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



# CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

PROPIEDADES MORFOLÓGICO-ESTRUCTURALES DE PELÍCULAS DELGADAS DE CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> DEPOSITADAS POR RECUBRIMIENTO POR GIRO: INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN Y DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA SUPERFICIE DE DIÓXIDO DE TITANIO

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE: MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

#### ANDREA ARREOLA VARGAS

TUTOR

DRA. MA DE LA PAZ CRUZ JÁUREGUI

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES COMITÉ TUTORAL

DR. VÍCTOR RUIZ CORTÉS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA (CICESE),

CONACyT

DR. JESÚS MARÍA SIQUEIROS BELTRONES

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA (CNyN), UNAM

ENSENADA BC

**ABRIL 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. 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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos.

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 mencionado al autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición, modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos del Autor.

# Jurado

Presidente: Dr. Guillermo Santana Rodríguez

Primer Vocal: Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui

Segundo Vocal: Dr. Juan Crisóstomo Tapia Mercado

Tercer Vocal: Dra. Alma Georgina Navarrete Alcalá

Secretario: Dr. Alejandro César Durán Hernández

Trabajo realizado en el Laboratorio de Síntesis y el Laboratorio de Películas Delgadas del Departamento de Materiales Avanzados, Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), UNAM.

# Dedicatorias

A la maestra Sandra Jara Castro, por enseñarme a soñar e impulsarme a seguir haciendo ciencia

A mi madre Eva Angelina Vargas Diaz, mi padre Miguel Ángel Arreola de Alba, y mis hermanos, Fernanda y Miguel, por su apoyo, cariño y paciencia

A la maestra Sandra y su hija Sofía, por permitirme ser parte de su familia

A mis amigos, Edith, Joceline, Saúl, Paty y Elena, por enseñarme tanto y estar ahí conmigo, especialmente en los momentos de máxima entropía

A mis alumnos de alto rendimiento que sueñan con hacer ciencia

# Agradecimientos

A la Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui, por ser mi asesora de tesis y recibirme de manera cálida en su grupo de investigación, manteniendo siempre una actitud propositiva y abierta a mis ideas y ambiciones...¡Gracias!

A los miembros del comité tutoral, Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones y Dr. Víctor Ruiz Cortés, por las sugerencias durante el desarrollo del trabajo de tesis.

Al Dr. Duilio Valdespino Padilla, por sus asesorías, apoyo en la resolución de problemas técnicos y en las caracterizaciones de SEM, así como por su sincera amistad.

A los técnicos académicos, Ing. Israel Gradilla y M. en C. Eloísa Aparicio, por las caracterizaciones de SEM y XRD, respectivamente; asimismo, al M. en C. Pedro Casillas, por su apoyo en la resolución de problemas de los diversos equipos del Departamento de Materiales Avanzados.

A la Dra. Noemí Abundiz y el estudiante de doctorado Ramón Rodríguez por la caracterización de la transmitancia de películas de dióxido de titanio.

Al proyecto CONACYT A1-S-14758.

Al CONACyT por la beca para los estudios de posgrado.

A los miembros del grupo de la Dra. Paz, Jonathan Saviñón y Marcos Luna por su compañerismo y apoyo técnico durante el desarrollo de mi investigación.

A los amigos que he conocido durante mi estancia en el CNyN, María C. Uch y Rafael Brito.

A los profesores Norberto Casillas, Margaret Warner, Manuel Herrera y Javier Carillo, quienes me han compartido su sabiduría, que he puesto en práctica para el logro de esta tesis.

Al Coro Universitario CNyN-Promúsica Ensenada, por su compañerismo, amistad y por ayudarme a liberar mediante el canto, los neurotransmisores de la felicidad necesarios para reducir el exceso de cortisol que a veces se produce durante la investigación experimental.

# Contenido

JuradoIII
DedicatoriasIV
AgradecimientosV
ContenidoVI
Índice de figuras y tablasIX
ResumenXII
IntroducciónXIII
Objetivo generalXVI
Objetivos específicosXVI
HipótesisXVI
CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES1
1.1 Películas delgadas de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> fabricadas mediante recubrimiento por giro1
1.2 Variación de las condiciones de operación de la técnica de recubrimiento por giro con antisolvente y su influencia en las características morfológico-estructurales4
1.4.3 Crecimiento de las películas delgadas por métodos en solución5
1.4.4 Efectos de la película de dióxido de titanio en la celda solar de perovskita híbrida 6
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO9
2.1 Celdas solares de perovskita híbrida de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> 9
2.1.1 Perovskita híbrida9
2.1.2 Propiedades del CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> 11
2.1.3 Funcionamiento de la celdas solares de perovskitas híbridas14
2.2 Técnicas de depósito de películas delgadas16
2.4.1 Baño ultrasónico17
2.4.2 Erosión lónica17
2.4.3 Anodizado19
2.4.4 Recubrimiento por giro o centrifugación20
2.2. Técnicas de Caracterización 22

