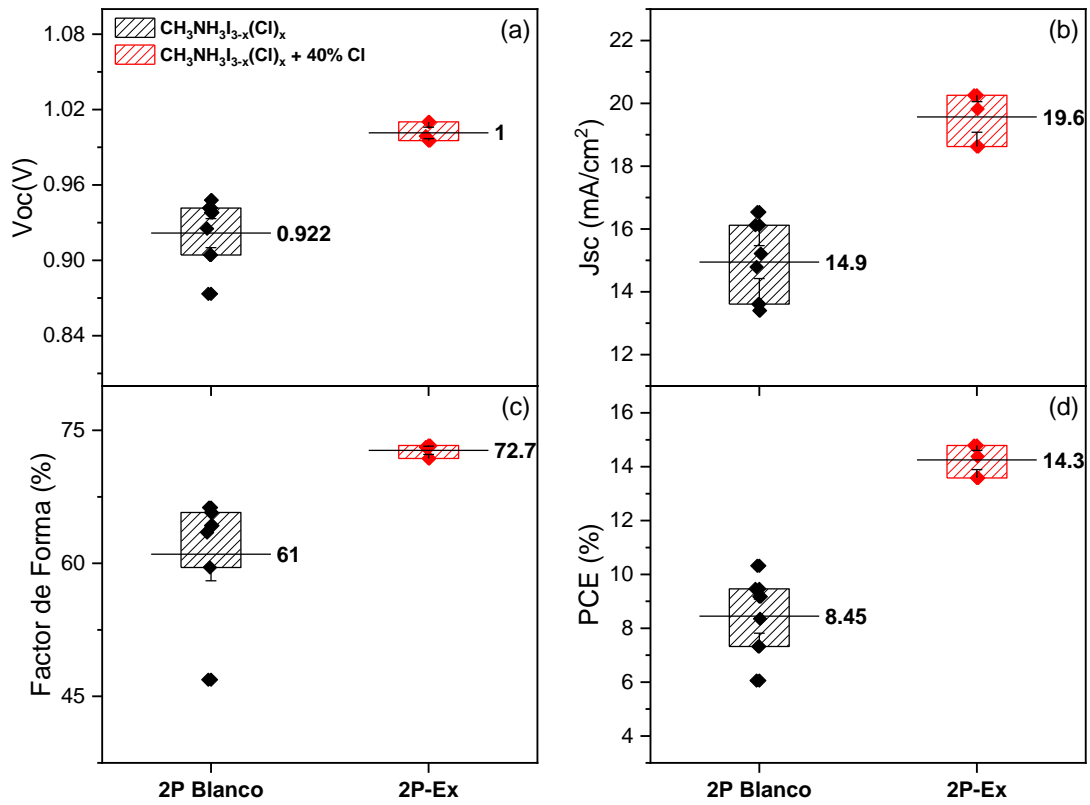


Figura 5. 22 Parámetros obtenidos de la curva J-V. a) Voltaje a circuito abierto V_{oc} , b) Densidad de corriente a corto circuito J_{sc} , c) Factor de Forma, d) Eficiencia.

5.4. Análisis morfológico y estructural de los recubrimientos de TiO₂ con diferentes temperaturas de tratamiento y su impacto en el comportamiento fotovoltaicos de celdas solares planares de perovskita híbrida.

Con el trabajo que se describe a continuación se publicó un artículo en el mes de marzo de 2023: *Mario A. Millán-Franco et al, "A direct correlation between structural and morphological defects of TiO₂ thin films on FTO substrates and photovoltaic performance of planar perovskite solar cells"* [102].

En este estudio se realizaron tratamientos térmicos al sustrato de FTO y al recubrimiento de TiO₂ compacto de manera separada y en conjunto como multicapas en un rango de temperaturas desde 400°C hasta 550°C. A los materiales tratados térmicamente se les realizaron análisis estructurales mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET) utilizando diversos métodos para encontrar los parámetros estructurales y posibles defectos que pudieran tener en los dos materiales. Los análisis estructurales permitieron encontrar una relación entre disminución en la densidad de dislocaciones y aumento en su tamaño de cristal en el TiO₂ a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico. En el análisis morfológico de los materiales se analizó mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) permitiendo develar fracturas y otros defectos morfológicos. De igual manera, se realizó microscopía de fuerza atómica (MFA) para realizar un estudio del crecimiento de los materiales mediante un método fractal de crecimiento que permite determinar valores morfológicos que describen el comportamiento morfológico de las multicapas tratadas a diferentes temperaturas. Finalmente, con estas multicapas se procedió a fabricar celdas solares planares de perovskita (p-PSCs), es decir, celdas solares de perovskita sin la capa mesoporosa de TiO₂, para observar la influencia del tratamiento térmico de las multicapas en los parámetros fotovoltaicos de las p-PSCs.

5.4.1. Estudio del Tratamiento térmico aplicado a los recubrimientos vidrio/FTO/TiO₂/ y vidrio/TiO₂.

En la parte izquierda de la figura 5.23 se observa un esquema del proceso de tratamiento térmico, en donde se ilustra que la solución precursora de titanio fue depositada sobre un sustrato que se encuentra en un spin coater para formar un recubrimiento, que posteriormente se transfiere a una placa de precalentamiento antes de ponerlo en un horno. La parte derecha de la figura 5.23 presenta los tratamientos térmicos propuestos para recubrimientos de TiO₂/FTO/vidrio y

TiO₂/vidrio con el fin de encontrar una mayor cristalinidad y que se acoplen adecuadamente con el FTO. Se escogen cuatro temperaturas diferentes de tratamiento: 400, 450, 500 y 550 °C para formar la fase anatasa de TiO₂. De igual manera se propone una rampa de calentamiento lenta de 5°C/min, debido a que es necesario que la temperatura sea homogénea en el horno y en los sustratos, permitiendo que los granos del TiO₂ crezcan. A cada temperatura de tratamiento térmico el tiempo de sostenimiento es de 1 hora con el fin de garantizar que los sustratos permanezcan a la temperatura deseada por un tiempo prolongado para que la fase anatasa se encuentre. Finalmente, se propone un enfriamiento lento para que la temperatura no genere fracturas en el TiO₂/FTO/vidrio.

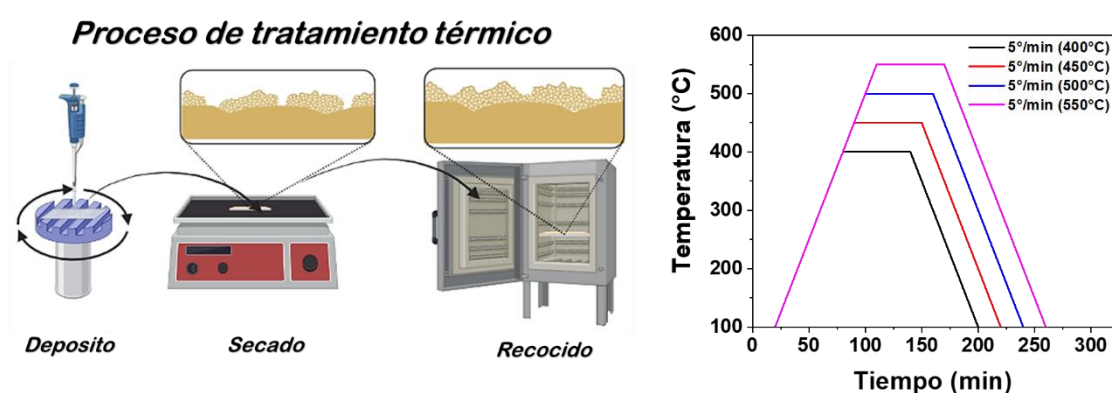


Figura 5.23 Tratamiento térmico propuesto para los recubrimientos de TiO₂ sobre sustratos de FTO utilizados en las celdas solares planares de perovskita

5.4.2. Análisis estructural y óptico de los recubrimientos de TiO₂ y FTO.

Las películas delgadas de TiO₂ obtenidas mediante el método de *spin-coating* sobre el vidrio conductor FTO tienen un espesor aproximado de 90 nm, las cuales son utilizadas para fabricar los dispositivos p-PSCs. Al realizar DRX a estos recubrimientos después de realizar el tratamiento térmico se observa que tiene unos picos de la fase anatasa (JPDF-02-1272) muy bajos (ver figura 5.24 (c)), lo que dificulta su análisis estructural. Por tal razón, para observar el efecto que tiene el tratamiento térmico a diferentes temperaturas (400-550°C), se realizó un depósito de la solución precursora de titanio mediante goteo sobre la superficie de un vidrio convencional y su posterior tratamiento térmico, obteniendo espesores de alrededor de 3µm. Este método permite observar el efecto del tratamiento térmico y realizar el análisis estructural, que se puede observar en la figura 5.24 (a).

En la figura 5.24 (a) se muestran los patrones de difracción de rayos-X de las muestras de TiO₂ con un espesor de 3 μm sobre sustratos de vidrio tratados a las diferentes temperaturas (400-550°C), donde se observa claramente la alta cristalinidad de las muestras de TiO₂ debido a los picos pronunciados de los patrones de difracción. Esto permite obtener parámetros estructurales como: los parámetros de red (a y c), volumen de celda (V), tamaño de cristal (D), esfuerzos residuales promedio ($\langle \varepsilon^2 \rangle$) y densidad de dislocaciones (ρ) que se pueden observar en la tabla 5.6. En la figura 5.24 (b) se observa cómo varía el tamaño de cristal (D) en función de la temperatura para el TiO₂, llegando a tener un valor máximo de 418 Å para el recubrimiento tratado a 550°C. De igual manera se observa cómo se reduce la densidad de dislocaciones (ρ) hasta llegar a un valor mínimo de 6.314×10^5 line/m² para la temperatura de 550°C, indicando que los defectos cristalinos se redujeron en un 50% comparado con el recubrimiento tratado a 400°C. De igual manera, los esfuerzos residuales se redujeron de 3.3×10^{-5} (400 °C) a 1.4×10^{-5} (500 y 550 °C), lo que indica que el material tuvo una relajación estructural debido al tratamiento térmico propuesto. Estos fenómenos indican que va a existir una menor probabilidad de puntos que promuevan la recombinación eléctrica en la estructura cristalina [1].

En la figura 5.24 (c) se observan los patrones de difracción de rayos-X de las películas delgadas de TiO₂ preparadas por *spin-coating* sobre sustratos de FTO/vidrio después de haber sido tratados térmicamente (400-550°C). En esta figura se observan cómo la película delgada de TiO₂ (90 nm de espesor) presenta un pico de muy baja intensidad en la dirección (101) con una línea de color azul que está asociada a la fase anatasa (JPDF-02-1272). Por otro lado, el sustrato de FTO con un espesor de ~360nm presenta varios picos con dos fases distinta, una de ellas es la casiterita (JPDF-41-1445, línea color anaranjado) y la otra la romachita (JPDF-06-0395, línea color verde). Al observar el difractograma del recubrimiento tratado a 550°C, La fase romachita se desaparece, esto puede atribuirse a que se disolvió la fase en el material provocando aumento en las intensidades de las direcciones (101), (200), (211) y (112) del FTO. También se observa en los difractogramas la presencia de TiO₂ el cual crece en la dirección (101) con la temperatura, lo que permite que el tamaño de cristal crezca de igual manera como se observa para el TiO₂ grueso sobre vidrio (Figura 5.24b). Los parámetros estructurales (a , c , v) obtenidos no sufren cambios significativos en función de la temperatura para el FTO, esto se puede observar en la tabla 5.6. Por otra parte, el FTO presenta un comportamiento irregular con respecto al tamaño de cristal (ver figura 5.24 (d)): para la dirección principal de crecimiento (200) el tamaño de cristal disminuye su tamaño a 450°C, presentando un valor mínimo que a medida que aumenta la temperatura va aumentando su valor.

De igual manera, la dirección de crecimiento (211) también disminuye a medida que aumenta la temperatura lo que indica que se están recrystalizando otras direcciones de crecimiento del FTO (ver tabla 5.6). Por otro lado, las densidades de dislocaciones para las direcciones principales siguen el mismo patrón, pero en este caso el valor máximo de dislocaciones se encuentra en 450°C. Estos fenómenos permiten evidenciar la inestabilidad morfológica que presenta el FTO al ser tratado térmicamente a las temperaturas que usualmente se sintetiza el TiO₂ [40,47,48,103].

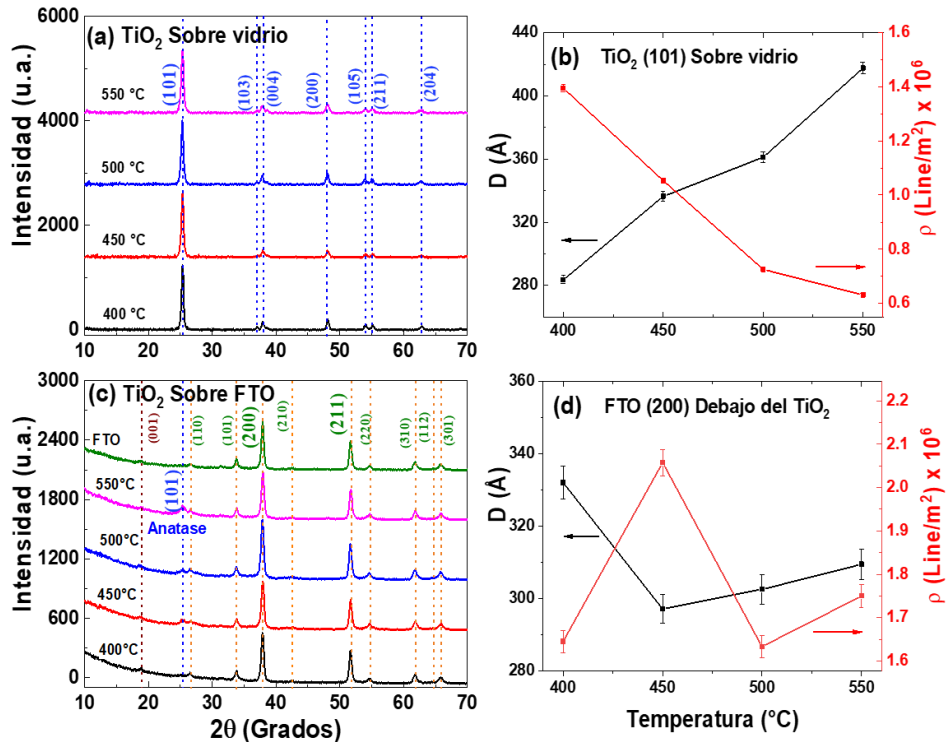


Figura 5.24 Análisis estructural de los recubrimientos de TiO₂ y TiO₂/FTO tratados térmicamente a 400°C, 450°C, 500°C, 550°C. (a) Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de TiO₂ con un espesor de 3 μm tratadas a diferentes temperaturas, (b) variación del tamaño de cristal y densidad de dislocaciones para los recubrimientos de TiO₂ de (a). (c) Patrones de difracción de rayos X de las doblecapas TiO₂/FTO tratadas a diferentes temperaturas. (d) Variación del tamaño de cristal y densidad de dislocaciones de las muestras de (c).

Por último, el espesor de los recubrimientos de TiO₂ sobre los diferentes vidrios influye en el espectro de absorción óptica, como se observa en la figura 5.25 (a). El recubrimiento de 90 nm de TiO₂ sobre el FTO muestra valores de banda prohibida de 3.6 eV, mientras que los recubrimientos gruesos de TiO₂ exhiben un valor de banda prohibida de 3.2 ± 0.2 eV (ver Figura 5.25 (b)), que también es reportado por Bialus *et al* [103]. Estas consideraciones permiten realizar un análisis

detallado del material y el efecto causado en las propiedades electrónicas y estructurales por efecto del tratamiento térmico.

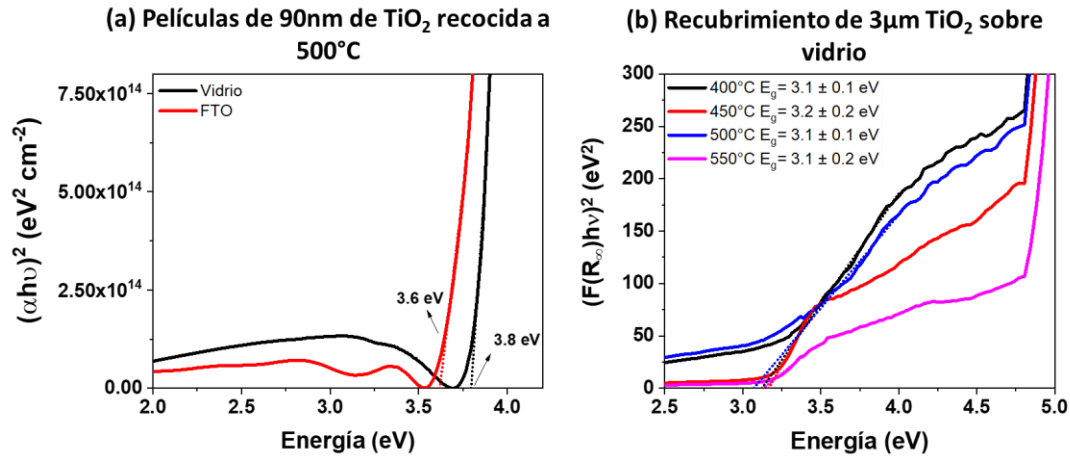


Figura 5.25 Graficas de Tauc de (a) películas delgadas de *c*-TiO₂ de 90 nm de espesor obtenidas por spin coater sobre sustratos de vidrio y FTO/vidrio, tratados térmicamente a 500°C, (b) recubrimientos de TiO₂ obtenidos por goteo, con un espesor aproximado de 3 µm y recocidos a 400, 450, 500, 550°C. Los valores del band gap (E_g) se obtuvieron a partir de la intersección de las gráficas con la energía del fotón. En (b) se utilizó el método de Kubelka-Munk $F(R_\infty)$, donde R_∞ es el espectro de reflectancia difusa de los recubrimientos de TiO₂.

Tabla 5.6 Parámetros estructurales obtenidos mediante Difracción de rayos X para los recubrimientos TiO₂ (101) y FTO (200) y (211), donde $\pm\delta$ es la desviación estándar de los valores.

	T(°C)	a(Å)	$\pm\delta$	c(Å)	$\pm\delta$	V(Å ³)	$\pm\delta$	D(Å)	$\pm\delta$	$\langle\epsilon^2\rangle$	$\pm\delta$	ρ Line/m ²	$\pm\delta$
TiO ₂ (101)	400	3.78	0.09	9.54	0.09	136	1	284	3	3.3E-05	9E-06	1.40E+06	-1E+04
FTO (200)		4.746	0.003	3.196	0.008	72.0	0.2	332	5	6E-05	2E-05	1.66E+06	-2E+04
FTO (211)		4.746	0.003	3.196	0.008	72.0	0.2	307	6	6E-05	2E-05	1.79E+06	-3E+04
TiO ₂ (101)	450	3.78	0.08	9.54	0.08	137	1	336	3	2.6E-05	3E-06	1.054E+06	-9E+03
FTO (200)		4.741	0.002	3.197	0.006	71.9	0.2	297	4	8E-05	2E-05	2.03E+06	-3E+04
FTO (211)		4.741	0.002	3.197	0.006	71.9	0.2	297	5	8E-05	2E-05	2.19E+06	-4E+04
TiO ₂ (101)	500	3.8	0.1	9.5	0.1	136	1	361	3	1.4E-05	4E-06	7.252E+05	-7E+03
FTO (200)		4.749	0.006	3.190	0.005	71.9	0.2	303	4	5E-05	1E-05	1.65E+06	-2E+04
FTO (211)		4.749	0.006	3.190	0.005	71.9	0.2	287	6	5E-05	1E-05	1.74E+06	-3E+04
TiO ₂ (101)	550	3.78	0.03	9.50	0.03	135.7	0.4	418	4	1.4E-05	2E-06	6.314E+05	-6E+03
FTO (200)		4.740	0.003	3.193	0.002	71.7	0.1	309	4	6E-05	2E-05	1.76E+06	-2E+04
FTO (211)		4.740	0.003	3.193	0.002	71.7	0.1	279	5	6E-05	2E-05	1.94E+06	-4E+04

5.4.3. Características morfológicas de los recubrimientos de TiO₂ y FTO.

Debido a la inestabilidad sugerida por los valores obtenidos mediante DRX en el FTO, se procedió a realizar imágenes MEB de las superficies de FTO. En la figura 5.26 (a) se observa la superficie del vidrio conductor FTO después de ser tratado térmicamente a 400°C, donde se logra observar claramente los granos que conforman esta superficie con presencia de líneas transversales que indican la presencia de dislocaciones. Con base en la descripción anterior se procedió a obtener el tamaño de grano promedio ($1.6 \times 10^3 \text{ nm}^2$) para esta temperatura obtenido a partir de un análisis estadístico. De igual manera se realizó el análisis a los sustratos tratados a las otras temperaturas (450-550°C), donde se observa cómo el tamaño de grano se fue refinando hasta llegar a tener un valor de $1.2 \times 10^3 \text{ nm}^2$ para el tratamiento térmico de 550°C (ver figura 5.26).

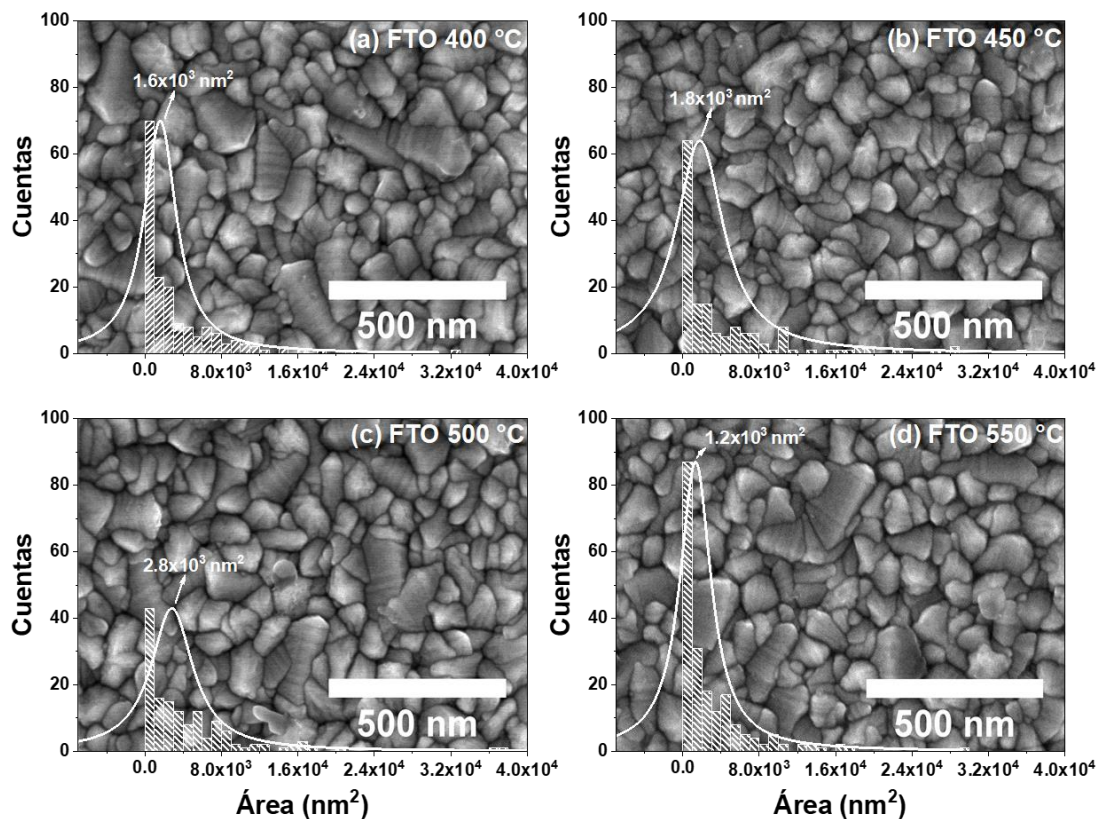


Figura 5. 26 Imágenes tomadas mediante MEB 100KX de los recubrimientos de FTO tratados térmicamente a (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C y (d) 550°C, En Cada una de las imágenes se calculó el tamaño promedio del área de los granos de los recubrimientos.

Después de realizar el tratamiento térmico a la doble capas TiO_2 sobre FTO, se hizo el análisis morfológico de la superficie de TiO_2 que se puede observar en la figura 5.27 (b) y (c), donde se observa que los recubrimientos de TiO_2 presentan fracturas y huecos muy pronunciados en la superficie. Estos defectos son también mostrados por Haiyan Ren et al [49]. De igual manera, dentro de las fracturas se observan pequeños granos o partículas de TiO_2 que recubren la superficie en forma de una capa transparente ultradelgada (velo) sobre los granos del FTO que de igual manera fue observada por Haiyan Ren et al, [49]. Una de las principales causas de la presencia de fracturas en los recubrimientos es el tratamiento de secado a 200°C y el posterior tratamiento térmico.

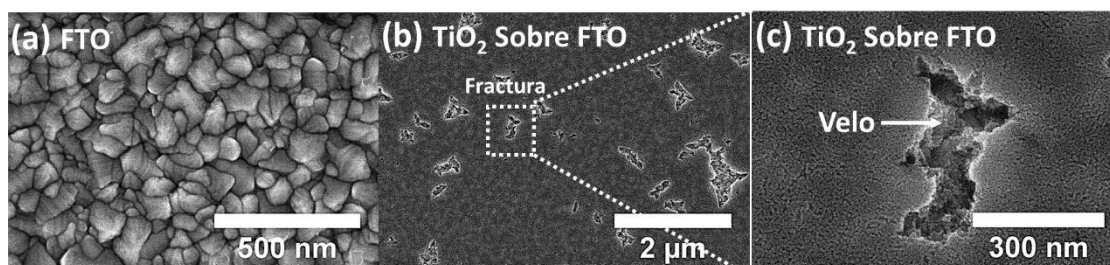


Figura 5. 27 Imágenes de MEB tomadas en electrones secundario (SE) de los recubrimientos tratados a 450°C . Las imágenes fueron hechas con 5KeV. (a) Sustrato de FTO tomada a 100KX. (b) TiO_2 sobre FTO tomada a 20KX. (c) Imagen del TiO_2 sobre FTO tomada a 150KX.

Como se describió anteriormente, el tratamiento térmico hace que los granos de FTO crezcan y puedan llegar a fracturar el recubrimiento superior de TiO_2 . Por otro lado, el coeficiente de expansión térmica de los 3 materiales es distinto (vidrio $\alpha = 0.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ [104], SnO o FTO $\alpha = 4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ [104,105] y TiO_2 $\alpha = 8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ [104]), lo que genera fracturas al momento del calentar los sustratos y posterior tratarlos térmicamente. El vidrio se dilata más que los recubrimientos del FTO y el TiO_2 , generando tensiones en los recubrimientos. En el momento del enfriado se flexionen por la compresión que se genera entre ellos, explicado ampliamente por Fukawa et al [106].

En la figura 5.28 se presentan las imágenes de MEB de las superficies de TiO_2 que fueron depositadas sobre FTO, antes y después de tratamiento térmico. La estadística de fracturas superficiales se presenta como el inset en cada caso, que fue hecho a partir de las imágenes MEB considerando que la tonalidad más clara en la superficie es la fractura o el hueco, y en fondo del hueco se debela el FTO debido a que es un material con mayor conductividad que el TiO_2 , generando un mejor contraste de grises en estas imágenes. Esta estadística se realizó en un área grande de aproximadamente $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Antes del tratamiento térmico aplicado a las superficies de TiO_2 sobre FTO, se realiza un tratamiento de secado de solvente y se captura una posterior imagen

que se observa en la figura 5.28 (a), donde se observa que aparecen alrededor de 27 fracturas que ocupan un área acumulada de $0.8 \mu\text{m}^2$. Por otro lado, se observa cómo los tratamientos térmicos de 400°C y 550°C presentan la mayor cantidad de fracturas de 104 y 117 respectivamente, ocupando un área acumulada de $7.1 \mu\text{m}^2$ y $7.6 \mu\text{m}^2$, respectivamente (ver figura 5.28(b) y (e)). Posteriormente al realizar el mismo análisis a los recubrimientos tratados a 450°C y 500°C se observa que el número de fracturas se redujeron (90 y 99 respectivamente) y con un área acumulada de las fracturas de $5.8 \mu\text{m}^2$ y $6.0 \mu\text{m}^2$, respectivamente (ver figura 5.28 (c) y (d)). Al tener áreas acumuladas grandes y muchas fracturas, los recubrimientos pueden llegar a generar problemas de recombinación en la interfaz con perovskita, afectando de esta manera los parámetros fotovoltaicos de las celdas solares correspondientes.

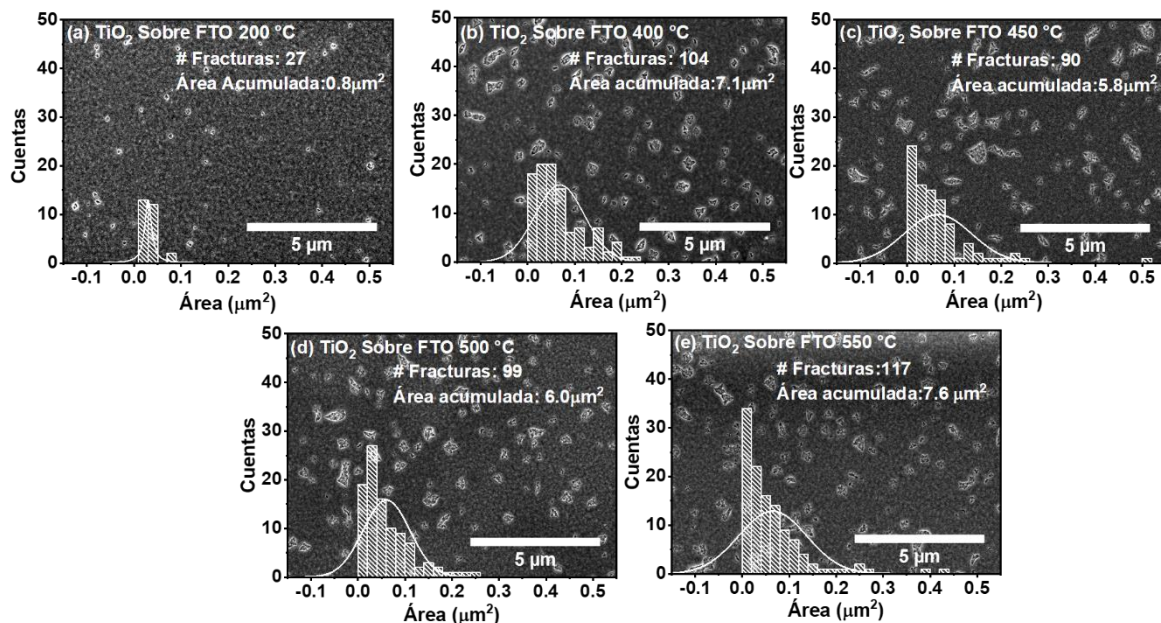


Figura 5.28 Imágenes tomadas por MEB en SE de los recubrimientos de TiO_2/FTO tratados térmicamente: (a) Superficie de TiO_2 secada a 200°C y horneada a (b) 400°C , (c) 450°C , (d) 500°C (e) 550°C . A todas las imágenes se tomaron a 20KX y se les calculó la población de fracturas.

A pesar de que las imágenes de MEB describen las fracturas, no proporcionan más información sobre la rugosidad de las superficies, cosas que sí se proporciona con la técnica de la microscopía de fuerza atómica (MFA), sobre todo observar cambios morfológicos de TiO_2/FTO y el propio FTO al realizar el tratamiento térmico. Por tal razón se procedió a realizar un análisis estadístico a las superficies del vidrio conductor FTO y el recubrimiento de TiO_2 , empezando con imágenes que

tienen tamaños de 500 nm^2 hasta $10 \text{ }\mu\text{m}^2$ con el objetivo de identificar una tendencia en los parámetros morfológicos y determinar la existencia de alguna variación en la rugosidad generada por el tratamiento térmico aplicado. con el fin de identificar la razón de las fracturas en el TiO_2 .

En la figura 5.29 (a) se observa la superficie de los recubrimientos tratado a 450°C , que corresponde al vidrio conductor FTO. Esta superficie tiene una rugosidad de 14.1 nm y un conjunto de granos que tienen forma alargada y equiaxiales, de igual manera se encuentran partículas grandes a lo largo de los recubrimientos de FTO que promueven la aparición de las fracturas en la superficie del TiO_2 . Esto indica que la morfología no es completamente homogénea, y estas imágenes son similares a las observadas mediante MEB (Figura 5.26). En consecuencia, a esta heterogeneidad se genera una dificultad para depositar recubrimientos sobre la superficie de FTO. Lo más destacable de los recubrimientos del FTO es que se observa la ausencia de huecos, que es conveniente para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos debido a que no generan pérdidas de carga [107].

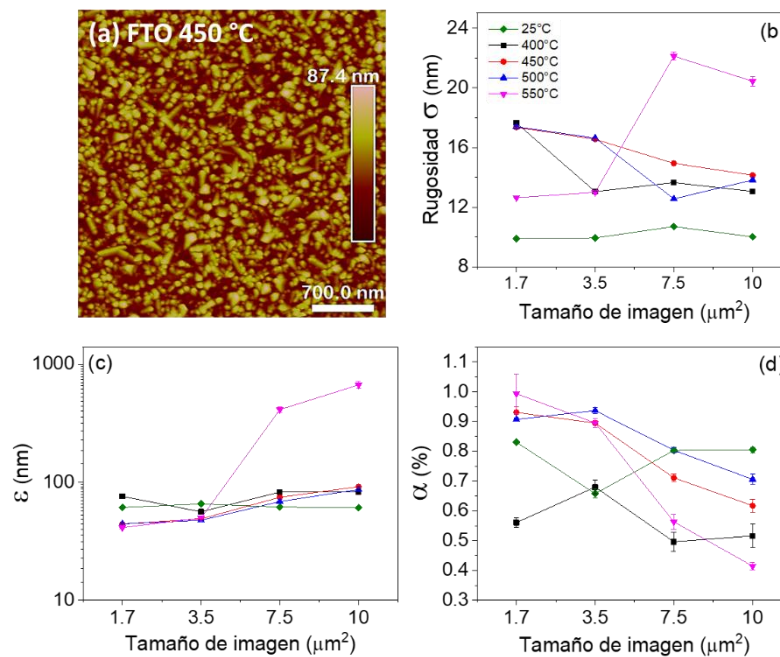


Figura 5. 29 Imagen de MFA de la superficie del FTO tratado térmicamente a 450°C con un tamaño de imagen de $3.5 \times 3.5 \text{ }\mu\text{m}^2$. Valores morfológicos obtenidos mediante el análisis estadístico de las imágenes de MFA para las muestras de FTO tratadas térmicamente a diferentes temperaturas (400 a 550°C) y una muestra sin tratamiento térmico (25°C) (b) Rugosidad σ , (c) Longitud de correlación lateral ϵ and (d) Exponente de rugosidad α .

También se procedió a realizar el análisis morfológico y estadístico para los recubrimientos de FTO tratados a las temperaturas de 400°C , 450°C , 500°C y 550°C con diferentes tamaños de imagen

mediante MFA (Figura 5.30). Al obtener los valores del análisis estadístico de los recubrimientos de FTO, se puede dar respuesta a las fracturas observadas en el TiO_2 mediante MEB, debido a que la rugosidad (σ) del FTO aumenta (ver figura 5.29 (b)) cuando se hace el tratamiento térmico a 550°C y de igual manera aumenta de volumen de los granos debido al coeficiente de expansión térmica. Esto genera que el recubrimiento de TiO_2 que está encima de FTO se fracture por este crecimiento. La rugosidad de los otros recubrimientos se mantiene por debajo de los 15nm, pero al mismo tiempo presentan fracturas. Esto indica que a temperaturas elevadas en el tratamiento térmico genera que los materiales adyacentes al TiO_2 se flexionen y promuevan las fracturas al recubrimiento TiO_2 como lo indican Fukawa et al [106] en su estudio.

Por otro lado, la longitud de correlación lateral (ϵ) está relacionada con la homogeneidad de la superficie, lo que implica que es susceptible al aumento del tamaño de grano, rugosidad y a defectos que pueda tener la superficie. Los recubrimientos de FTO tratados a las diferentes temperaturas presentan cambios en sus características morfológicas con respecto al recubrimiento sin tratamiento térmico, pero como se observa en la figura 5.29 (c) estas superficies mantienen un valor constante en los tratamientos térmicos aplicados, pero cuando se observan los valores obtenidos para la superficie sin tratamiento térmico, estos tienen menores valores. Por tal razón, la superficie sin tratamiento térmico donde se deposita el c- TiO_2 va a aumentar los valores morfológicos al ser tratada térmicamente para realizar el proceso de cristalización causando fracturas en el TiO_2 . Uno de los casos donde ϵ aumenta significativamente es en 550°C y es debido a que el FTO llegó a una temperatura más alta que dilató al material y aumentó la altura de los granos.