2.3.1 SEM	
2.3.2 EDS	23
2.3.3 XRD	25
2.3.4 AFM	27
2.3.5 Espectroscopía UV-Vis	28
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA	
3.1 Formación de Películas de TiO <sub>2</sub>	32
3.1.1 Limpieza de substratos	32
3.1.2 Depósito de películas de Ti por Erosión iónica	32
3.1.3 Obtención de Películas de TiO <sub>2</sub>	33
3.1.4 Caracterización de películas de TiO <sub>2</sub>	35
3.2 Síntesis de polvo de perovskita híbrida	
3.2.1 Limpieza de material	
3.2.2 Síntesis en estado sólido	
3.2.3 Baño ultrasónico	36
3.2.4 Recocido	37
3.2.5 Caracterizaciones	37
3.3 Preparación de películas delgadas de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	37
3.3.1 Preparación de soluciones	37
3.3.2 Recubrimiento por giro	
3.3.3 Influencia de las condiciones de preparación por recubrimiento por gi las características morfológico-estructurales de películas de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	ro sobre 38
3.3.4 Influencia del substrato	40
3.4 Uso de Software	40
3.5 Riesgos y medidas de seguridad	40
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
4.1 Polvo de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	42
4.2 Películas de Ti	45
4.3 Películas de TiO <sub>2</sub>	46
4.3.1 Obtención de películas nanoestructuradas de TiO <sub>2</sub>	46

4.3.2 Caracterización de películas de TiO <sub>2</sub> y substratos de FTO/vidrio48
4.4 Películas de perovskita52
4.4.1 Variación de la solución precursora, cantidad de antisolvente y separación entre substrato y pipeta
4.4.2 Influencia de las características de las películas de TiO <sub>2</sub> sobre el crecimiento de
las películas de perovskita híbrida58
CAPITULO 5. CONCLUSIONES64
Trabajo futuro65
REFERENCIAS
APÉNDICES
I. Riesgos y medidas de seguridad de las sustancias utilizadas70
II. Arreglo del cañón en la cámara de erosión iónica72
III. Gráficas de Tauc73
IV. Distribuciones de tamaño de poro y grano (sección 4.3.2)
V. Distribuciones de tamaño de poro y grano (sección 4.4.2)

# Índice de figuras y tablas

# Figuras

Figura 2.1 Estructura Cúbica de una Perovskita ideal <sup>[23]</sup> .	10
<b>Figura 2.2</b> Estructura tipo perovskita de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> I <sup>[24]</sup> .	10
<b>Figura 2.3</b> Fotografías del polvo de Pbl2 (amarillo) y CH3NH3I (blanco).	11
Figura 2.4 Celda solar regular invertida de perovskita híbrida.	14
Figura 2.5 Adaptación de esquemas de unión p-n: (a)dispositivo <sup>[42,43]</sup> , (b)diagrama de bandas con polarización directa aplicada <sup>[42, 44]</sup> .	15
Figura 2.6 Esquematización del proceso de erosión iónica <sup>[47]</sup> .	18
Figura 2.7 Fotografía del plasma generado en equipo de erosión iónica Intercovamex®. Figura 2.8 Adaptación del esquema de formación de nanotubos de TiO₂ y su relación con la gráfica de corriente (I) vs tiempo (t) <sup>[18]</sup> .	18 20
Figura 2.9 Fotografía de una película delgada de CH₃NH₃PbI₃ con defectos superficiales.	21
Figura 2.10 Esquema de un equipo de SEM <sup>[50]</sup> .	22
Figura 2.11 Espectro característico obtenido por EDS.	24
Figura 2.12 Esquema del perfil de emisión de una ánodo a diferentes voltajes de un equipo de XRD [51].	25
Figura 2.13 Esquema del perfil de emisión de una ánodo a diferentes voltajes de un equipo de XRD <sup>[51]</sup> .	26
Figura 2.14 Esquema de la configuración Bragg Brentano de XRD <sup>[52]</sup> .	26
Figura 2.15 Esquema de medición por GIXRD <sup>[51]</sup> .	27
Figura 2.16 Imagen de AFM de una película de CH₃NH₃PbI₃ depositada sobre TiO₂ nanoestructurado.	27
Figura 2.17 Esquema del funcionamiento del AFM <sup>[53]</sup> .	28
Figura 2.18 Esquema simple del funcionamiento de un espectrofotómetro <sup>[54]</sup> .	29
Figura 2.19 Ejemplo de una gráfica de Tauc.	29
Figura 3.1 Esquema de la metodología de investigación .	31
Figura 3.2 Fotografía del baño ultrasónico marca Branson <sup>®</sup> .	32
Figura 3.3 Fotografía de la cámara Intercovamex <sup>®</sup> .	32
Figura 3.4 Fotografía de las películas de Ti sobre portamuestras de la cámara Intercovamex <sup>®</sup> .	33
<b>Figura 3.5</b> Fotografía del horno Barnstead Thermolyne <sup>®</sup> modelo 4800.	33
Figura 3.6 Fotografía de la celda electroquímica para anodizado.	33
Figura 3.7 Fotografía de las películas de TiO2 nanoestructurado después del tratamiento térmico.	34
Figura 3.8 Fotografía del equipo de XRD de Geometría Bragg-Brentano .	35
Figura 3.9 Fotografías de PbI <sub>2</sub> (izquierda), CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> I <sub>3</sub> (centro) y CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> (derecha).	36
Figura 3.10 Fotografías de: (a) Polvo de CH3NH3Pbl3 después de la evaporación. (b) Plancha Velp Scientifica <sup>®</sup> . (c) Polvo de perovskita híbrida en viales para almacenamiento.	37
Figura 3.11 Fotografías de las piezas de PLA elaboradas por Marcos Luna del grupo de Investigación de la Dra. Paz (derecha) que se ensamblaron y colocaron sobre el equipo de recubrimiento por giro (izquierda).	38
Figura 3.12 Fotografía de perovskita híbrida obtenida mediante recubrimiento por giro.	38

<b>Figura 4.1</b> Patrones de difracción del polvo sintetizado, obtenidos después de 3 horas, 3 días y 80 días y de los difractogramas de referencia del CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Pbl <sub>3</sub> <sup>[56]</sup> y el Pbl <sub>2</sub> <sup>[57]</sup> .	43
<b>Figura 4.2</b> Espectro de EDS del polvo de $CH_3NH_3PbI_3$ .	43
<b>Figura 4.3</b> Imagen de SEM del polvo de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> sintetizado, obtenida 3 días después de la síntesis.	44
<b>Figura 4.4</b> Difractogramas de polvo de perovskita híbrida y los patrones de difracción de referencia del CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> <sup>[56]</sup> y el PbI <sub>2</sub> <sup>[57].</sup>	44
Figura 4.5 Fotografía de las películas de Ti sobre el portamuestras de la cámara de erosión iónica.	45
Figura 4.6 Espectro de EDS de una película de Ti sobre Si obtenido por EDS.	46
<b>Figura 4.7</b> Curva de corriente (I) vs tiempo de anodizado (t) de las película de TiO <sub>2</sub> /FTO/vidrio (izquierda) y TiO <sub>2</sub> Nanoestructurado/Vidrio (derecha).	46
<b>Figura 4.8</b> Imágenes de SEM de las películas nanoestructuradas de TiO <sub>2</sub> /FTO/vidrio (izquierda) y TiO <sub>2</sub> /vidrio (derecha).	47
Figura 4.9 Imagen de SEM de la sección transversal de la película nanoestructurada TiO <sub>2</sub> /FTO/vidrio.	47
<b>Figura 4.10</b> Difractogramas de películas de TiO <sub>2</sub> mesoporoso, nanoestructurado y compacto depositadas sobre FTO/vidrio, del substrato FTO/vidrio y del TiO <sub>2</sub> anatasa <sup>[58]</sup> .	48
<b>Figura 4.11</b> Transmitancia del substrato de FTO/vidrio y de las películas de TiO <sub>2</sub> compacto y nanoestructurado depositadas sobre FTO/vidrio.	49
<b>Figura 4.12</b> Imágenes de SEM de: a) Substrato de FTO/vidrio; películas de TiO <sub>2</sub> /FTO/Vidrio: b) compacta, c)mesoporosa y d)nanoestructurada; y las películas de TiO <sub>2</sub> /vidrio: e)nanoestructurada y f) compacta.	51
<b>Figura 4.13</b> Imágenes de SEM de películas de $CH_3NH_3PbI_3$ sobre substratos de $TiO_2$ compacto/vidrio, elaboradas a una distancia substrato-pipeta de 0.5cm, concentraciones de 0.10, 0.16 y 0.22 g/mL de solvente con 60 y 75 µL de antisolvente.	53
<b>Figura 4.14</b> Película de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> con solución precursora de 0.10 g/mL depositada sobre TiO <sub>2</sub> /vidrio.	54
<b>Figura 4.15</b> Imágenes de SEM de películas de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> sobre substratos FTO/vidrio con soluciones precursoras de 0.20, 0.30 y 0.40 g/mL, con 100 y 150 μL de antisolvente.	55
<b>Figura 4.16</b> a) Fotografías y b, c, d) imágenes de SEM tomados en distintos secciones de las películas de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> sobre substratos FTO/vidrio, preparadas con soluciones de 0.20, 0.30 y 0.40 g/mL; 150 μL de antisolvente y 2 cm de distancia substrato-pipeta.	56
Figura 4.17 Imagen de SEM de la sección transversal del FTO TEC 15 S304 Ossila <sup>®</sup> .	57
<b>Figura 4.18</b> SEM transversal de películas de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> sobre substratos FTO/vidrio a distintas concentraciones y cantidades de antisolvente.	57
<b>Figura 4.19</b> SEM de las superficies de TiO <sub>2</sub> (a, c, e) sobre la que se depositaron las películas de perovskita (b, d, f) preparadas con una solución de 0.30 g/mL, 150 $\mu$ L de antisolvente y una distancia de trabajo de 2 cm.	59
Figura 4.20 SEM de la sección trasversal de películas de perovskita depositadas sobre TiO <sub>2</sub> mesoporoso y nanoestructurado.	60
<b>Figura 4.21</b> Difractogramas de haz rasante de películas de perovskita depositadas sobre TiO <sub>2</sub> mesoporoso/FTO/vidrio (violeta) y TiO <sub>2</sub> nanoestructurado/FTO/vidrio (verde), y del substrato de FTO/vidrio (azul). Los asteriscos señalan los picos más intensos de los patrones de difracción de referencia: CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> (amarillo) <sup>[56]</sup> , PbI <sub>2</sub> (café) <sup>[57]</sup> y TiO <sub>2</sub> anatasa (rojo) <sup>[58]</sup> .	62
<b>Figura 4.22</b> Imágenes de SEM de películas de TiO <sub>2</sub> /FTO/Vidrio sin perovskita (a y d); con películas de perovskita híbrida de 0.16 g/mL, superficial (b y e) y b) y transversal (c y f).	63

### Tablas

<b>Tabla 1.1</b> Eficiencia de celdas solares de películas de perovskitas híbridas con diferente composición y producidas por distintos métodos.	2
<b>Tabla 1.2</b> Principales variables que afectan la morfología y estructura de las películas de CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> PhI <sub>2</sub> producidas por recubrimiento por giro	4
<b>Tabla 2.1</b> Ventajas y desventajas más comunes de la técnica de recubrimiento por giro <sup>[49]</sup> .	21
Tabla 3.1 Condiciones de depósito de películas de Ti en la cámara de erosión iónica.	32
Tabla 3.2 Condiciones de los experimentos de los incisos (a), (b) y (c) de recubrimiento por   giro para la obtención de películas de perovskita híbrida.   Tabla 4.1 Diámetro promedio de grano o poro de las películas del substrato de FTO y de las	39
películas TiO2/vidrio/FTO	50
<b>Tabla 4.2</b> Rugosidad promedio del substrato de FTO y de las películas TiO <sub>2</sub> sobre vidrio y sobre vidrio/FTO.	52
Tabla 4.3   Espesores de películas de perovskita híbrida depositadas sobre FTO a diferentes     concentraciones y cantidad de solvente.	58