Por último, en la figura 5.29 (d) se observa el comportamiento del exponente de rugosidad (α), donde los valores obtenidos para los tratamientos térmicos a 400°C y 550°C presentan valores más bajos con respecto a las otras temperaturas, lo que indica que las morfologías tienen poca autosimilitud o homogeneidad que sugieren los parámetros σ y ϵ . Los otros recubrimientos tienen unos valores entre el 70% y 85%, lo que indica que el FTO tiene una mejor reproducción de sus formas a lo largo de la superficie en temperaturas de 450°C y 500°C , que se pueden utilizar para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

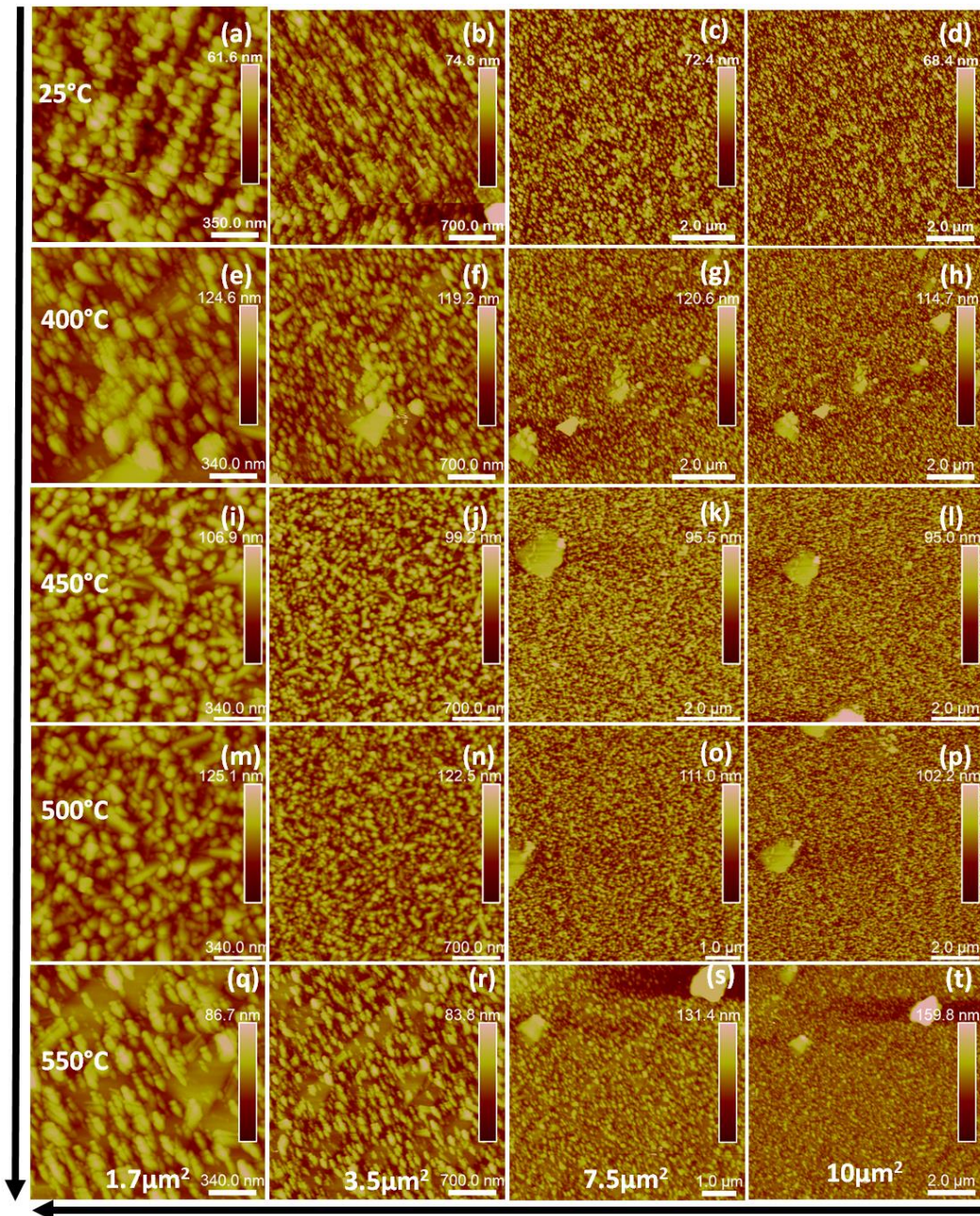


Figura 5. 30 Imágenes de las superficies obtenidas mediante MFA para los recubrimientos de FTO tratadas térmicamente con tamaños de ventana desde $1.7 \mu\text{m}^2$ hasta $10 \mu\text{m}^2$. (a)-(d) 25°C , (e)-(h) 400°C , (i)-(l) 450°C , (m) – (p) 500°C , (q) – (t) 550°C .

Posterior al análisis realizado al FTO se hizo el mismo estudio morfológico de MFA al c- TiO_2 sobre FTO En la figura 5.31 (a) se observa al c- TiO_2 con la presencia de los mismos defectos que se observaban en MEB como fracturas y partículas que están presentes en ciertas partes de la superficie, todos los defectos acumulados afectan el valor a la rugosidad dando un valor de 13.5

nm. En la figura 5.31 (b), se observa la forma de los granos que tienen área aproximadamente 30 nm y se unen para recubrir la superficie de FTO. De igual manera, se observan unas partículas que se encuentran en la superficie distribuidas de forma aleatorio sobre la superficie de c- TiO₂. El conjunto de grano y partículas generan que la superficie con un área de 500 nm² tenga una rugosidad de 3.2 nm debido a que se tomó en un área muy pequeña que no acogió la totalidad de los defectos.

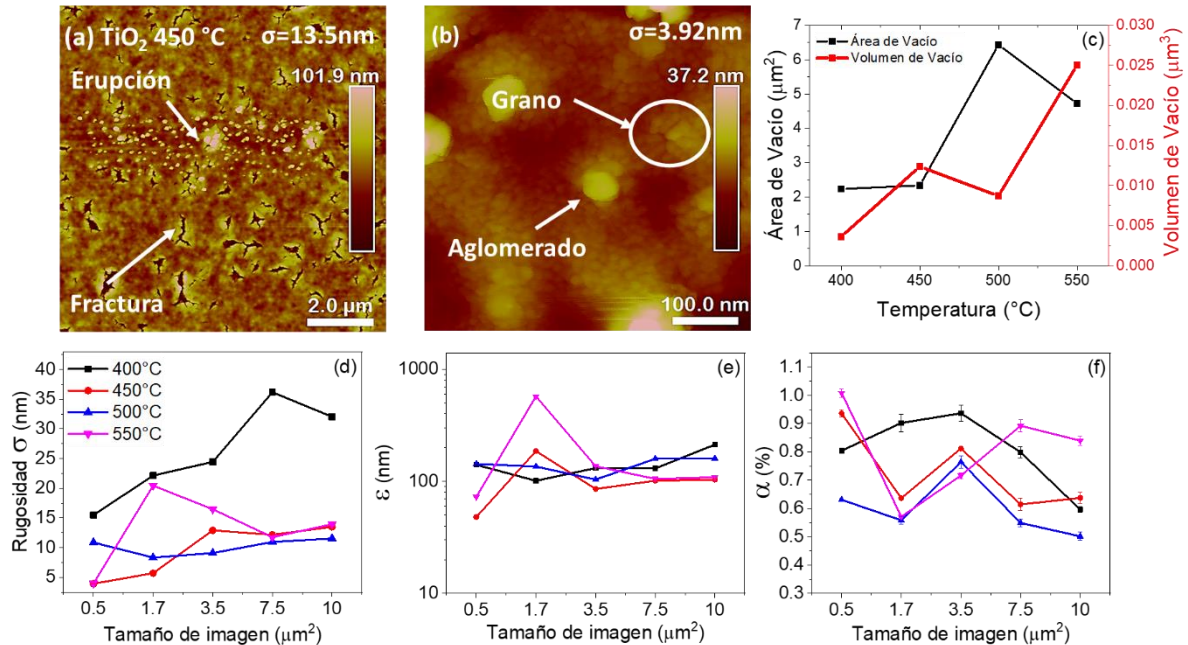


Figura 5.31 Imagen de MFA de la película de TiO₂ depositada sobre el sustrato de FTO tratada térmicamente a 450°C. El tamaño de imagen es de (a) 10x10 μm² y (b) 500 x 500 nm². (c) El análisis del área y volumen de vacío de las fracturas observadas en la superficie de la película de TiO₂ a diferentes temperaturas. Los valores morfológicos se obtuvieron mediante las imágenes de MFA del TiO₂ obtenidas a diferentes tamaños de imagen (Figura 5.33): (d) Rugosidad σ , (e) Longitud de correlación lateral ϵ y (f) Exponente de rugosidad α .

En la figura 5.32 se observan las imágenes obtenidas mediante MFA a diferentes temperaturas y tamaños de imagen, que se utilizaron para realizar en análisis morfológico y estadístico de las superficies. Se observa que los recubrimientos de c- TiO₂ tienen una morfología similar, debido a que los huecos o fracturas se encuentran dentro de una especie de montaña que tienen una pendiente elevada y termina en una cima hueca donde se encuentra la fracturas, esto sugiere que hubo una especie de erupción de partículas de TiO₂ en la superficie del recubrimiento como se observa en la figura 5.31 (a). Este fenómeno puede ser atribuido a la temperatura de secado de las

muestras como se observa en la imagen MEB (ver figura 5.27) de la superficie secada a 200°C y también a la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre el TiO₂, FTO y Vidrio [104,105]. Realizando una correlación de las imágenes de MEB y MFA se concluye que la superficie de FTO no está recubierta por completo debido a las fracturas o erupciones presentes en el recubrimiento de TiO₂, pero pequeñas cantidades de TiO₂ se encuentran presentes sobre algunas partes fracturas en forma de velo (película ultradelgada).

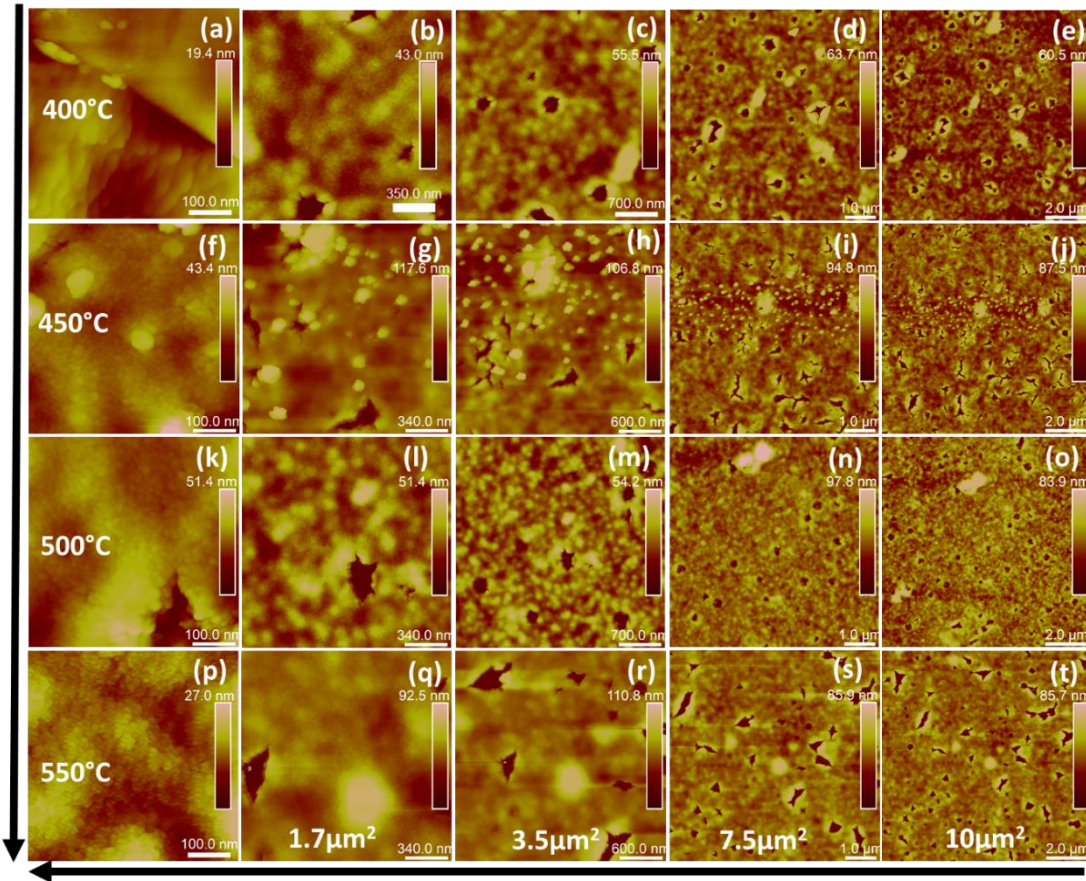


Figura 5.32 Imágenes de las superficies de los recubrimientos obtenidas mediante MFA para el TiO₂ tratado térmicamente con tamaños de imagen de 500nm² hasta 10 μm². (a)-(e) 400°C, (f)-(j) 450°C, (k)-(o) 500°C, (p)-(t) 550°C.

A partir de las imágenes de MFA obtenidas para los diferentes tratamientos térmicos (Figura 5.32), se encontraron los parámetros morfológicos que se encuentran resumidos en la figura 5.31 para cada uno de los tamaños de imagen. Por otro lado, debido a que se encuentran áreas fracturadas con un velo en su superficie, es necesario saber el valor de los volúmenes y las áreas no recubiertas por el TiO₂. Por tal razón se procedió a realizar un estudio con el software Gwyddion en su método de umbralización y su posterior análisis de área y volumen en las áreas no recubiertas [76,108]. En

la figura 5.31 (c), se observan los valores obtenidos para las áreas vacías. Estas áreas indican que los recubrimientos tratados a 500°C y 550°C tienen áreas vacías muy grandes lo que dificulta la cobertura del velo y su posterior contacto con la perovskita. También se observa el volumen del vacío originado por las fracturas y erupciones. El recubrimiento tratado a 550°C presenta el mayor volumen de vacío, provocando que sea difícil recubrir ese volumen por el velo y su posterior recubrimiento de perovskita sin dejar huecos. Con respecto a los recubrimientos de 450°C y 500°C el volumen es similar, pero debido a que el área de 500°C es mayor, este recubrimiento tendría mayores imperfecciones en la interfaz que el tratado a 450°C. Y el recubrimiento tratado a 400°C presenta los menores valores en volumen y área, pero su rugosidad es elevada y su cristalinidad es baja, lo que genera que este efecto morfológico no contribuya en gran medida en su comportamiento como dispositivo fotovoltaico.

En la figura 5.31 (d), se observan los valores de rugosidad de los recubrimientos, donde el recubrimiento con mayor rugosidad es el c-TiO₂ tratado térmicamente a 400°C. Esto indica la razón de presencia de las fracturas superficiales del c-TiO₂, lo que dificultaría el depósito de la perovskita y promovería corrientes de fuga en el dispositivo fotovoltaico. También se observa que la rugosidad del resto de los recubrimientos se mantiene entre 10nm y 15nm, siendo la rugosidad más baja la presentada por el recubrimiento tratado a 500°C, generando facilidad para ser depositado por otros materiales. Se observa en la Figura 5.31 (e) que los recubrimientos tienen una longitud de correlación lateral baja, de alrededor de los 250nm, lo que permite definir que la distancia promedio de las depresiones que presentan los recubrimientos, ya sean fracturas, huecos y erupciones, indicando que todos los recubrimientos tienen una homogeneidad similar. Con respecto al exponente de rugosidad (Figura 5.31(f)), este valor se encuentra alrededor de 60% para los recubrimientos tratados térmicamente a 400°C, 450°C y 500°C, lo que puede ser atribuido a la presencia de las fracturas y erupciones en su superficie de manera aleatoria. Y el recubrimiento 550°C tiene un valor aproximado al 80%, que puede ser atribuido a que tiene un área y volumen de vacío alto y una alta frecuencia de fracturas como se observa en las imágenes MEB. En conclusión, los recubrimientos de TiO₂ sobre FTO tratados térmicamente presentan una baja reproducción de las formas de largo alcance [55,75,79].

Con el fin de confirmar la presencia de las fracturas de TiO₂ dentro de las celdas solares de perovskita planares, se realizó una imagen de canto de la celda tratada térmicamente a 550°C mediante MEB que se puede observar en la figura 5.33 (a). En esta imagen se pueden distinguir

cada una de las capas que componen a la celda solar como el FTO, c- TiO₂, Perovskita (CH₃NH₃PbI_(3-x)(Cl)_x) y el Spiro-OMeTAD. En otra sección de la celda y con una mayor magnificación de la interfaz de FTO/c- TiO₂/perovskita (ver figura 5.33 (b)), se observa claramente la interrupción de la continuidad de la película delgada de TiO₂, y esta discontinuidad hace referencia a la presencia de fracturas observadas mediante MEB y MFA. Fue posible observar la fractura debido a que el tratamiento térmico hecho a 550°C presenta la mayor cantidad de fracturas. En esta imagen se observa cómo la perovskita se filtra a través del c- TiO₂ entrando en contacto directo con el FTO. El contacto directo entre la perovskita y FTO generaría una alta densidad de corriente de fuga y por consiguiente una baja eficiencia de conversión en la celda solar.

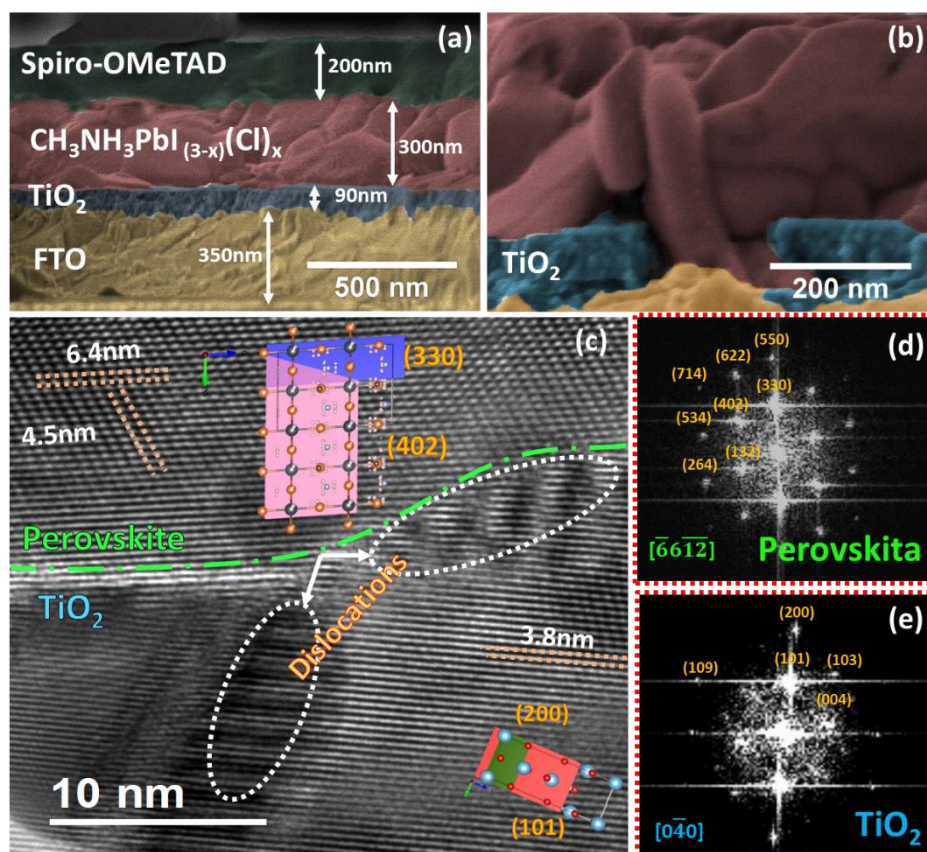


Figura 5. 33 Imágenes de MEB de la sección transversal o de canto de (a) una celda solar de perovskita, donde el c-TiO₂/FTO fue tratado a 550°C, y (b) el contacto entre granos de perovskita y el FTO debido a la fractura de la película de c- TiO₂. (c) Imagen MET de la interfaz de la perovskite/TiO₂, donde se observa la presencia de dislocaciones en la interfaz y modelos atómicos de la organización del material. Análisis de la transformada de Fourier para (d) la perovskita y (e) el TiO₂ con sus respectivas direcciones de crecimiento y el eje de zona.

Los defectos estructurales pueden estar presentes en el núcleo del material o en el borde del mismo [42,45,109], debido a que el TiO_2 está en contacto con la perovskita. Se debe de tener claridad en la posible posición de los defectos del TiO_2 . De acuerdo con los estudios estructurales previamente descritos suponemos que los defectos presentes son dislocaciones, por tal motivo se realizó un análisis estructural con un énfasis mediante microscopia electrónica de transmisión. En la figura 5.33 (c) se observa la presencia de dislocaciones del TiO_2 en la interfaz con la perovskita, también se observa que las direcciones de crecimiento en la perovskita que interactúa con el TiO_2 es la (330), la cual es una dirección equivalente de la dirección preferencial de la perovskita (110) y esta interactúa con la dirección (202) del TiO_2 que también es una dirección equivalente a la dirección preferencial (101). En el centro de la figura 5.33 (c) se observa un conjunto de líneas discontinuas en medio del TiO_2 y la perovskita, que encierran las dislocaciones que se encuentran en la interfaz. Estos defectos tan evidentes generarían una obstrucción al paso de los electrones, generando valores de la densidad de corriente menores a las que se podría generar sin la presencia de dislocaciones.

Las direcciones de crecimiento de los dos materiales se obtuvieron mediante el análisis de imagen, donde se utilizó la transformada de Fourier para calcular la distancia interplanar asociarla a las direcciones de crecimiento observadas en Rayos-X para los dos materiales (ver figura 5.33 (d) y (e)) y el eje de zona para identificar la orientación de los cristales observados mediante MET. Los puntos más intensos presentes en las imágenes definen las direcciones de crecimiento que tiene el TiO_2 y la perovskita. Con el fin de observar claramente los átomos y las direcciones de crecimiento que interactúan se realizó un bosquejo de la estructura cristalina de los materiales en la superficie de la figura 5.33 (c).

5.4.4. Comportamiento fotovoltaico de las celdas solares de perovskita planares fabricadas a partir del c- TiO_2 tratado térmicamente a diferentes temperaturas.

Se procedió a fabricar los dispositivos fotovoltaicos con la variación de la temperatura (400, 450, 500, 550°C) los tratamientos térmicos aplicada a los sustratos de FTO/ TiO_2 . Para este estudio se realizaron 3 dispositivos con 3 contactos para cada una de las temperaturas, lo que permite analizar 9 celdas distintas y conseguir un análisis estadístico de los dispositivos tratados a la misma temperatura. En la figura 5.34 (a) se observa las curvas de densidad de fotocorriente vs el voltaje de las celdas solares de perovskita. Es evidente la influencia generada por el tratamiento térmico al FTO/ TiO_2 . Los bajos valores de la densidad de corriente a corto circuito (J_{sc}) y el voltaje a circuito

abierto (V_{oc}) de los dispositivos tratados térmicamente a 400°C están asociados a la baja cristalinidad y a la alta densidad de dislocaciones y defectos que tiene el TiO_2 . El hombro que se presenta en el punto de máxima potencia observado en la curva J Vs V de las celdas de 400°C es debido a la acumulación de carga dentro de la celda solar. Estos hombros aparecen cuando se realiza el escaneo rápido de alto voltaje para las mediciones de J Vs V en celdas solares de perovskita altamente capacitivas [110]. En trabajos realizados por el laboratorio [111], se reportó el efecto de la velocidad de escaneo del voltaje en la eficiencia de conversión (PCE) y los valores de histéresis de diferentes celdas solares de perovskita. En ese trabajo se determinó una velocidad lenta de escaneo del voltaje (0.1 a 0.5V/s) y se obtuvieron valores similares en la histéresis de los dispositivos. En este trabajo se realizaron las medidas con una velocidad de escaneo de 0.15V/s para obtener las curvas $J - V$ de los diferentes dispositivos fotovoltaicos independientemente del tipo de tratamiento térmico que se realizó al recubrimiento de $c\text{-TiO}_2$. Debido a las consideraciones previas se determinó que los hombros que se observan en las curvas J Vs V para 400°C son producto de una mala transferencia de carga en la interfaz $c\text{-TiO}_2$ /perovskita y a que no cristalizó de una forma adecuada el $c\text{-TiO}_2$ a esa temperatura. En la curva J vs V de 550°C se observa una disminución en la densidad de corriente, que puede ser atribuida al aumento de la rugosidad del FTO que provocó un aumento del volumen de vacío en los huecos del TiO_2 , generando que no se recubra uniformemente la superficie y la perovskita interactúe con el FTO, provocando una pérdida en la densidad de corriente. En el caso de los dispositivos tratados a 450°C y 500°C no se observa una diferencia significativa en los parámetros fotovoltaicos, debido a que la cristalinidad y morfología es similar.

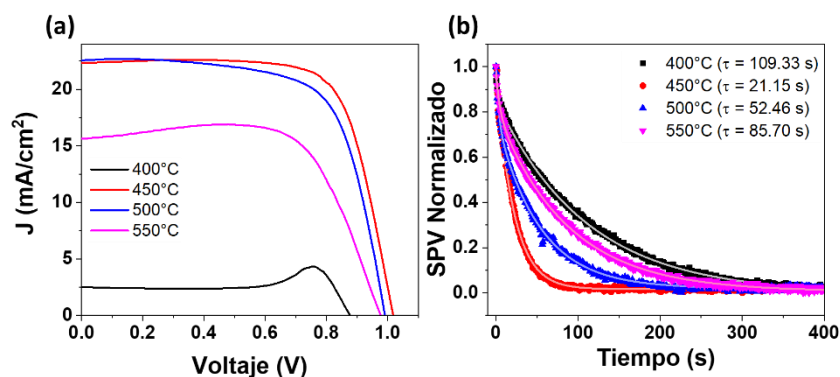


Figura 5. 34 Comportamiento fotovoltaico de las celdas solares preparadas a diferentes temperaturas. a) Curva J - V , b) Curvas normalizadas de foto-voltaje superficial para los dispositivos.

El número de medidas y el valor promedio del V_{oc} , la J_{sc} , el factor de forma (FF) y la PCE para cada uno de los dispositivos fabricados se puede observar en la tabla 5.7 y en la figura 5.35. Los parámetros fotovoltaicos obtenidos de las celdas solares permiten definir que los dispositivos que presentaron una mejora en comparación a los otros dispositivos fueron 450°C y 500°C. Se observa en la tabla 5.7 y en la figura 5.35 que la mayor eficiencia se presentó en los dispositivos tratados a 450°C, pero presentan una dispersión alta que no permite observar una diferencia evidente con los dispositivos tratados a 500°C., De igual manera el FF es similar para todos los dispositivos tratados a 450° y 500°C.

Tabla 5. 7 Voltaje a circuito abierto (V_{oc}), Densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}), Factor de forma (FF), Poder de conversión de eficiencia (PCE) y tiempo de recombinación hecho mediante espectroscopia de fotovoltaje superficial (SPV) de *p*-PSCs con TiO_2/FTO tratadas a diferentes temperaturas:400, 450, 500 and 550°C. Promedio de los valores en paréntesis.

Bajo iluminación	TiO ₂ /FTO Temperatura de tratamiento térmico (°C)			
	400	450	500	550
V_{oc} (V)	0.59 ± 0.18 (0.81)	1.02 ± 0.01 (1.03)	0.99 ± 0.01 (1.01)	0.98 ± 0.01 (1.00)
J_{sc} (mA/cm ²)	1.9 ± 0.6 (2.8)	21.5 ± 0.6 (22.3)	21.7 ± 0.5 (22.2)	17.2 ± 1.5 (20.0)
FF (%)	45 ± 13 (65)	73 ± 2 (75)	68 ± 5 (73)	71 ± 2 (73)
PCE (%)	0.6 ± 0.6 (1.5)	15.9 ± 0.3 (16.3)	14.7 ± 1.1 (15.4)	12.0 ± 1.3 (14.2)
SPV Test				
Tiempo de recombinación (s)	109.3 ± 0.4	21.1 ± 0.5	52.5 ± 0.3	85.7 ± 0.4

Con base en las diferencias observadas de los parámetros fotovoltaicos extraídos de las curvas J-V, se procedió a investigar la influencia del tratamiento térmico en el comportamiento interfacial entre la perovskita y el TiO₂ por medio de la espectroscopía de fotovoltaje superficial (SPV). En esta técnica, se estudia el decaimiento del SPV iluminando las muestras con una luz de energía superior al band gap y midiendo el tiempo de recuperación del SPV una vez se apaga la fuente de iluminación. La figura 5.34 (b) muestra los cuatro decaimientos de los dispositivos tratados a las diferentes temperaturas con su respectivo ajuste biexponencial [112,113]. Los tiempos de recombinación más lentos fueron para los dispositivos 400°C y 550°C con 109.33 s y 85.70 s respectivamente, mientras que para los dispositivos tratados a 450°C y 500°C fueron de 21.15 s y 52.46 s, respectivamente. Dado que un menor tiempo de recombinación implica una menor tasa de

recombinación y una menor presencia de defectos, se confirma que el tratamiento de 450°C es el más adecuado para la fabricación de celdas solares de perovskita.

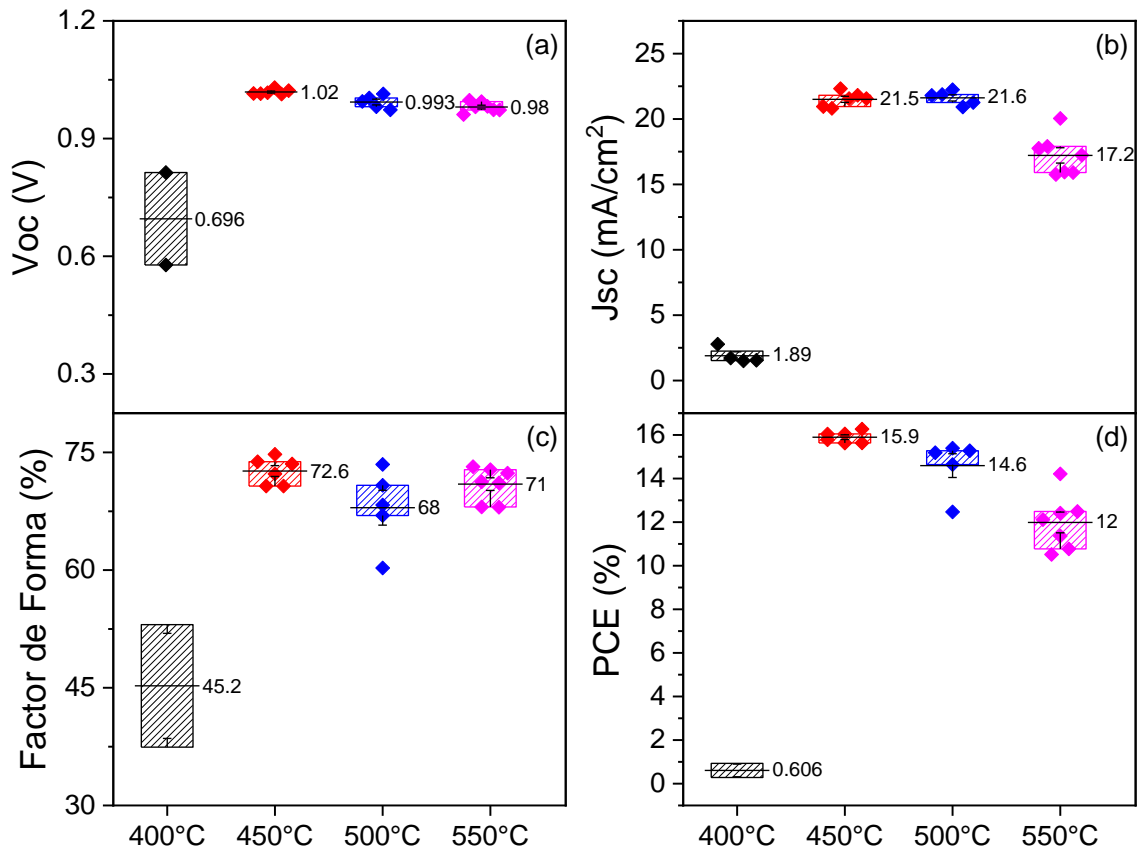


Figura 5. 35 Dispersión de los valores obtenidos al realizar la caracterización eléctrica de las celdas solares de perovskita. (a) Voltaje a circuito abierto (V_{oc}), (b) densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), (c) factor de forma (FF) y (d) poder de conversión de eficiencia (PCE).

5.5. Análisis estructural y modelos interfaciales de la unión n-i en celdas solares de perovskita.

5.5.1. Características estructurales de las interfaces Perovskita/TiO₂ y TiO₂/FTO.

Como se observó anteriormente la interacción entre las diferentes capas que componen las celdas solares de perovskita juegan un papel importante en los parámetros fotovoltaicos, debido a que los defectos cristalinos y morfológicos alteran la conducción de electrones y pueden llegar a generar que las capas tengan un comportamiento capacitivo. Esto lleva a que sea necesario identificar atómicamente la interacción que tienen los elementos en la interfaz. En la figura 5.36 se presentan los patrones de difracción de rayos-X de los principales materiales cristalinos que componen a las celdas solares de perovskita, como son el óxido de estaño dopado con flúor (FTO) en la fase casiterita (color azul) y de manera minoritaria la romachita (color verde), el óxido de titanio (TiO₂) en fase anatasa (color rojo) y la perovskita híbrida (CH₃NH₃PbI₃) con estructura tetragonal (color negro). A partir de estos difractogramas se obtuvieron los parámetros estructurales de los mismos con el fin de identificar cómo interactúan y poder realizar modelos atómicos de las interfaces.

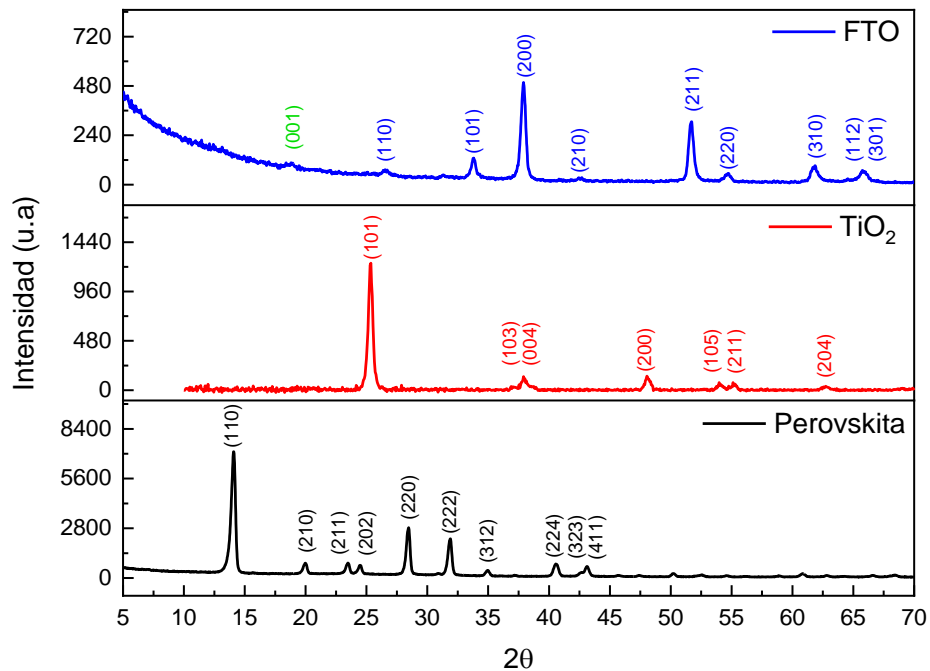


Figura 5.36 Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de FTO (azul), (b) TiO₂ (rojo) y (c) perovskita híbrida (negro).

En la tabla 5.8 se observan los parámetros estructurales para los diferentes materiales, todos los materiales que componen la celda solar tienen parámetros de red muy diferentes y eso podría generar que su acople desde el punto de vista atómico no sea adecuado. De igual manera se observa que el tamaño de cristal es diferente pero que el FTO presenta los cristales más pequeños con respecto a los otros materiales, lo que podría hacer que al momento de formar los granos se presenten defectos como maclas en el grano debido a sus esfuerzos residuales promedio son elevados. En cambio, el tamaño de cristal de la perovskita es elevado y los esfuerzos residuales son bajos, permitiendo que tenga menores defectos cristalinos. Con respecto al TiO₂ se tiene tamaños de cristal un poco más grandes que los del FTO, pero con menores esfuerzos residuales promedio, como se observa en el capítulo anterior.

Tabla 5. 8 Parámetros estructurales obtenidos a partir de difracción de rayos-X. Parámetros de red (a y c), volumen de celda (V), tamaño de cristal (D), esfuerzos residuales promedio ($\langle \epsilon^2 \rangle$), densidad de dislocaciones (ρ) para el FTO, TiO₂ y Perovskita, y porcentaje de desajuste o coherencia (ϵ) para TiO₂/FTO y Perovskita/TiO₂.