#### Resumen

En esta investigación se determinó la influencia de la concentración de la solución precursora, la cantidad de antisolvente y las características de la superficie de TiO<sub>2</sub>, tales como la morfología y rugosidad, en las características morfológico-estructurales de películas delgadas de perovskita híbrida de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> depositadas por la técnica de recubrimiento por giro. Primero se produjeron películas con concentraciones de 0.10, 0.16 y 0.22 g/mL de solvente con 60 y 75  $\mu$ L de antisolvente sobre películas de TiO<sub>2</sub> compacto/vidrio; observándose la formación de agujas, así como cierto grado de disolución y mayor dispersión de las mismas a medida que se incrementó la cantidad del antisolvente. Luego se produjeron películas con concentraciones del 0.20, 0.30 y 0.40 g/mL solvente con 100 y 150 μL de antisolvente sobre substratos de FTO/vidrio, obteniéndose un morfología de vestigios de agujas y la película más uniforme con 0.30 g/mL y 150 µL. Finalmente, se depositaron películas de perovskita híbrida con estas últimas condiciones sobre diferentes superficies de TiO<sub>2</sub> (mesoporosa y nanoestructurada) con la misma fase anatasa y rugosidades de escala nanométrica similar (3.7-24.1 nm), obteniéndose variaciones morfológicas, tales como la formación de granos de ~200 nm sobre la superficie mesoporosa y de cúmulos alrededor de los poros para la nanoestructurada. Los resultados de este trabajo demuestran la influencia de la concentración de la solución precursora, la cantidad de antisolvente y la morfología de la superficie de TiO<sub>2</sub> sobre las características morfológico-estructurales de las películas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, además, sirven como base para la optimización del crecimiento de películas de perovskita híbrida necesarias para aplicaciones en celdas solares.

### Introducción

Actualmente enfrentamos un problema grave a nivel global que pone en riesgo la vida en la Tierra como la conocemos, se trata del cambio climático. Si bien, este fenómeno está relacionado con cambios naturales del clima, desde el siglo XIX ha sido acelerado debido a actividades antropogénicas, principalmente por la quema de combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural que continúan siendo nuestra principal fuente de energía, contribuyendo al sobrecalentamiento global y provocando cambios acelerados y radicales del clima en diferentes regiones del planeta que pueden afectar la seguridad alimentaria, de vivienda, salud, acceso a productos de primera necesidad, entre otras<sup>[1]</sup>.

Necesitamos otras fuentes de energía más ecológicas para satisfacer la continua y creciente demanda de todo el mundo y al mismo tiempo mitigar el impacto ambiental. Una alternativa que surgió en el siglo pasado con el desarrollo de los materiales semiconductores, es la energía solar. Sin embargo, la producción de dispositivos fotovoltaicos comerciales, principalmente aquellos que contienen silicio o arseniuro de galio como material fotoactivo, es todavía muy costosa.

Una alternativa de material fotoactivo para producir celdas solares más baratas son las perovskitas híbridas, cuyo costo es ~5% con respecto a aquellas que se basan en silicio<sup>[40]</sup>. En 2009 se produjo una celda solar con perovskita de triyoduro de metilamonio y plomo con una eficiencia de potencia de celda de ~3.8%<sup>[2]</sup>. Desde entonces se han hecho investigaciones en todo el mundo para mejorar la eficiencia de las celdas solares que contienen estas sustancias. De acuerdo con el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL por sus siglas en inglés, National Renowable Energy Laboratory) de Estados Unidos<sup>[3]</sup>, en el 2022 las celdas solares con perovskitas híbridas alcanzaron una eficiencia de 25.7%, por encima del 23.3% de las celdas solares de silicio policristalino y cerca del 27.6% y 27.8%, de silicio monocristalino y arseniuro de galio monocristalino, respectivamente. Si bien, es cierto que se han creado sistemas fotovoltaicos de mayor eficiencia, de hasta 47.1%, según esta misma fuente, se trata de sistemas de múltiples uniones p-n, que conllevan un mayor costo de producción.

La mejora de la eficiencia de las celdas de perovskitas híbridas se ha conseguido modificando diferentes factores, entre ellos, la composición del material fotoactivo, el método y condiciones de fabricación de la película delgada, así como el diseño y materiales que conforman las otras capas de la celda. Sin embargo, aún existen retos por resolver en esta área de investigación, entre ellos, evitar la degradación de las películas ante la humedad y otros factores ambientales, sustituir el plomo para evitar el riesgo que conlleva su toxicidad y mejorar las propiedades optoelectrónicas. Estás últimas están particularmente relacionadas con las características morfológico-estructurales de las películas delgadas de perovskita híbrida, las cuales, a su vez, dependen de sus condiciones de preparación y del tipo de superficie sobre la cual que se depositan. Dichas características y variables se proponen como objeto de estudio de la investigación realizada en este trabajo de tesis cuyo contenido se desglosa en los siguientes capítulos.