	FTO (200)	TiO ₂ (101)	Perovskita (110)
a(Å) ± δ	4.741 ± 0.002	3.78 ± 0.08	8.89 ± 0.01
c (Å) ± δ	3.197 ± 0.006	9.54 ± 0.08	12.5 ± 0.1
V (Å ³) ± δ	71.9 ± 0.2	137 ± 1	992 ± 11
D (Å) ± δ	297 ± 4	336 ± 3	684 ± 3
$\langle \epsilon^2 \rangle \pm \delta$	8x10 ⁻⁵ ± 2 x10 ⁻⁵	2.6x10 ⁻⁵ ± 3 x10 ⁻⁶	3.3 x10 ⁻⁶ ± 6.9 x10 ⁻⁷
ρ (line/m ²) ± δ	2.03 x10 ⁶ ± -3 x10 ⁴	1.054 x10 ⁶ ± -9 x10 ³	184247 ± 908
ϵ (%)	Perovskita/ TiO ₂ = 1.48% TiO ₂ /FTO = 6.34%		

Después de obtener los parámetros estructurales e identificar las direcciones preferenciales de crecimiento de cada uno de los recubrimientos utilizados para la fabricación de las celdas solares de perovskita, se puede definir la interacción de las estructuras cristalinas de las interfaces de Perovskita/ TiO₂ y TiO₂/FTO. Esta interacción interfacial se puede definir cuando existen ajustes o esfuerzos coherentes y no coherente, de acuerdo a la siguiente ecuación [114].

$$\epsilon = \frac{|a_{\text{sustrato}} - a_{\text{recubrimiento}}|}{a_{\text{recubrimiento}}} \times 100\%, \quad (\text{Ec. 5 1})$$

donde ϵ es el porcentaje de desajuste o la coherencia, a es el área que interactúa en la estructura cristalina cuyo valor depende de la dirección de crecimiento de cristal en cada material. El área del FTO se forma a partir del área formada entre los parámetros de red b y c, a la distancia interplanar asociada a la dirección (200) (ver figura 5.37 (a)). El área del TiO₂ está formada a partir la

hipotenusa de los parámetros de red a y c , a la distancia interplanar asociada a la dirección (101) (ver figura 5.37(b)). Finalmente, el área formada por la perovskita se obtiene a partir de la hipotenusa formada por los parámetros de red a y b , a la distancia interplanar asociada a la direcciones (110) (ver figura 5.37(c)). En la tabla 5.8 se observan el valor de cada uno de los parámetros de red para obtener el desajuste entre estructuras cristalinas en contacto, y se calculó los valores de las áreas mencionadas para obtener la coherencia ϵ a partir de la ecuación 5.1. El valor de la coherencia para la interfaz del FTO con el TiO_2 tiene un valor aproximado de 6.34%. Cabe resaltar que el parámetro de red c del FTO es tres veces inferior que el parámetro de red c de TiO_2 . De igual manera, el parámetro de red a del FTO es un 20 % mayor que el del TiO_2 , generando un área de contacto del FTO menor la del TiO_2 y así afirmando que la unión es no coherente o incoherente debido a que $a_{\text{sustrato}} < a_{\text{recubrimiento}}$. Finalmente se realizó el cálculo de la coherencia entre $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y TiO_2 que tiene un valor de 1.48%, afirmándonos que es una unión coherente debido a que $a_{\text{sustrato}} \cong a_{\text{recubrimiento}}$.

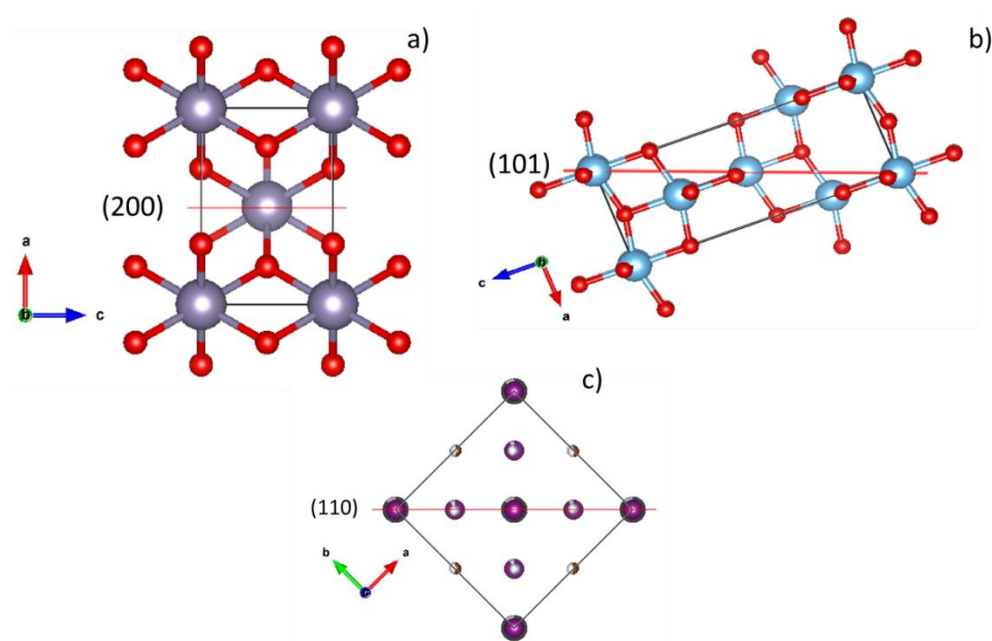


Figura 5.37 Modelos estructurales generados a partir de JPDF y valores de DRX de los diferentes materiales. a) Modelo del FTO (SnO_2) fase casiterita, b) Modelo del TiO_2 fase Anatasa, c) Modelo de la perovskita híbrida.

A partir del análisis previo se reconstruyó la interfaz del TiO_2/FTO con sus parámetros de red y direcciones preferenciales de crecimiento con diferentes modelos teóricos. En la figura 5.8 (a) se observa una simulación de una imagen MET de tal interfaz realizado a partir del software libre

desarrollado por el instituto de física de la UNAM llamado SIMULATEM [58], que modela la interacción de los electrones transmitidos a través de una estructura. En esta imagen la parte superior corresponde a la película de TiO_2 y la inferior al sustrato FTO. Para realizar esta simulación de la imagen MET se consideró que la estructura tiene un espesor de 21 Å, realizando 150 desenfoques con un voltaje de aceleración de 200 KeV, para simular la imagen MET en campo claro que se podría obtener en un equipo marca JEOL de referencia 2010. En la figura 5.8 (b) se observa la simulación de una imagen MET de la misma interfaz realizada con el software llamado STEM CELL [59,60], que permite realizar la simulación de la imagen en campo oscuro, donde el espesor y el voltaje de aceleración es el mismo con el cual se realizó la imagen MET en campo claro.

Este tipo de imágenes y simulaciones permitirán tener una mejor interpretación de las imágenes MET o HRTEM (MET de alta resolución). Además, esta correlación de imágenes modeladas permitiría mejorar nuestro modelo estructural realizado en VESTA, ya que se podría entender si la interacción entre las interfaces se da por el oxígeno. En la figura 5.38 (c) se observa el modelo estructural de la interfaz TiO_2 /FTO realizado con el software Vesta. En este modelo se presenta una parte en la interfaz donde interactúa el oxígeno de las dos estructuras, formando una interfaz no coherente.

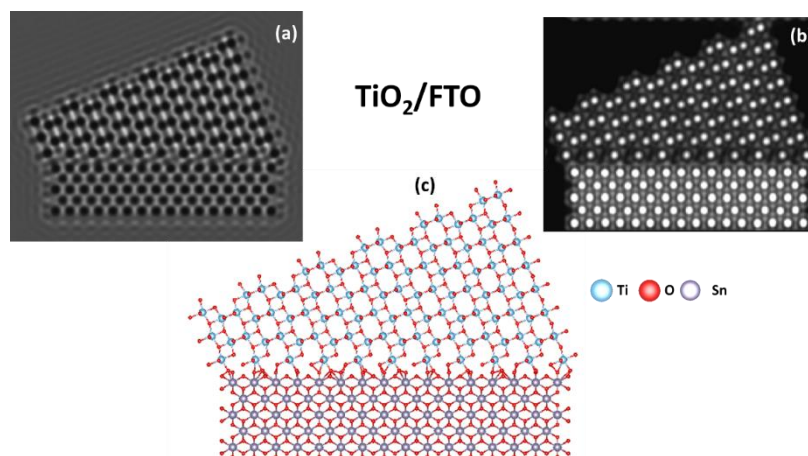


Figura 5. 38 Simulaciones y modelo de la interfaz de TiO_2 /FTO. (a) Simulación por SIMULATEM en campo claro, (b) simulación por STEM CELL de la imagen MET en campo oscuro, y (c) modelo realizado mediante VESTA.

En la figura 5.39 se presentan las mismas simulaciones y el modelo anteriores a la interfaz perovskita y el TiO_2 . En estas imágenes se observa que el oxígeno de TiO_2 (Puntos rojos, parte inferior) interactúa con los átomos de yodo y de plomo de la perovskita (puntos anaranjados y negros, respectivamente, parte inferior). De igual manera los elementos con peso molecular grande

como el Pb y I se pueden observar con una mayor claridad cuando se simula la interfaz en campo oscuro ver puntos más brillantes en figura 5.39 (b), y los elementos con menor peso molecular como el nitrógeno y el carbono son muy complicados de observar, pero mediante las simulaciones realizadas con el campo claro se observarían con claridad los elementos del TiO_2 y algunas imperfecciones estructurales (ver figura 5.39 (a)).

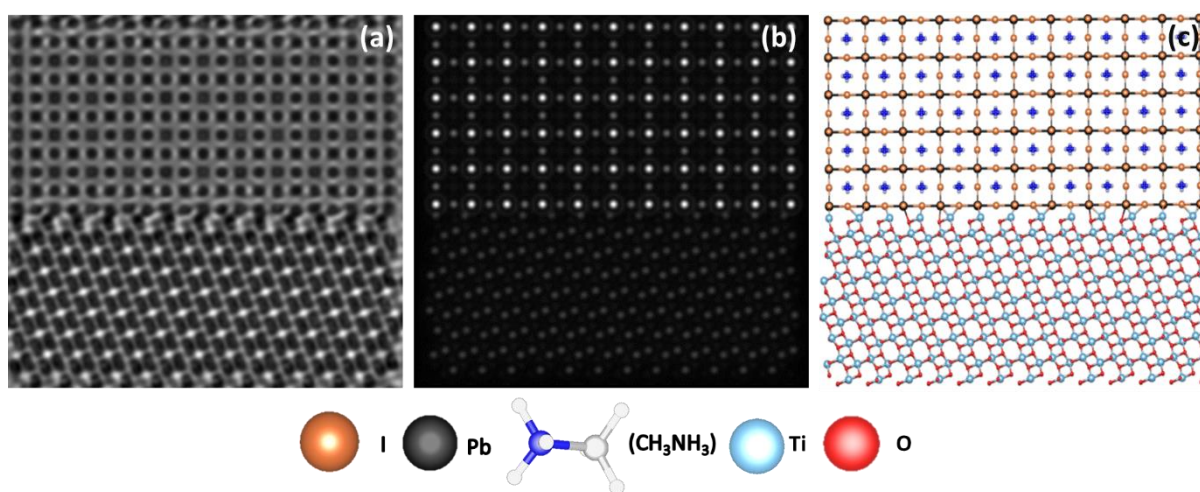


Figura 5. 39 Simulaciones y modelo de la interfaz de Perovskita/ TiO_2 . (a) Simulación por STEM CELL en campo claro, (b) simulación por STEM CELL MET en campo oscuro, y (c) modelo realizado mediante VESTA.

5.5.2. Correlación entre las imágenes MET y los modelos estructurales de la interfaz perovskita/ TiO_2 .

Parte del proceso de análisis interfacial de las estructuras es realizar imágenes por microscopía electrónica de transmisión (MET), con el objetivo de identificar las estructuras y saber cómo interactúan las superficies en contacto. Le obtuvieron imágenes MET de la perovskita, TiO_2 y TiO_2 /Perovskita que es la unión n-i. En la figura 5.33(c) Se puede observar claramente la presencia de defectos en el TiO_2 como dislocaciones que se encuentran en la frontera de la interfaz, de igual manera se observa de manera muy clara la estructura de la perovskita en la parte superior, sin presentar defectos relevantes en su estructura. Con el fin de identificar las direcciones de crecimiento de los materiales a esta imagen se le aplicó la transformada de Fourier para poder hacer una correlación directa entre las distancias interplanares de los materiales obtenidas mediante MET y los valores obtenidos mediante DRX para el TiO_2 y la perovskita. Con estos valores se definen las direcciones de crecimiento y orientación de la estructura, logrando identificar las

direcciones preferenciales del TiO_2 como (101), (200) y las de perovskita (330) y (402) (ver Figura 5.33 d y e).

Con base en los modelos estructurales observados en la imagen MET de la figura 5.33, se fabricaron los modelos estructurales teniendo en cuenta las direcciones preferenciales de crecimiento obtenidas mediante la imagen MET. Esto se realizó, con el objetivo de entender mejor el contacto entre los materiales que componen la interfaz Perovskita/ TiO_2 . En la figura 5.40 (a), se encuentra la simulación de esta interfaz en campo claro donde se observa claramente los átomos de oxígeno que podrían interactuar con el yodo. En la figura 5.40 (b), se observan los modelos estructurales de la perovskita y el TiO_2 crecidos en función de la dirección de crecimiento obtenida en la imagen MET (Ver figura 5.33). En esta imagen se observa que la perovskita interactúa con el TiO_2 , y esta interacción se da principalmente por los átomos de Yodo y una pequeña cantidad de moléculas de CH_3NH_3^+ . Por otro lado, el TiO_2 interactúa con la perovskita con átomos Titanio y oxígeno. La distancia aproximada de estos dos materiales que forman la interfaz se encuentra entre 2.9 Å y 4.8 Å, dependiendo de la posición de las moléculas orgánicas (CH_3NH_3^+). Finalmente en la figura 5.40 (c) se observa la imagen simulada de la interfaz en campo oscuro donde se observa claramente la posición del átomo de plomo que se encuentra un poco alejado de la interfaz.

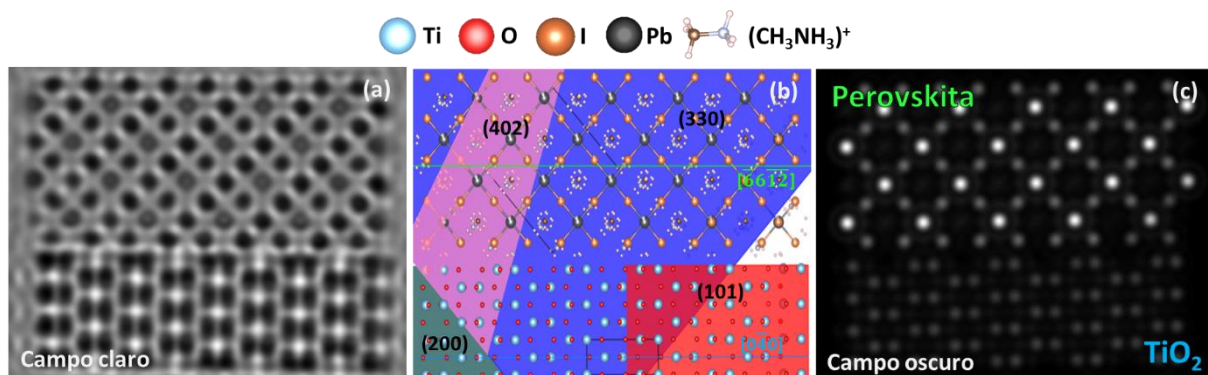


Figura 5.400 Modelos y simulaciones de la interfaz de Perovskita/ TiO_2 construidos mediante la imagen MET (figura 5.33). (a) Campo claro, (b), modelo realizado mediante VESTA, y (c) campo oscuro, simulación por STEM CELL.

En la figura 5.41 se observan dos tipos de imágenes obtenidas por MET, campo claro (Ver figura 5.41 (a)) y campo oscuro (Ver figura 5.41 (c)). Se realizaron estas imágenes con el fin de identificar características estructurales que presentar las interfaces, como se observa en estas imágenes que hay una partícula de TiO_2 que se encuentra incrustada en la perovskita. De igual manera, en la figura 5.41 (a) se observa claramente la estructura cristalina de la partícula, y por esa razón se

procedió a identificar las direcciones de crecimiento de esta partícula de TiO_2 mediante la transformada de Fourier (Ver figura 5.41 (b)) que se encuentra como un recuadro rojo dentro de la imagen. Este análisis permitió identificar las direcciones de crecimiento de la partícula como (411) y (202). Por otra parte, la figura 5.41 (c) permite identificar con claridad los átomos que componen los materiales, pero cuando se observa la partícula, esta no es esférica debido a que tiene bordes con ángulos agudos que hace contacto con la perovskita. De igual manera, se observamos que la perovskita tiene una protuberancia que permite definir que la morfología no plana y que presentaría defectos estructurales y morfológicos.

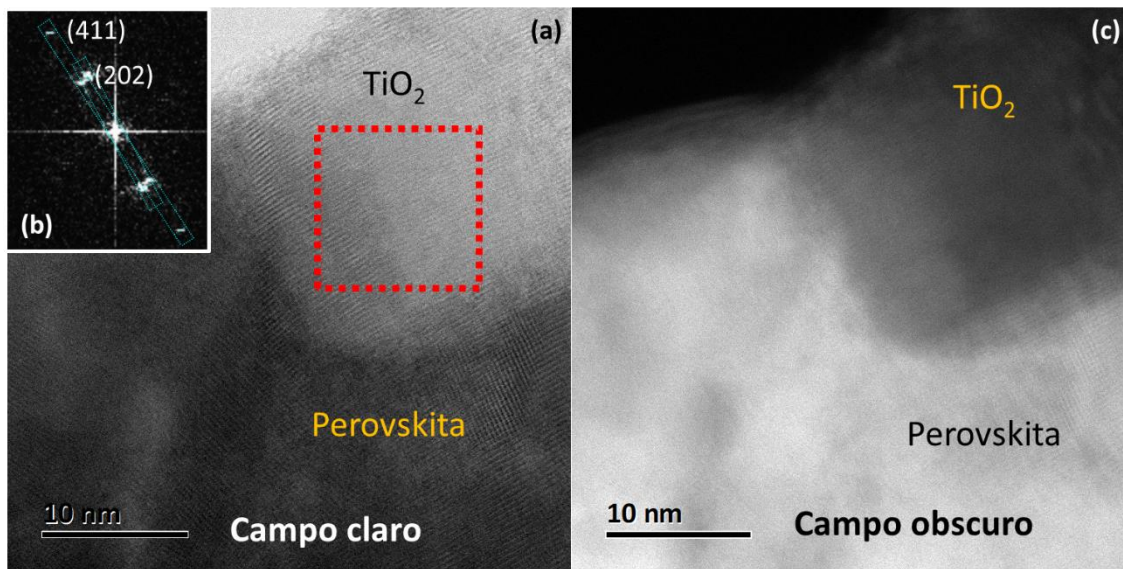


Figura 5.411 Imágenes de Transmisión de la interfaz Perovskita/ TiO_2 : (a) campo claro, (b) transformada de Fourier del TiO_2 , (c) campo oscuro.