En el Capítulo 1. Antecedentes, se exponen los principales estudios previamente realizados que fundamentan este trabajo de investigación sobre la influencia de las condiciones de preparación por la técnica de recubrimiento por giro sobre las características morfológico-estructurales de las películas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> así como del tipo de superficie de dióxido de titanio sobre la cual que se depositan, compacta, mesoporosa o nanoestructurada.

En el Capítulo 2. Marco teórico, se proporcionan los conceptos y principios científicos necesarios para el desarrollo de esta tesis. Primero, se describen los fundamentos sobre la celda solar basada en perovskita híbrida de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. Enseguida, se abordan las técnicas utilizadas para la síntesis del CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> y el depósito de las diferentes películas elaboradas. Posteriormente, se describen las técnicas de caracterización utilizadas.

XIV

En el Capítulo 3. Metodología, se describe el procedimiento realizado durante la investigación experimental, especificando los reactivos, instrumentos, equipos y condiciones utilizadas. La metodología consiste de tres etapas: i) la formación de películas delgadas de TiO<sub>2</sub>, ii) la síntesis del polvo de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> y iii) la preparación de películas delgadas de perovskita híbrida de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. En cada una de las cuales se llevan a cabo las caracterizaciones pertinentes por XRD, SEM, EDS, AFM y/o transmitancia.

En el Capítulo 4. Resultados y Discusión, primero, se abordan los estudios sobre el polvo de perovskita híbrida, seguido de las películas de Ti y de las películas de TiO<sub>2</sub>. Luego, se presentan los resultados de las películas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> variando las condiciones de preparación, como concentración de la solución precursora, cantidad de antisolvente y distancia de trabajo entre pipeta y muestra. Adicionalmente, se revisan los estudios sobre la influencia de las películas de TiO<sub>2</sub> sobre las propiedades morfológico-estructurales de la perovskita híbrida.

Finalmente, en el Capítulo 5. Conclusiones, se especifican los objetivos alcanzados, los hallazgos encontrados y el trabajo futuro en torno a esta investigación, comprobándose la hipótesis sobre la influencia de la concentración de la solución precursora, la cantidad de antisolvente y la morfología de las películas de dióxido de titanio sobre las características morfológico-estructurales de las películas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub> producidas con la técnica de recubrimiento por giro.

XV

# **Objetivo general**

Determinar la influencia de las condiciones de preparación, como la concentración de la solución precursora y la cantidad de antisolvente, así como de las características de las películas de TiO<sub>2</sub> compacto, nanoestructurado y mesoporoso, en las propiedades morfológico-estructurales de películas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> para aplicaciones en celdas solares de perovskitas híbridas.

# **Objetivos específicos**

- Sintetizar polvo de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> en estado sólido.
- Producir películas delgadas de Ti por erosión iónica.
- Producir películas delgadas de TiO<sub>2</sub> compacto, nanoestructurado y mesoporoso, y caracterizarlas mediante SEM, AFM, XRD y análisis de transmitancia.
- Producir películas delgadas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> por el método de recubrimiento por giro, variando la concentración de la solución precursora y la cantidad de antisolvente y caracterizarlas por SEM.
- Producir películas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> sobre distintas películas de TiO<sub>2</sub> y caracterizarlas por SEM, XRD y AFM.

## Hipótesis

Las características morfológico-estructurales de las películas delgadas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> producidas por la técnica de recubrimiento por giro con antisolvente, tales como la forma, tamaño, distribución y orientación cristalográfica, son influenciadas por la concentración de la solución precursora, la cantidad de antisolvente y las características (morfología y rugosidad) de las películas de TiO<sub>2</sub> sobre las que se depositan.



# CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

"Todo lo que le ocurra a la Tierra, le ocurrirá a los hijos de la Tierra" (1885, Jefe Indio de Seattle)

En este capítulo se expondrán los principales estudios que fundamentan la investigación sobre la influencia de las condiciones de preparación por la técnica de recubrimiento por giro sobre las características morfológico-estructurales de las películas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> así como del tipo de película de dióxido de titanio sobre el que se deposita, compacta, mesoporosa o nanoestructurada.

# 1.1 Películas delgadas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub> fabricadas mediante recubrimiento por giro

Existen diversos métodos para producir películas delgadas de perovskitas híbridas, pero los más comunes son aquellos que se realizan en solución, debido a su bajo costo, facilidad de implementación y escalabilidad. Entre ellos, el recubrimiento por giro o por centrifugación es la técnica más utilizada en el trabajo de laboratorio. En la **Tabla 1.1** se muestran estudios representativos de celdas solares realizados en un periodo de 5 años. En la mayoría de los casos se utilizó la técnica de recubrimiento por giro, incluyendo estudios donde las eficiencias de potencia de celda fueron mayores al 20% y con la composición típica de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub> que se utiliza en este trabajo.



**Tabla 1.1** Eficiencia de celdas solares de películas de perovskitas híbridas con diferente composición y producidas por distintos métodos.