Se realizó un aumento de la interfaz de estos materiales con el objetivo de llegar a observar la organización atómica con una mayor claridad. En la figura 5.42, se observan dos imágenes tomadas con diferente detector. En la figura 5.42 (a) se presenta la imagen tomada en campo oscuro, que permite identificar la perovskita y el TiO_2 con mayor claridad que en la figura 5.41. A esta imagen se les realizaron algunos ajustes y suavizados para definir la organización atómica, como se observa en las figuras 5.42 (c) y (e). De igual manera en la figura 5.42 (c) se observa que existe un desorden en las columnas de los átomos de la estructura cristalina de la perovskita que se presentan en la interfaz y las columnas de átomos no siguen una periodicidad. Finalmente, a esta imagen se le realizó transformada de Fourier para identificar las direcciones de la perovskita que interactúan con el TiO_2 . En la figura 5.42 (e) se observa que el TiO_2 presenta una red cristalina con una dirección

definida y al realizar el análisis con la transformada de Fourier se encontraron las direcciones de crecimiento que interactúan con la perovskita.

En la figura 5.42 (f) se muestra una imagen tomada en campo claro, donde se observa cómo interactúan en la frontera las interfaces de los dos materiales, pero al realizar un ajuste de la figura 5.42 (g) se observa cómo se ajustan las columnas de átomos de la perovskita a una dirección cristalográfica definida. De igual manera al observar el TiO_2 , Figura 5.42 (h), se encontró la presencia de muchas dislocaciones en la frontera lo que genera desorden en la interfaz. Finalmente, en la figura 5.42 (i) se observa la transformada de Fourier para el recuadro de TiO_2 en campo claro, permitiendo definir las direcciones de interacción del TiO_2 en la interfaz (202) que corresponde a la dirección preferencial obtenida mediante XRD.

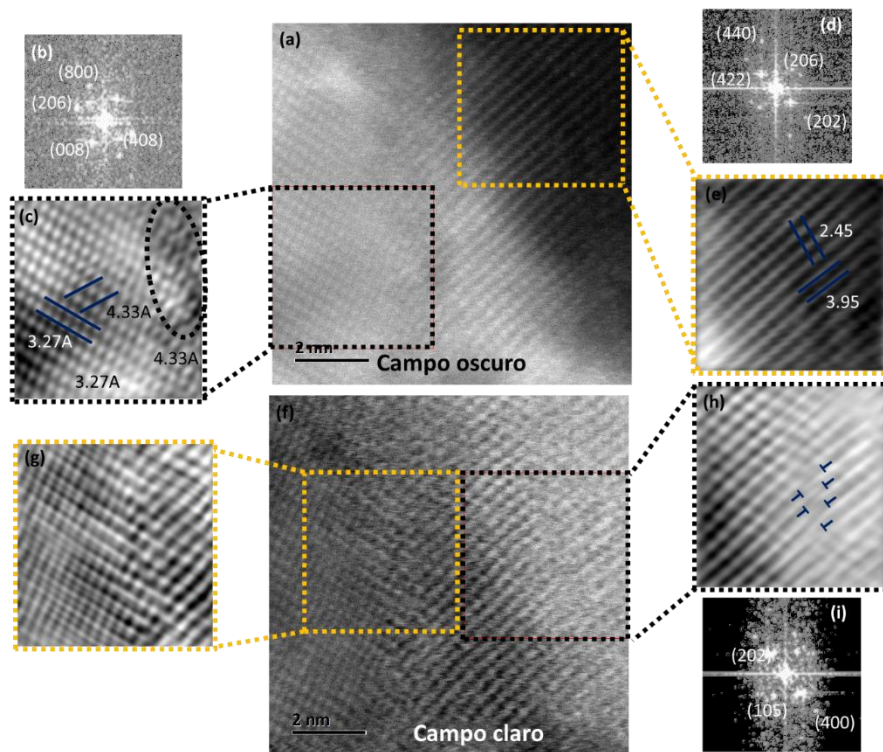


Figura 5.422 Análisis de imágenes de transmisión tomadas en la interfaz Perovskita / TiO_2 :
 (a) imagen tomada en campo oscuro, (b) transformada de Fourier al recuadro de la perovskita, (c) ajuste de la imagen en la parte de la perovskita, (d) transformada de Fourier en la parte del recuadro del TiO_2 , (e) ajuste de la parte del TiO_2 en la imagen de campo oscuro, (f) imagen tomada en campo Claro, (g) ajuste de la imagen en la interfaz perovskita / TiO_2 , (h) ajuste de la imagen de campo claro en la parte del TiO_2 , (i) análisis de la transformada de Fourier de la imagen en campo claro en la zona del TiO_2

5.5.3. Análisis de perfil de intensidades de imágenes MET simuladas para la perovskita con y sin cloro.

Es necesario estudiar la estructura cristalina de la perovskita al interactuar con otros materiales y también con elementos químicos que puedan funcionar como sustituciones aniónicas. En la figura 5.43 se observa un conjunto de imágenes que describen la estructura y el ordenamiento atómico de la perovskita híbrida. En la figura 5.43 (a) se observa una simulación de MET de la perovskita en campo oscuro, realizada con el modelo estructural de la perovskita mostrado en la figura 5.43 (b). Las dos imágenes tienen líneas que encierran un conjunto de columnas de átomos, con el fin de obtener un perfil de intensidades que describan el modelo realizado y encontrar la influencia de los elementos químicos en el perfil de intensidad que aparece en los cuadros I) y II) de la figura 5.43 (c). Estos perfiles de intensidades describen la interacción de los electrones con las columnas de átomos que componen el material y permiten identificar la naturaleza de los átomos que componen las columnas. Como se observa en la figura 5.43 (c) al tener una secuencia de átomos de Yodo (I) seguido del Plomo (Pb) tenemos una intensidad muy alta en comparación a la secuencia de átomos de nitrógeno (N) seguido del yodo (I), donde se observa una intensidad menor en los perfiles de intensidad y finalmente, cuando se tiene la menor intensidad, es consecuencia de la presencia del átomo de carbono en una columna de átomos que interactuar con los electrones. Esto es debido a que es un elemento ligero y no tiene una alta interacción con los electrones y debido a que la intensidad registrada en los perfiles de intensidad es función del peso molecular de cada uno de los elementos que componen el material su intensidad es baja.

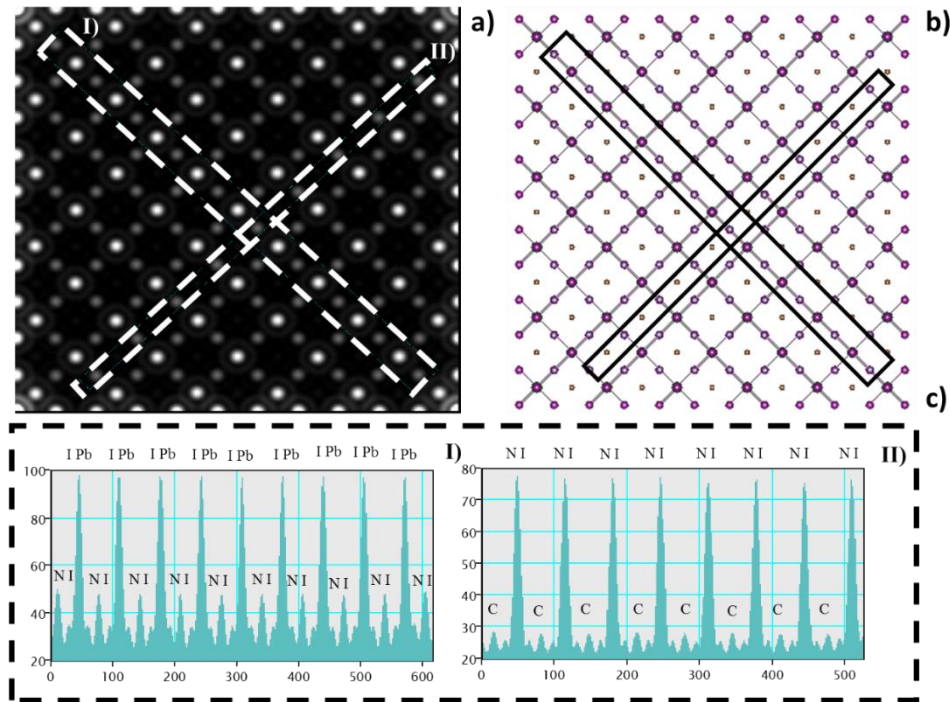


Figura 5.433 Análisis atómico de la simulación de la Perovskita híbrida. (a) Simulación en campo oscuro, (b) modelo estructural, (c) perfil de intensidades de la imagen simulada de MET.

Finalmente, se realiza el análisis del perfil de intensidades de la simulación MET hecha a la perovskita que tiene una sustitución del 10% de cloro. La imagen que se utilizó para realizar el análisis fue la simulada en campo oscuro.

En la figura 5.44 (a) se observan los recuadros que encierran las columnas de átomos principales que aparecen en la figura 5.44(b). Estos recuadros fueron hechos para analizar la influencia del cloro en el perfil de intensidades y observar que sucede al momento adicionar cloro a la estructura cristalina de la perovskita. La figura 5.44 (c) muestra que el cloro disminuye la intensidad de la columna de átomos que interactúa con los electrones. Finalmente, se observa en la figura 5.44 (d) cómo estaría distribuido el cloro en la red cristalina. Los enlaces que no están presentes en este modelo son debido a que el cloro y el Yodo tienen una longitud de enlace menor que la formada por el enlace Yodo-Yodo y al software se le pidió no dibujar los enlaces Cloro - Yodo.

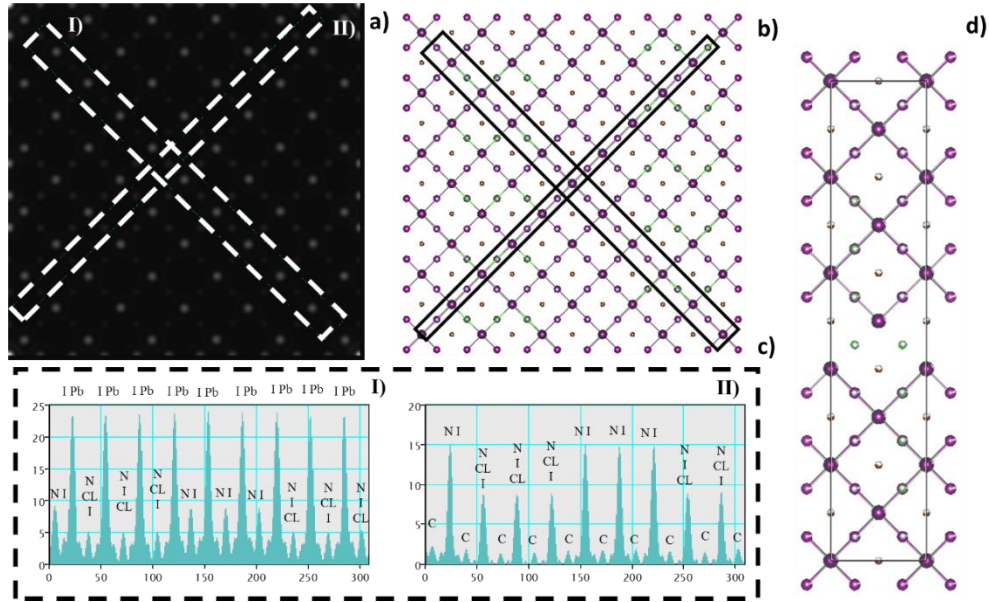


Figura 5.444 Análisis atómico de la simulación de la perovskita dopada con el 10% atómico de cloro. (a) Simulación en campo oscuro, (b) modelo estructural, (c) perfil de intensidades de la imagen simulada de MET, (d) bosquejo de la presencia del cloro en la perovskita híbrida.

Capítulo 6 CONCLUSIONES y TRABAJOS FUTUROS

6.1. CONCLUSIONES:

Propiedades estructurales y electrónicas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en películas delgadas y en bulto.

- Mediante el refinamiento Rietveld se obtuvieron las posiciones atómicas para la perovskita con un R_w de 5.97%.
- Se encontró que la perovskita sintetizada por el método de evaporación de solvente presenta una torsión de 13° entre los átomos de yodo.
- A partir de las posiciones atómicas de la perovskita en bulto se pudo reconstruir la estructura de la perovskita como recubrimiento, lo que permitió hacer un patrón de difracción teórico comparable con el obtenido experimentalmente.
- Se encontró que la perovskita obtenida como recubrimiento por *spin-coating* no presenta la torsión.
- Se obtuvo el valor del band gap de la perovskita es de 1.45 y 1.51 eV para la perovskita obtenida como película delgada (sin torsión) y como material en bulto (con torsión), respectivamente.
- Mediante la medida de sonda Kelvin se obtuvo los valores de la función de trabajo (W_f) para la perovskita con torsión (5.6eV) y para la perovskita sin torsión (4.8eV).
- Mediante cálculos teóricos se obtuvo la posición atómica del compuesto orgánico al igual que las densidades de estados localizados (PDOS, por sus siglas en ingles), la función de trabajo y la estructura de bandas para las perovskitas con torsión y sin torsión.
- Se obtuvieron los modos normales de vibración para las perovskitas con torsión y sin torsión mediante FTIR y cálculos teóricos mediante el software Gaussian.
- Se obtuvo la dependencia del band gap en función de la rotación del catión orgánico.

Efecto causado por la variación del contenido de cloro en las propiedades estructurales, morfológicas y fotovoltaicas en las celdas solares de perovskita de un paso (1P)

- Se encontró que el contenido de cloro no afecta el valor del band gap (1.6 eV) para las perovskitas que fueron dopadas hasta un 10% de Cloro, pero al adicionar más cloro el valor de band gap se sube hasta 1.9 eV

- Mediante el análisis morfológico hecho con MEB y MFA se observa que al adicionar cloro a la perovskita el tamaño de grano crece y sus granos se refinan, llegando a observar granos con forma y tamaño similar.
- Mediante el análisis estructural realizado por DRX se observa que el cloro afecta significativamente su cristalinidad llegando a reducir la densidad de dislocaciones (86300 line /m^2) y esfuerzos residuales promedio ($3.0E-06$) al adicionar un 7% de cloro. De igual manera su tamaño de cristal creció significativamente (1397 \AA).
- Se fabricaron celdas solares con la variación en el contenido de cloro donde el dispositivo que alcanzó una mayor eficiencia fue el fabricado con 2.5% de cloro.
- Se observa cómo los parámetros fotovoltaicos son afectados al momento de adicionar cloro, aumentando todos los valores y generando una menor dispersión de los datos.
- Mediante EQE y Uv-Vis se obtuvo la longitud de portadores minoritarios donde la perovskita dopada con un 2.5% tiene un valor de $1.3 \mu\text{m}$, indicando que este dopaje mejora las características fotovoltaicas de la celda solar.

Metodología de sustituciones del Cloro en la perovskita híbrida sintetizada por el método de dos pasos (2P).

- Se identificó que la perovskita dopada con cloro utilizando el precursor PbCl_2 , pierde hasta un 80% de cloro por los procesos de depósito.
- Se identificó que la perovskita dopada con cloro utilizando el precursor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, pierde hasta un 40% de cloro por los procesos de depósito.
- Mediante el método de dos pasos se encontró que su composición depende mucho de los procesos por los que pueda aplicar a la solución y al recubrimiento.
- Mediante MEB se encontró que los procesos de síntesis influyen mucho en la morfología y en la presencia de partículas en la superficie de las películas de PbCl_2 .
- La morfología de las perovskitas dopadas con diferentes precursores (PbCl_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) presentan diferentes morfologías, siendo la morfología con menores imperfecciones la que utiliza como precursor el PbCl_2 .
- En las curvas J-V se observa el efecto del cloro en sus valores, generando que al adicionar el 40% de Cloro que se pierde por síntesis aumente los parámetros fotovoltaicos de las celdas solares fabricadas con estas características.

Análisis morfológico y estructural de los recubrimientos de TiO_2 aplicándoles un tratamiento térmico de diferentes temperaturas y el comportamiento fotovoltaico de las celdas correspondientes.

- El tratamiento térmico para el recubrimiento de TiO_2 que presenta mejores propiedades estructurales, con un tamaño de cristal alto (418 Å), baja densidad de dislocaciones ($6.314\text{E}+05$ line/ m^2) y menor cantidad de esfuerzos residuales promedio ($1.4\text{E}-05$) fue el recubrimiento tratado a 550°C .
- El Vidrio conductor de FTO presenta inestabilidad debido a que es muy afectado en las propiedades estructurales y morfológicas morfológica al realizar los tratamientos térmicos.
- Mediante el análisis fractal de crecimiento que se realiza a la morfología de los recubrimientos de TiO_2 tratados térmicamente, se observó que la temperatura de 450°C presenta mejores características morfológicas, con baja rugosidad (12 nm) y una menor longitud de correlación lateral (100 nm).
- Se observa presencia de huecos en la superficie del TiO_2 desde el momento de ser secado el recubrimiento, aumentando la frecuencia de aparición de huecos y área de las fracturas a medida que aumenta la temperatura.
- Mediante los análisis de fotovoltaje superficial se obtuvo que la celda solar con menor tiempo de recombinación (21.15 s) fue la que tiene TiO_2 tratada térmicamente a 450°C .
- Se fabricaron celdas solares en donde se trataron térmicamente los recubrimientos del FTO y TiO_2 , mostrando claramente la influencia de los tratamientos térmicos y definiendo que la mejor temperatura es 450°C con una eficiencia máxima de 16.3%.
- Mediante las imágenes de microscopía electrónica de transmisión se observó el acople entre la perovskita y el TiO_2 permitiendo identificar dislocaciones y alta simetría en la perovskita.
- Se encontraron defectos cristalinos tales como dislocaciones puntuales y de borde, también desorden atómico en las interfaces de perovskita y TiO_2 .

Análisis estructural y modelos interfaciales de la unión n-i en celdas solares de perovskita.

- Se obtuvieron los parámetros estructurales de la perovskita, TiO_2 y FTO mediante difracciones de rayos X (DRX).

- Se obtuvieron los valores de coherencia de las interfaces TiO_2/FTO y Perovskita/ TiO_2 con valores cercanos al 6.34% y 1.48%, respectivamente, mediante el análisis de difracción de rayos X.
- A partir de los valores de DRX se realizaron los modelos de las interfaces con el software Vesta, STEM CELL y Simula TEM, permitiendo observar el tipo de acople que presentan.
- Se realizaron los modelos de la perovskita dopada con cloro y sin cloro, donde la incorporación del cloro afecta la intensidad de la columna de átomos de la perovskita observada mediante las simulaciones de MET, lo que podría facilitar su identificación en imágenes de transmisión en campo oscuro.
- Se obtuvo una imagen de MET de la interfaz perovskita / TiO_2 , que permitió realizar un modelo atómico de la interfaz mediante el software VESTA.
- Con el modelo de la interfaz reconstruida a partir de MET se realizaron simulación de las imágenes en campo claro y campo oscuro que son similares a las imágenes MET tomadas en el microscopio JEOL 2010.
- A partir de las imágenes de transmisión se encontraron la presencia de defectos cristalinos como dislocaciones, vacancias y desorden atómico en la interfaz de la perovskita con el TiO_2

6.2 TRABAJOS FUTUROS:

- Concluir el trabajo de efecto causado por la variación del contenido de cloro en las propiedades estructurales, morfológicas y fotovoltaicas en las celdas solares de perovskita de un paso (1P), realizando medidas de curvas I-V en oscuridad y estabilidad de los parámetros fotovoltaicos bajo iluminación constante.
- Concluir el trabajo de análisis estructural y modelos interfaciales de la unión n-i en celdas solares de perovskita, realizando cálculos teóricos de la densidad de estados localizados de la interfaz, al igual que realizar cálculos de transferencia de carga y poder correlacionar estos valores con la densidad de estados experimental obtenida mediante impedancia a bajas temperaturas.

Capítulo 7 ANEXOS.

- Se presentó el trabajo: “Unveiling the electronic structure nature of twisted hybrid perovskites for solar cell applications: A combined experimental and theoretical study”, en el congreso Next Generation Solar Energy – Latin America” (NGSE-LatAm) en línea, en noviembre de 2021.
- Se presentó el trabajo: “Surface modification of FTO/TiO₂ substrates by thermal annealing and its influence on the photovoltaic performance of planar perovskite solar cells”, en el congreso INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYMERS AND ADVANCED MATERIALS “POLYMAT-2022”, octubre 2022 en Huatulco, Oaxaca, donde otorgaron diploma por tercer mejor poster presentado en el congreso.
- Durante mi doctorado participé en diferentes proyectos de investigación en los cuales aparezco como coautor o autor principal.
 - ✓ Mario A. Millán-Franco, Carlos A. Rodríguez-Castañeda, Paola M. Moreno-Romero, Jhon Jairo Prias-Barragán, Oscar A. Jaramillo-Quintero, Hailin Hu, A direct correlation between structural and morphological defects of TiO₂ thin films on FTO substrates and photovoltaic performance of planar perovskite solar cells, Materials Science in Semiconductor Processing, Volume 161, 2023, 107452, ISSN 1369-8001, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107452>.
 - ✓ Moreno-Romero, P.M., Corpus-Mendoza, A.N., Millán-Franco, M.A. et al., Roughness and structural modification of PbI₂ thin films by isopropanol treatment to improve methylammonium lead halide formation and solar cell efficiency. J Mater Sci: Mater Electron 30, 17491–17503 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02100-7>.
 - ✓ Mario Alejandro Millán-Franco, Jojhar E. Pascoe-Sussoni, Cornelio Delesma, Christian A. Celaya, Oscar Andrés Jaramillo-Quintero, Jesús Muñiz, Hailin Hu, Unveiling the electronic structure nature of twisted hybrid perovskites for solar cell applications: A combined experimental and theoretical study, Solar Energy, Volume 227, 2021, Pages 151-161, ISSN 0038-092X, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.08.072>.
 - ✓ Jojhar E. Pascoe-Sussoni, Cornelio Delesma, Alfredo Guillén-López, Christian A. Celaya, Mario Alejandro Millán Franco, Hailin Hu, Jesús Muñiz, Understanding electron transport on hybrid perovskite/carbon allotropes for energy conversion

and storage applications: A first principles study, *Solar Energy*, Volume 255, 2023, Pages 180-190, ISSN 0038-092X, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.03.031>.

- ✓ C.F. Arias-Ramos, F. Hernández - Guzmán, J. Camacho-Cáceres, D.K. Becerra-Paniagua, W.R. Gallegos-Pérez, M.A. Millán-Franco, M.E. Nicho, H. Hu, A comparative study of different poly(3-hexylthiophene)-carbon based hole transport layers on the stability of perovskite solar cells prepared under ambient conditions, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 22, No. 3(2023) Ener3030, DOI: <https://doi.org/10.24275/rmiq/Ener3030>.
- Se colaboró y guió en actividades académicas a la Licenciada Yuritz Valenzuela en el desarrollo de su trabajo de tesis de maestría durante el año 2022.
- Se guió en actividades académicas a Keila Marlen Martinez para realizar su estancia de licenciatura del Universidad Tecnológica Emiliano Zapata (UTEZ) en el año 2022.
- Se realizaron mediciones de microscopia de Fuerza atómica, Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, Fotoluminiscencia, mediciones del Efecto Termoeléctrico a los estudiantes del laboratorio de la Dra. Hailin Zhao Hu que estuvieron realizando actividades desde el 2019 hasta el 2023.
- Se realizaron mediciones de Microscopia de fuerza atómica, microscopia electrónica de barrido, UV-Vis, Perfilometría y apoye en mediciones de XRD a los estudiantes pertenecientes al laboratorio de la Dra. Merida Sotelo de la universidad de Sonora en el periodo 2019 a 2023
- Durante el doctorado apoyé en diferentes artículos y medidas en los cuales aparezco en la parte de agradecimientos y se describen a continuación:
 - ✓ G. Suárez-Campos, D. Cabrera-German, A.O. Castelo-González, C. Avila-Avendano, J.L. Fuentes Ríos, M.A. Quevedo-López, R. Aceves, H. Hu, M. Sotelo-Lerma, Characterization of aluminum oxide thin films obtained by chemical solution deposition and annealing for metal-insulator-metal dielectric capacitor applications, *Applied Surface Science* (2020), doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145879>
 - ✓ J.L. Fuentes-Ríos, D. Cabrera-German, G. Suárez-Campos, M.I. Pintor-Monroy, H. Hu, M.A. Quevedo-Lopez, M. Sotelo-Lerma, Modulation of the Pb/Sn ratio in Pb_{1-x}Sn_xS thin films synthesized by chemical solution deposition, *Materials Science in*

Semiconductor Processing, Volume 136, 2021, 106126, ISSN 1369-8001,
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106126>.

- ✓ Becerra-Paniagua, D.K., Cabrera-German, D., Díaz-Cruz, E.B. et al. Dispersion degree and sheet spacing control of graphene products via oxygen functionalities and its effect on electrical conductivities of P3HT-graphene composite coatings. J Mater Sci: Mater Electron 31, 19623–19637 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04489-y>
- ✓ Corpus-Mendoza, A.N., Cruz-Silva, B.S., Ramirez-Zúñiga, G. et al. Use of Magnetic Fields for Surface Modification of PbI₂ Layers to Increase the Performance of Hybrid Perovskite Solar Cells. J. Electron. Mater. 49, 3106–3113 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08009-w>

Capítulo 8 REFERENCIAS.

- [1] J. Klaus, I. Olindo, S. Arno H.M., Z. Miro, *Solar Energy Fundamentals, Technology, and Systems*, in: 1st ed., Delft University of Technology, Delft, 2014. <https://www.iea.org/topics/renewables/solar/>.
- [2] I. Mesquita, L. Andrade, A. Mendes, *Perovskite solar cells : Materials , configurations and stability*, Renewable and Sustainable Energy Reviews. **82** (2018) 2471–2489.
- [3] Our world in data, Energy consumption by source, World, (2023). <https://ourworldindata.org/grapher/energy-consumption-by-source-and-country> (accessed February 8, 2023).
- [4] N.L. Panwar, S.C. Kaushik, Surendra. Kothari, *Role of renewable energy sources in environmental protection A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews. **15** (2011) 1513–1524.
- [5] D.M. Liverman, *Conventions of climate change: constructions of danger and the dispossession of the atmosphere*, J Hist Geogr. **35** (2009) 279–296. <https://doi.org/10.1016/j.jhg.2008.08.008>.
- [6] M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, *Solar cell efficiency tables (version 59)*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications. **30** (2022) 3–12. <https://doi.org/10.1002/pip.3506>.
- [7] National Renewable Energy Laboratory (NREL), *Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL*, (2023). <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed March 26, 2021).
- [8] M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, *Solar cell efficiency tables (version 56)*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications. **28** (2020) 629–638. <https://doi.org/10.1002/pip.3303>.
- [9] J.J. Yoo, G. Seo, M.R. Chua, T.G. Park, Y. Lu, F. Rotermund, Y.K. Kim, C.S. Moon, N.J. Jeon, J.P. Correa-Baena, V. Bulović, S.S. Shin, M.G. Bawendi, J. Seo, *Efficient perovskite solar cells via improved carrier management*, Nature. **590** (2021) 587–593. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03285-w>.
- [10] T. Miyasaka, A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, *Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells*, J Am Chem Soc. **131** (2009) 6050–6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.
- [11] A.R. Bin Mohd Yusoff, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, *Recent progress in organohalide lead perovskites for photovoltaic and optoelectronic applications*, Coord Chem Rev. **373** (2018) 258–294. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.021>.
- [12] J. Burschka, N. Pellet, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells*, Nature. **499** (2013) 316–319. <https://doi.org/10.1038/nature12340>.
- [13] H.S. Kim, C.R. Lee, J.H. Im, K.B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, J.H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.G. Park, *Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron*

thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%, Sci Rep. **2** (2012) 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep00591>.

- [14] A. Sánchez Juárez, D.M. Escobar, R. De La Luz, S. Magdaleno, J. Ortega Cruz, P. Andrés, S. Pérez, *Aplicaciones fotovoltaicas de la energía solar en los sectores residencial, servicio e industrial*, IER UNAM, 2017.
- [15] J. Xie, Y. Liu, J. Liu, L. Lei, Q. Gao, J. Li, S. Yang, *Study on the correlations between the structure and photoelectric properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite light-harvesting material*, J Power Sources. **285** (2015) 349–353. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.114>.
- [16] C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis, *Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: supporting information*, Inorg Chem. **52** (2013) 9019–38. <https://doi.org/10.1021/ic401215x>.
- [17] C. Motta, F. El-Mellouhi, S. Kais, N. Tabet, F. Alharbi, S. Sanvito, *Revealing the role of organic cations in hybrid halide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$* , Nat Commun. **6** (2015) 1–11. <https://doi.org/10.1038/nature0>.
- [18] Y. Wang, T. Gould, J.F. Dobson, H. Zhang, H. Yang, X. Yao, H. Zhao, *Density functional theory analysis of structural and electronic properties of orthorhombic perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$* , Physical Chemistry Chemical Physics. **16** (2014) 1424–1429. <https://doi.org/10.1039/c3cp54479f>.
- [19] D. Liu, L. Wu, C. Li, S. Ren, J. Zhang, W. Li, L. Feng, *Controlling $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Film Morphology with Two-Step Annealing Method for Efficient Hybrid Perovskite Solar Cells*, ACS Appl Mater Interfaces. **7** (2015) 16330–16337. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03324>.
- [20] M. Bouchard, J. Hilhorst, S. Pouget, F. Alam, M. Mendez, D. Djurado, D. Aldakov, T. Schüllli, P. Reiss, *Direct Evidence of Chlorine-Induced Preferential Crystalline Orientation in Methylammonium Lead Iodide Perovskites Grown on TiO_2* , Journal of Physical Chemistry C. **121** (2017) 7596–7602. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11529>.
- [21] S.T. Williams, F. Zuo, C.C. Chueh, C.Y. Liao, P.W. Liang, A.K.Y. Jen, *Role of chloride in the morphological evolution of organo-lead halide perovskite thin films*, ACS Nano. **8** (2014) 10640–10654. <https://doi.org/10.1021/nn5041922>.
- [22] S. Colella, E. Mosconi, P. Fedeli, A. Listorti, A. Rizzo, F. Gazza, F. Orlandi, P. Ferro, T. Besagni, G. Calestani, F. De Angelis, R. Mosca, G. Gigli, *$\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ mixed halide perovskite for hybrid solar cells: The role of chloride as dopant on the transport and structural properties*, Materials Research Society Symposium Proceedings. **25**, 4613-4618 (2014). <https://doi.org/10.1557/opl.2014.898>.
- [23] N. Yantara, F. Yanan, C. Shi, H.A. Dewi, P.P. Boix, S.G. Mhaisalkar, N. Mathews, *Unravelling the effects of Cl addition in single step $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells*, Chemistry of Materials. **27** (2015) 2309–2314. <https://doi.org/10.1021/cm502710r>.
- [24] Q. Chen, H. Zhou, Y. Fang, A.Z. Stieg, T. Bin Song, H.H. Wang, X. Xu, Y. Liu, S. Lu, J. You, P. Sun, J. McKay, M.S. Goorsky, Y. Yang, *The optoelectronic role of chlorine in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (Cl)-based perovskite solar cells*, Nat Commun. **6** (2015) 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms8269>.

- [25] M.J.P. Alcocer, T. Leijtens, L.M. Herz, A. Petrozza, H.J. Snaith, *Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding Trihalide Perovskite Absorber*, *Science* (1979). **342** (2013) 341–344. <https://doi.org/10.1126/science.1243982>.
- [26] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S.S. Lim, Y.M. Lam, M. Graetzel, S. Mhaisalkar, T.C. Sum, *Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$* , *Science* (1979). **342** (2013) 344–347. <https://doi.org/10.1126/science.1243167>.
- [27] S. Colella, E. Mosconi, P. Fedeli, A. Listorti, F. Gazza, F. Orlandi, P. Ferro, T. Besagni, A. Rizzo, G. Calestani, G. Gigli, F. De Angelis, R. Mosca, *MAPbI_{3-x}Cl_x mixed halide perovskite for hybrid solar cells: The role of chloride as dopant on the transport and structural properties*, *Chemistry of Materials*. **25** (2013) 4613–4618. <https://doi.org/10.1021/cm402919x>.
- [28] S.A. Bretschneider, J. Weickert, J.A. Dorman, L. Schmidt-Mende, *Research update: Physical and electrical characteristics of lead halide perovskites for solar cell applications*, *APL Mater.* 040701 (1-9) **2** (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4871795>.
- [29] Y. Sun, H. Chen, T. Zhang, D. Wang, *Chemical state of chlorine in perovskite solar cell and its effect on the photovoltaic performance*, *J Mater Sci.* **53** (2018) 13976–13986. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2571-2>.
- [30] Q. Wang, M. Lyu, M. Zhang, J.H. Yun, H. Chen, L. Wang, *Transition from the Tetragonal to Cubic Phase of Organohalide Perovskite: The Role of Chlorine in Crystal Formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ on TiO_2 Substrates*, *Journal of Physical Chemistry Letters*. **6** (2015) 4379–4384. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01682>.
- [31] S.T. Williams, F. Zuo, C.C. Chueh, C.Y. Liao, P.W. Liang, A.K.Y. Jen, *Role of chloride in the morphological evolution of organo-lead halide perovskite thin films*, *ACS Nano*. **8** (2014) 10640–10654. <https://doi.org/10.1021/nn5041922>.
- [32] D. Liu, L. Wu, C. Li, S. Ren, J. Zhang, W. Li, L. Feng, *Controlling $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Film Morphology with Two-Step Annealing Method for Efficient Hybrid Perovskite Solar Cells*, *ACS Appl Mater Interfaces*. **7** (2015) 16330–16337. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03324>.
- [33] S. Luo, W.A. Daoud, *Crystal structure formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite*, *Materials*. **9** (2016) 123 (1-13). <https://doi.org/10.3390/ma9030123>.
- [34] P. Noorlaily, M. Ulfa, S.Z. Bisri, F. Iskandar, *Absorbance Studies of Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ as Light Harvester in Solar Cell*, *Adv Mat Res.* **1112** (2015) 282–285. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1112.282>.
- [35] R.G. Niemann, L. Gouda, J. Hu, S. Tirosh, R. Gottesman, P.J. Cameron, A. Zaban, *Cs⁺ incorporation into $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite: substitution limit and stability enhancement*, *J Mater Chem A Mater*. **4** (2016) 17819–17827. <https://doi.org/10.1039/c6ta05869h>.
- [36] D.W. Ferdani, S.R. Pering, D. Ghosh, P. Kubiak, A.B. Walker, S.E. Lewis, A.L. Johnson, P.J. Baker, M.S. Islam, P.J. Cameron, *Partial cation substitution reduces iodide ion transport in lead iodide perovskite solar cells*, *Energy Environ Sci.* **12** (2019) 2264–2272. <https://doi.org/10.1039/c9ee00476a>.