<b>A</b> ño	Composición de la	Descripción general del método de fabricación de la	Eficiencia
Allo	perovskita híbrida	película	de la celda
2014	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Pbl <sub>3</sub>	Recubrimiento por giro con antisolvente, clorobenceno,	13.8% <sup>[4]</sup>
		xileno, tolueno, entre otros.	
		Método híbrido de dos pasos:	
		1. Deposición Química de Vapor: se depositó Pbl <sub>2</sub>	
2014	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	sobre el substrato.	11.8% <sup>[5]</sup>
		2. Recubrimiento por giro: se depositó CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> I sobre	
		la película obtenida en el paso anterior.	
		Intercambio intramolecular, método de dos pasos:	
		1. Depósito de Pbl2 con Dimetil Sulfóxido (DMSO, por	
2015	CH(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PbI <sub>3</sub>	sus siglas en inglés) por recubrimiento por giro.	20% <sup>[6]</sup>
		2. Depósito en solución de CH(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> I en la película	
		obtenida en el paso anterior.	
2017		Recubrimiento por giro con acetato de etilo como	15 05% [7]
2017	CH3NH3F DI3	antisolvente.	13.05/011
2018	CHaNHaPhia	Recubrimiento por giro con clorobenceno como	20.3% <sup>[8]</sup>
2010		antisolvente. Se utilizaron aditivos (fracciones de rodamina).	
2019	CH(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PhI <sub>2</sub>	Recubrimiento por giro con antisolvente. Se utilizó aditivo	23.48% <sup>[9]</sup>
		(cloruro de metilamonio).	

De acuerdo con Xiao M. et al<sup>[4]</sup>, es posible producir películas uniformes de diferentes espesores de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> con morfología de granos, pero añadiendo una sustancia que en la literatura se denomina como antisolvente, esto con la finalidad de disminuir la solubilidad de la perovskita híbrida en el solvente precursor, acelerar el proceso de evaporación y por consiguiente, la cristalización. En dicho estudio se probaron diferentes antisolventes, obteniéndose los mejores resultados con clorobenceno, benceno, xileno y tolueno. Además, se varió el tiempo para añadir el antisolvente una vez comenzada la centrifugación, de 2, 4 y 8 s, a 5000 rpm, siendo el mejor el de 4 s, donde se sugiere que la solución precursora está sobresaturada. Asimismo, se modificó la concentración de la solución



precursora de 25% a 55% en masa para obtener diferentes espesores (150-550 nm), determinando la eficiencia de la celda para cada uno de ellos y obteniendo la mejor eficiencia para un espesor de 350 nm que en promedio fue de 13.9%  $\pm$  0.7 de un conjunto de 10 dispositivos producidos, lo que sugirió una alta reproducibilidad. Se utilizó N,N-Dimetilformamida (DMF) como solvente de las soluciones precursoras que se depositaron sobre películas de TiO<sub>2</sub> compacto de 30 nm de espesor, previamente preparadas sobre substratos de Óxido de Estaño dopado con Flúor (FTO, por sus siglas en inglés) crecidas sobre vidrio. En los resultados se observaron granos micrométricos, superficies homogéneas y cristales con la fase tetragonal para todas las concentraciones.

La fabricación de películas delgadas de perovskita híbrida comúnmente se lleva a cabo en una cámara de guantes con atmósfera inerte con el fin de evitar la degradación del material. Ciertamente, esta metodología puede realizarse en el laboratorio sin ningún inconveniente, sin embargo, a nivel industrial repercute en el incremento del costo de producción, por lo cual es conveniente desarrollar otras metodologías para producir películas en condiciones ambientales. Según un estudio realizado por Yang, F. et al<sup>[10]</sup>, es posible hacerlo utilizando un antisolvente con alta presión de vapor y solubilidad en agua. Esto se debe a que la alta presión de vapor del antisolvente acelera la rapidez de evaporación del solvente precursor, promoviendo una mayor rapidez de cristalización, asimismo, la alta solubilidad en agua disminuye la higroscopicidad de las fases intermediarias de las perovskita, lo que permite producir películas granulares y uniformes en condiciones atmosféricas. Para comprobarlo, se produjeron películas de perovskitas híbridas en ambientes altamente húmedos (60-70%) mediante recubrimiento por giro utilizando como antisolventes acetatos con diferentes radicales alguilo como sustituyentes, entre ellos, metilo, etilo, propilo y butilo. Cada película se depositó a 4000 rpm, con 25 s de giro sobre películas de FTO/SnO<sub>2</sub>, obteniéndose una eficiencia de celda de 15.6% con acetato de metilo. El antisolvente se agregó lentamente a los 10 s, una vez iniciada la centrifugación. Luego, se trató térmicamente a 100°C por 10 min. La rugosidad y cantidad de agujeros de la película incrementó con el aumento del tamaño del radical. Se obtuvo una



película café oscura casi inmediatamente después de agregar el antisolvente y grisácea oscura después del tratamiento térmico, especialmente para el acetato de metilo y etilo, lo cual sirve de guía durante la síntesis para relacionar lo que ocurre a nivel macroscópico con la micro y nanoescala.

Se realizó un procedimiento similar con acetato de etilo en el Laboratorio de Síntesis de Materiales Avanzados del CNyN-UNAM, variando la velocidad de 1000 a 6000 rpm y el tiempo de depósito del antisolvente de 5 a 10 s, fijando el tiempo de centrifugado a 20 s y el tiempo de recocido a 3 min a 100°C. Se obtuvo una morfología granular de 2000 a 5000 rpm y depositando el antisolvente a los 10 s de comenzado el giro, así como a 3000 rpm y depositando el antisolvente a los 5 s<sup>[11]</sup>.

1.2 Variación de las condiciones de operación de la técnica de recubrimiento por giro con antisolvente y su influencia en las características morfológico-estructurales

Tabla 1.2Principales variables que afectan lamorfologíayestructuradelaspelículasdeCH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> producidas por recubrimiento por giro.

Variables				
1.	Composición del solvente de la solución			
	precursora.			
2.	Tipo de antisolvente.			
3.	Tiempo de depósito del antisolvente.			
4.	Rpm.			
5.	Concentración de la solución precursora.			
6.	Volumen de la solución precursora.			