- [37] Y. Wang, M. Ibrahim Dar, L.K. Ono, T. Zhang, M. Kan, Y. Li, L. Zhang, X. Wang, Y. Yang, X. Gao, Y. Qi, M. Grätzel, Y. Zhao, *Thermodynamically stabilized b-CsPbI₃-based perovskite solar cells with efficiencies >18%*, *Science* (1979). **365** (2019) 591–595. <https://doi.org/10.1126/science.aav8680>.
- [38] A. Boziki, D.J. Kubicki, A. Mishra, S. Meloni, L. Emsley, M. Grätzel, U. Rothlisberger, *Atomistic Origins of the Limited Phase Stability of Cs⁺-Rich FA_xCs_(1-x)PbI₃ Mixtures*, *Chemistry of Materials*. **32** (2020) 2605–2614. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00120>.
- [39] C.-J. Yu, *Advances in modelling and simulation of halide perovskites for solar cell applications*, *Journal of Physics: Energy*. **1** (2019) 022001. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/aaf143>.
- [40] I.H.H. Affendi, M.S.P. Sarah, M. Rusop, *Annealing temperature effect on nanostructured TiO₂ films*, *IEEE International Conference on Semiconductor Electronics, Proceedings*, **1** ICSE. (2014) 400–403. <https://doi.org/10.1109/SMELEC.2014.6920882>.
- [41] J.L.M. Rupp, B. Scherrer, N. Schäuble, L.J. Gauckler, *Time-temperature-transformation (TTT) diagrams for crystallization of metal oxide thin films*, *Adv Funct Mater*. **20** (2010) 2807–2814. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000377>.
- [42] D.R. Askeland, W.J. Wright, *The Science and Engineering of Materials* 7th Edition, Cengage Learning 2016.
- [43] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover books on physics, New York, 1968.
- [44] E. Cullity, B.D. Atkins, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-wesley publishing company inc, Massachusetts, 1978.
- [45] B.V. Dimas, I.H. Pérez, V.G. Febles, L.D.B. Arceo, R.S. Parra, J.N.R. Olvera, R.L. Paz, D.V.M. Máximo, L.G. Reyes, *Atomic-scale investigation on the evolution of Tio₂-anatase prepared by a sonochemical route and treated with NaOH*, *Materials*. **13** (2020) 685 (1-13). <https://doi.org/10.3390/ma13030685>.
- [46] Q. Zhang, C. Li, *High temperature stable anatase phase titanium dioxide films synthesized by mist chemical vapor deposition*, *Nanomaterials*. **10** (2020), 911 (1-8). <https://doi.org/10.3390/nano10050911>.
- [47] M.S.P. Sarah, M.Z. Musa, M.N. Asiah, M. Rusop, *Electrical conductivity characteristics of TiO₂ thin film*, *2010 International Conference on Electronic Devices, Systems and Applications, ICEDSA 2010 - Proceedings*. **1** (2010) 361–364. <https://doi.org/10.1109/ICEDSA.2010.5503040>.
- [48] A.S. Bakri, M.Z. Sahdan, F. Adriyanto, N.A. Raship, N.D.M. Said, S.A. Abdullah, M.S. Rahim, *Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties*, *AIP Conf Proc*. **1788** (2017) 030030 (1-8). <https://doi.org/10.1063/1.4968283>.
- [49] H. Ren, X. Zou, J. Cheng, T. Ling, X. Bai, D. Chen, *Facile solution spin-coating SnO₂ thin film covering cracks of TiO₂ hole blocking layer for perovskite solar cells*, *Coatings*. **8** (2018), 314 (1-13). <https://doi.org/10.3390/COATINGS8090314>.
- [50] K. Priyalakshmi Devi, P. Goswami, H. Chaturvedi, *Fabrication of nanocrystalline TiO₂ thin films using Sol-Gel spin coating technology and investigation of its structural, morphology and optical*

characteristics, Appl Surf Sci. **591** (2022) 153226 (1-11).
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153226>.

- [51] M.D. Tyona, *A theoretical study on spin coating technique*, Advances in Materials Research. **2** (2013) 195–208. <https://doi.org/10.12989/amr.2013.2.4.195>.
- [52] D.S. Che Halin, A.W. Azhari, M.A.A. Mohd Salleh, N.I. Muhammad Nadzri, P. Vizureanu, M.M.A.B. Abdullah, J.A. Wahab, A.V. Sandu, *Metal-Doped TiO₂ Thin Film as an Electron Transfer Layer for Perovskite Solar Cells: A Review*, Coatings. **13** (2022) 4 (1-13).
<https://doi.org/10.3390/coatings13010004>.
- [53] D.Y. Torres-Martínez, M. Millán, B. Aguilar, O. Navarro, *Synthesis and characterization of CH₃NH₃PbI₃ perovskite thin films obtained in one step*, Physica B Condens Matter. **585** (2020), 412081 (1-5). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412081>.
- [54] M.A. Millán-Franco, J.E. Pascoe-Sussoni, C. Delesma, C.A. Celaya, O.A. Jaramillo-Quintero, J. Muñiz, H. Hu, *Unveiling the electronic structure nature of twisted hybrid perovskites for solar cell applications: A combined experimental and theoretical study*, Solar Energy. **227** (2021) 151–161. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.08.072>.
- [55] P.M. Moreno-Romero, A.N. Corpus-Mendoza, M.A. Millán-Franco, C.A. Rodríguez-Castañeda, D.M. Torres-Herrera, F. Liu, H. Hu, *Roughness and structural modification of Pbl₂ thin films by isopropanol treatment to improve methylammonium lead halide formation and solar cell efficiency*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics. **30** (2019) 17491–17503. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02100-7>.
- [56] C.A. Rodríguez-Castañeda, H. Hu, P.M. Moreno-Romero, A.N. Corpus-Mendoza, G. Suárez-Campos, M. Miranda-Hernández, M. Sotelo-Lerma, *Thermal evaporation–oxidation deposited aluminum oxide as an interfacial modifier to improve the performance and stability of zinc oxide-based planar perovskite solar cells*, ACS Appl Energy Mater. **3** (2020) 9618–9627. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01106>.
- [57] K. Momma, F. Izum, *VESTA: a Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis*, (2014) 1–175.
- [58] A. Gómez-Rodríguez, L.M. Beltrán-del-Río, R. Herrera-Becerra, *SimulaTEM: Multislice simulations for general objects*, Ultramicroscopy. **110** (2010) 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2009.09.010>.
- [59] V. Grillo, E. Rotunno, *STEM_CELL: A software tool for electron microscopy: Part I-simulations*, Ultramicroscopy. **125** (2013) 97–111. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.10.016>.
- [60] V. Grillo, F. Rossi, *STEM_CELL: A software tool for electron microscopy. Part 2 analysis of crystalline materials*, Ultramicroscopy. **125** (2013) 112–129. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.10.009>.
- [61] G.A. Pérez Alcázar, H.D. Colorado Restrepo, *Difracción de Rayos X y el Método Rietveld Teoría y software de refinamiento*, Universidad del Valle, Cali Colombia. (2011) 139.
- [62] P. Stutzman, L. Struble, *Instructions in Using GSAS Rietveld Software for Quantitative X-ray Diffraction Analysis of Portland Clinker and Cement*, (2015) 1–28.

- [63] H. Kafashan, *X-ray Diffraction Line Profile Analysis of Undoped and Se-Doped SnS Thin Films Using Scherrer's, Williamson–Hall and Size–Strain Plot Methods*, J Electron Mater. **48** (2019) 1294–1309. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6791-7>.
- [64] W.H. Hall, *X-ray line broadening in metals*, Proceedings of the Physical Society. Section A. **62** (1949) 741–743. <https://doi.org/10.1088/0370-1298/62/11/110>.
- [65] P. Muhammed Shafi, A. Chandra Bose, *Impact of crystalline defects and size on X-ray line broadening: A phenomenological approach for tetragonal SnO₂ nanocrystals*, AIP Adv. **5** (2015), 057137 (1-11). <https://doi.org/10.1063/1.4921452>.
- [66] K. Venkateswarlu, M. Sandhyarani, T.A. Nellaippan, N. Rameshbabu, *Estimation of Crystallite Size, Lattice Strain and Dislocation Density of Nanocrystalline Carbonate Substituted Hydroxyapatite by X-ray Peak Variance Analysis*, Procedia Materials Science. **5** (2014) 212–221. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.260>.
- [67] G.K. Williamson, R.E. Smallman, III. *Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray Debye-Scherrer spectrum*, Philosophical Magazine. **1** (1956) 34–46. <https://doi.org/10.1080/14786435608238074>.
- [68] M. Khitouni, M. Mhadhbi, L. Escoda, J.J. Suñol, M. Dammak, *Characterization of mechanically alloyed nanocrystalline Fe(Al): Crystallite size and dislocation density*, J Nanomater. **2010** (2010), 712407 (1-8). <https://doi.org/10.1155/2010/712407>.
- [69] R. Rai, T. Triloki, B.K. Singh, *X-ray diffraction line profile analysis of KBr thin films*, Appl Phys A Mater Sci Process. **122** (2016), 09690 (1-16). <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0293-3>.
- [70] D. Shindo, K. Hiraga, *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science*, Springer, Tokio, 1998.
- [71] J.J. Liu, *Advances and Applications of Atomic-Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy*, Microscopy and Microanalysis. **27** (2021) 943–995. <https://doi.org/10.1017/S1431927621012125>.
- [72] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, Secon, Springer, Munter, 2015. <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/245180/245180.pdf%0Ahttps://hdl.handle.net/20.500.12380/245180%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.jsames.2011.03.003%0Ahttps://doi.org/10.1016/j.gr.2017.08.001%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2014.12>.
- [73] S.I.B. Reed, *Electron Microprobe Analysis And Scanning Electron Microscopy In Geology*, University Cambridge, Cambridge 2005.
- [74] B. Cappella, G. Dietler, *Force-distance curves by atomic force microscopy*, Surf Sci Rep. **34** (1999) 1–104.
- [75] J.G. Ramírez, F. Pérez, M.E. Gómez, P. Prieto, *Statistical study of AFM images on manganite thin films*, Physica Status Solidi (C). **1** (2004) S13–S16. <https://doi.org/10.1002/pssc.200304912>.
- [76] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion: *An open-source software for SPM data analysis*, Central European Journal of Physics. **10** (2012) 181–188. <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2>.

- [77] A.-L. Barabási, H.E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, 1995. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511599798>.
- [78] R. Ramírez-Amador, G. Flores-Carrasco, S. Alcántara-Iniesta, J. Rodríguez González, O. García-Teniza, E. Mercado-Agular, A.B. Vásquez-Ortiz, *Structural, morphological, optical, and electrical characterization of fluorine doped tin oxide (FTO) thin films synthesized by PSP*, *Solid State Phenomena*. **286** (2019) 64–71. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.286.64>.
- [79] Y. Zhao, G.-C. Wang, T.-M. Lu, *Characterization of Amorphous and Crystalline Rough Surface: Principles and Applications*, Academic press, San diego, 2001.
- [80] R.P. Yadav, M. Kumar, A.K. Mittal, A.C. Pandey, *Fractal and multifractal characteristics of swift heavy ion induced self-affine nanostructured BaF₂ thin film surfaces*, *Chaos*. **25** (2015), 083115 (1-9). <https://doi.org/10.1063/1.4928695>.
- [81] M. Reza. T, A. Vaseghi. A, *Physical and Electrical Characterization of ZnO Thin Films Prepared by Sol Gel Method*, *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*. **8** (2014) 458–463.
- [82] R.P. Yadav, S. Dwivedi, A.K. Mittal, M. Kumar, A.C. Pandey, *Fractal and multifractal analysis of LiF thin film surface*, *Appl Surf Sci*. **261** (2012) 547–553. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.08.053>.
- [83] D.R. Askeland, *Ciencia E Ingenieria De Los Materiales*, International Thomson Editores, 2004.
- [84] T.G. Mayerhöfer, H. Mutschke, J. Popp, *Employing Theories Far beyond Their Limits—The Case of the (Boguer-) Beer–Lambert Law*, *ChemPhysChem*. **17** (2016) 1948–1955. <https://doi.org/10.1002/cphc.201600114>.
- [85] S. Dieter K, *Semiconductor Material And Device Characterization*, John Wil- interscience, IEEE, New Jersey, 2006.
- [86] M. Calixto-Rodriguez, H.M. Garcia, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *Antimony Chalcogenide/Lead Selenide Thin Film Solar Cell with 2.5% Conversion Efficiency Prepared by Chemical Deposition*, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. **2** (2013) Q69–Q73. <https://doi.org/10.1149/2.027304jss>.
- [87] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*, *Phys. Stat. Sol.* **15** (1966) 627–637. <https://doi.org/10.1002/9781118437865.ch16>.
- [88] J. Xie, Y. Liu, J. Liu, L. Lei, Q. Gao, J. Li, S. Yang, *Study on the correlations between the structure and photoelectric properties of CH₃NH₃PbI₃ perovskite light-harvesting material*, *J Power Sources*. **285** (2015) 349–353. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.114>.
- [89] P. Kubelka, F. Munk, *An Article on Optics of Paint Layers*, *Z. Technol. Phys.* **12** (1931) 593–599.
- [90] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, *How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra*, *Journal of Physical Chemistry Letters*. **9** (2018) 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>.
- [91] H. Cortina, C. Martínez-Alonso, M. Castillo-Ortega, H. Hu, *Cellulose acetate fibers covered by CdS nanoparticles for hybrid solar cell applications*, in: *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol*, **B 177**, 2012: pp. 1491–1496. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.02.014>.

- [92] J.R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy Third Edition, Springer, Baltimore, 2006.
- [93] M. Courel, E. Valencia-Resendiz, F.A. Pulgarín-Agudelo, O. Vigil-Galán, *Determination of minority carrier diffusion length of sprayed-Cu₂ZnSnS₄ thin films*, Solid State Electron. **118** (2016) 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2015.12.003>.
- [94] X. Guo, C. McCleese, C. Kolodziej, A.C.S. Samia, Y. Zhao, C. Burda, *Identification and characterization of the intermediate phase in hybrid organic-inorganic MAPbI₃perovskite*, RSC Adv. **45** (2016) 3806–3813. <https://doi.org/10.1039/c5dt04420k>.
- [95] D.K. Schroder, *Surface voltage and surface photovoltage: History, theory and applications*, Meas Sci Technol. **12** (2001) 16–31. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/12/3/202>.
- [96] Y. Dang, Y. Liu, Y. Sun, D. Yuan, X. Liu, W. Lu, G. Liu, H. Xia, X. Tao, *Bulk crystal growth of hybrid perovskite material CH₃NH₃PbI₃*, CrystEngComm. **17** (2015) 665–670. <https://doi.org/10.1039/c4ce02106a>.
- [97] M.A. Pérez-Osorio, R.L. Milot, M.R. Filip, J.B. Patel, L.M. Herz, M.B. Johnston, F. Giustino, *Vibrational Properties of the Organic-Inorganic Halide Perovskite CH₃NH₃PbI₃ from Theory and Experiment: Factor Group Analysis, First-Principles Calculations, and Low-Temperature Infrared Spectra*, Journal of Physical Chemistry C. **119** (2015) 25703–25718. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07432>.
- [98] T. Glaser, C. Müller, M. Sendner, C. Krekeler, O.E. Semonin, T.D. Hull, O. Yaffe, J.S. Owen, W. Kowalsky, A. Pucci, R. Lovrinčić, *Infrared Spectroscopic Study of Vibrational Modes in Methylammonium Lead Halide Perovskites*, Journal of Physical Chemistry Letters. **6** (2015) 2913–2918. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01309>.
- [99] R.G. Niemann, A.G. Kontos, D. Palles, E.I. Kamitsos, A. Kaltzoglou, F. Brivio, P. Falaras, P.J. Cameron, *Halogen Effects on Ordering and Bonding of CH₃NH₃ in CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) Hybrid Perovskites: A Vibrational Spectroscopic Study*, J. Phys. Chem. C. **120** (2016) 2509–2519. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11256>.
- [100] S. Olthof, *The electronic structure of hybrid perovskite layers and their energetic alignment in devices*, APL Mater. **4** (2016), 091502 (1-10). <https://doi.org/10.1063/1.4960112>.
- [101] A. R.D. Deslattes; E.G. Kessler Jr.; P. Indelicato; L. de Billy; E. Lindroth; J. X-Ray *Transition Energies Database*, NIST Physical Reference Data. (2016). <https://www.nist.gov/pml/x-ray-transition-energies-database> (accessed August 12, 2020).
- [102] M.A. Millán-Franco, C.A. Rodríguez-Castañeda, P.M. Moreno-Romero, J.J. Prias-Barragán, O.A. Jaramillo-Quintero, H. Hu, *A direct correlation between structural and morphological defects of TiO₂ thin films on FTO substrates and photovoltaic performance of planar perovskite solar cells*, Mater Sci Semicond Process. **161** (2023) 107452 (1-9). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107452>.
- [103] A. Białous, M. Gazda, G. Śliwiński, *Structure and optical properties of TiO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition*, 17th International School on Quantum Electronics: Laser Physics and Applications. **8770** (2013) 635-642. <https://doi.org/10.1117/12.2013426>.

- [104] F. Luis, G. Moncayo, *The oxide Handbook*, Institute of Problems in Materials Science Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Kiev 1973.
- [105] F.I. Lai, J.F. Yang, W.C. Chen, Y.C. Hsu, S.Y. Kuo, *Weatherability of $Cu_2ZnSnSe_4$ thin film solar cells on diverse substrates*, *Solar Energy*. **195** (2020) 626–635. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.11.089>.
- [106] M. Fukawa, K. Sato, T. Tsukamoto, K. Adachi, H. Nishimura, *Development of tempered-glass substrates with TCO films for a-Si solar cells*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **49** (1997) 107–112. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(97\)00183-9](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00183-9).
- [107] P. Kaienburg, P. Hartnagel, B.E. Pieters, J. Yu, D. Grabowski, Z. Liu, J. Haddad, U. Rau, T. Kirchartz, *How Contact Layers Control Shunting Losses from Pinholes in Thin-Film Solar Cells*, *Journal of Physical Chemistry C*. **122** (2018) 27263–27272. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09400>.
- [108] D. Nečas, P. Klapetek, *Synthetic data in quantitative scanning probe microscopy*, *Nanomaterials*. **11** (2021) 1–26. <https://doi.org/10.3390/nano11071746>.
- [109] P. Bhaskar, A. Dasgupta, V.S. Sarma, U.K. Mudali, S. Saroja, *Mechanical properties and corrosion behaviour of nanocrystalline Ti-5Ta-1.8Nb alloy produced by cryo-rolling*, *Materials Science and Engineering A*. **616** (2014) 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.08.016>.
- [110] W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Understanding the rate-dependent J-V hysteresis, slow time component, and aging in $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cells: The role of a compensated electric field*, *Energy Environ Sci*. **8** (2015) 995–1004. <https://doi.org/10.1039/c4ee03664f>.
- [111] P.M. Moreno-Romero, D.M. Torres-Herrera, C.A. Rodriguez-Castaneda, A.N. Corpus-Mendoza, J.J. Prias-Barragan, H. Hu, *Voltage Scanning Speed Determination and Current-Voltage Curves of Different Types of Perovskite Solar Cells*, *IEEE J Photovolt*. **12** (2022) 611–617. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2022.3143459>.
- [112] J. Sinkkonen, S. Novikov, A. Varpula, *Characterization of surface states by SPV-transient*, *Appl Surf Sci*. **255** (2008) 662–664. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.008>.
- [113] O.A. Jaramillo-Quintero, Y.A. Alarcón-Altamirano, R.A. Miranda-Gamboa, M.E. Rincón, *Interfacial engineering by non-toxic graphene-based nanoribbons for improved performance of planar Sb_2S_3 solar cells*, *Appl Surf Sci*. **526** (2020), 146705 (1-9). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146705>.
- [114] J. Singh, *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*, Cambridge University Press, New York, 2003.