7. Volumen de antisolvente.

8. Distancia entre pipeta y muestra.

En el método de recubrimiento por giro con antisolvente, son muchas las variables que afectan las propiedades morfológicoestructurales de la película que se produce (ver **Tabla 1.2**).

You-Hyun Seo et al<sup>[7]</sup>, produjeron películas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> utilizando mezclas binarias de relación 7:3 en volumen a partir de 4 solventes (DMF, DMSO, Gammabutirolactona (GBL) y metil-2-pirrolidona

(NMP) para construir celdas solares y probar su eficiencia. La mejor eficiencia de celda de ~15% se consiguió para la combinación de DMF y DMSO (7:3 en volumen), asociada a películas de perovskita híbrida con granos más grandes y compactos de ~300 nm. Relaciones similares en volumen de estos solventes se han empleado para la fabricación de celdas solares de eficiencia mayores al 20% <sup>[8, 9]</sup>.



Previamente, se han mencionado varios estudios sobre cómo afectan el tipo de antisolvente<sup>[4, 10]</sup>, el tiempo en que éste se deposita<sup>[4,11]</sup>, las rpm<sup>[11]</sup> y la concentración de la solución precursora<sup>[4]</sup> (revisar la **Sección 1.4.2**) sobre el crecimiento de las películas de perovskita híbrida, aunque el análisis morfológico-estructural de las películas obtenidas modificando esta última variable no ha sido tan específico.

Adicionalmente, en los estudios sobre recubrimiento por giro de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> con antisolvente, existen variables poco exploradas o reportadas como el volumen de antisolvente con relación a un área fija de substrato y a la concentración de la solución precursora, así como la distancia de depósito entre el substrato y la punta de la pipeta, lo que cual dificulta la reproducibilidad de las muestras.

De lo anterior, se destaca la importancia del presente estudio sobre la influencia de las condiciones de preparación en las propiedades morfológico-estructurales, variando la cantidad de antisolvente a distintas concentraciones de solución precursora para garantizar la reproducibilidad y calidad de las películas producidas por la técnica de recubrimiento por giro.

#### 1.4.3 Crecimiento de las películas delgadas por métodos en solución

El mecanismo de formación de cristales de perovskita híbrida varía según la metodología de preparación, pero para los métodos en solución, consta de al menos 4 fases<sup>[12]</sup>:

- 1. Disolución del polvo de perovskita híbrida en la solución precursora.
- 2. Formación de complejos de plumbatos de polihaluros en solución<sup>[13]</sup>.
- 3. Formación de las fases intermediarias solvatadas (durante el giro o secado).
- Formación de cristales (principalmente durante el tratamiento térmico que en varias fuentes de información se sugiere a 100°C) <sup>[4, 11, 14]</sup>.



El antisolvente debe agregarse durante la etapa tres, cuando la solución se encuentra sobresaturada, para obtener películas de granos compactos y una superficie uniforme<sup>[4]</sup>. La función del antisolvente es disminuir la solubilidad de la perovskita en el solvente precursor, remover su alto punto de ebullición y promover la formación de una fase intermediaria como CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I–PbI<sub>2</sub>–DMSO para una mezcla de solvente precursor de DMF/DMSO<sup>[10]</sup>.

De acuerdo con Oesinghaus, L. et al<sup>[16]</sup>, las técnicas en solución de un solo paso no contribuyen a formar cristales con orientación preferencial. En su estudio realizado con recubrimiento por giro con clorobenceno como antisolvente y DMF como solvente a las condiciones reportadas por Xiao M. et al<sup>[4]</sup>, solamente 17% de los cristales mostraron una orientación preferencial hacia el plano (002) con respecto a (110), obteniéndose mediante análisis de dispersión de rayos X con ángulo amplio e incidencia rasante (GIWAXS, por sus siglas en inglés). Esta falta de orientación cristalográfica, que además se sugiere independiente del substrato, podría atribuirse a la mayoría de las perovskitas híbridas, sin importar su composición, siendo resultado probable de la evaporación del solvente que lleva a un incremento en la concentración de los precursores, promoviendo la precipitación cerca del substrato y la formación aleatoria de centros de nucleación para la cristalización.

# 1.4.4 Efectos de la película de dióxido de titanio en la celda solar de perovskita híbrida

Uno de los enfoques de particular interés para optimizar celdas solares de perovskitas híbridas, es el estudio de la interfaz entre las capas, particularmente entre la capa del material fotoactivo, i.e. la perovskita, que es la responsable de captar la luz solar y producir los portadores (electrones y huecos), y la capa transportadora de electrones sobre la que se deposita. Actualmente la sustancia más ampliamente aceptada para la capa transportadora de electrones es el TiO<sub>2</sub> debido a sus propiedades ópticas (transmitancia y energía de la brecha prohibida), bajo costo, facilidad para la síntesis de películas y baja toxicidad<sup>[73].</sup>



En la mayoría de los estudios sobre celdas solares de perovskita híbrida comúnmente se utilizan películas de TiO<sub>2</sub> compacto o mesoporoso. La ventaja de las películas mesoporosas es que por su morfología se incrementa el área superficial y con ello la cantidad de sitios de nucleación disponibles para el mejor crecimiento de los cristales <sup>[16, 17]</sup>.

También podría incrementarse el área superficial de la capa transportadora de electrones modificando su morfología. Una posibilidad que ha llamado la atención desde hace algunos años son las nanoestructuras tales como los nanoporos, nanotubos, nanopartículas y nanoesponjas, entre otras. Particularmente, los nanotubos de dióxido de titanio.

Los nanotubos tienen la capacidad de ser hidrofílicos debido a un efecto de capilaridad, lo que significa que presentan bajos ángulos de contacto y que a su vez, se relaciona con una alta energía superficial que beneficia la capacidad de mojado de las superficies que contienen este tipo de nanoestructuras. En algunos estudios se ha determinado que el ángulo de contacto se reduce al incrementar el diámetro del poro<sup>[18, 19]</sup>. Debido a la polaridad de los solventes precursores de la perovskita híbrida, dicha capacidad debería beneficiar la generación de sitios de nucleación para la formación de cristales.

Los nanotubos de TiO<sub>2</sub> se pueden producir fácilmente por el método de anodizado. En el estudio realizado en el CNyN-UNAM, al anodizar películas de TiO<sub>2</sub> depositado sobre substratos de FTO/vidrio, durante 7, 8 o 10 min, se obtuvieron nanotubos de diámetro interno promedio de 53 nm ± 7.92 nm, utilizándose 30 V, NH<sub>4</sub>F al 0.6% en masa disuelto en una mezcla de etilenglicol y agua, al 98% y 2% en volumen, respectivamente<sup>[20]</sup>.

Por otro parte, en la investigación realizada por Salazar, R. et al<sup>[21]</sup>, se crearon películas de TiO<sub>2</sub> por el método de anodizado, con nanotubos verticalmente alineados de 60 a 80 nm de diámetro utilizando 60 V y una solución de NH<sub>4</sub>F y etilenglicol, obteniéndose diferentes espesores, de 0.2, 0.4 y 1  $\mu$ m. La longitud se incrementó a 0.4, 1 y 2  $\mu$ m después del tratamiento térmico, expansión de volumen típicamente observada. Se depositaron



soluciones de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>2</sub>, al 10, 20 y 40 % en masa por recubrimiento por giro utilizando antisolvente. Los nanotubos se cubrieron mejor con la solución al 40%. Se generaron celdas solares con estas películas con eficiencias menores al 5%, que según sugieren, podría deberse a que los nanotubos no se llenaron completamente <sup>[21, 22]</sup>. Aunque también podría deberse a la manera en que la perovskita híbrida crece sobre la superficie nanoestructurada de TiO<sub>2</sub>, lo cual se abordará en este trabajo.





# CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO

Si el conocimiento puede crear problemas, no es con la ignorancia que podemos resolverlos. (1920-1992, Isaac Asimov)

En este capítulo se proporcionarán los conceptos fundamentales relacionados con el trabajo de investigación. Primero se describirán los fundamentos sobre la celda solar basada en perovskita híbrida de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. Enseguida, se tratarán las técnicas utilizadas para la síntesis del CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> y el depósito de las diferentes películas elaboradas. Finalmente, se abordarán las técnicas de caracterización utilizadas.

### 2.1 Celdas solares de perovskita híbrida de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>

Inicialmente se abordarán las características generales de las perovskitas y después las particulares del CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. Además, se proporcionará la configuración general de una celda solar de perovskitas híbridas y su principio básico de funcionamiento.

#### 2.1.1 Perovskita híbrida

Una perovskita es un tipo de estructura cristalina cúbica con la fórmula general ABX<sub>3</sub>, donde A y B son cationes (A mayor que B) y X, aniones, los cuales se localizan en las coordenadas: A (0, 0, 0) B ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ )



En la **Fig. 2.1** se muestra una representación tridimensional de la celda unitaria tipo perovskita [A (azul), B (negro) y X(rojo)].





Otra manera de visualizar la *Figura 2.1 Estructura Cúbica de una Perovskita ideal*<sup>[23]</sup>. estructura tipo perovskita es mediante estructuras octaédricas BX<sub>6</sub> con el catión A localizado entre ellas. En la **Fig. 2.2.** se muestra esta representación donde el catión A corresponde a una molécula.

**Figura 2.2** Estructura tipo perovskita de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>|<sup>[24]</sup>.

De acuerdo con el Factor de Tolerancia de Goldschmidt (t):

$$t = \frac{r_A + r_x}{2^{1/2}(r_A + r_x)}$$

Donde  $r_A$  es el radio del catión A y  $r_x$  es el radio del anión x. La estructura es de tipo perovskita cúbica si t=1. Sin embargo, puede estar deformada y adquirir una simetría tetragonal, romboédrica u octaédrica y aún clasificarse como perovskita mientras el valor de t se encuentre en el rango de 0.8 a 1<sup>[25]</sup>.

Este tipo de sustancias son iónicas, aunque también puede haber interacciones covalentes polares entre sus átomos, dependiendo de su composición química. Pueden ser completamente inorgánicas o híbridas (orgánico-inorgánicas). Algunas perovskitas de particular interés por sus propiedades optoelectrónicas y aplicaciones fotovoltaicas son aquellas que contienen halógenos(I, Cl, Br) y cationes como el metilamonio (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), el formamidinio [CH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> o iones de cesio (Cs<sup>+</sup>) en la posición A, aunque con estos dos últimos, las estructuras resultan ser metaestables.

El triyoduro de metilamonio y plomo, cuya fórmula es CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub>, es estructuralmente la perovskita híbrida más estable, es tetragonal a temperatura ambiente (~298 K) y se transforma a cúbica a 330 K, mientras que debajo de los 165 K tiende



a ser ortorrómbica<sup>[35]</sup>. Los parámetros de red de la celda unitaria cúbica miden ~0.63 nm<sup>[26,</sup> <sup>27]</sup> y de la celda tetragonal alrededor de 0.89 y 1.2 nm<sup>[27]</sup>.

## 2.1.2 Propiedades del CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub>

#### i) Propiedades Fisicoquímicas



El triyoduro de metilamonio (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) y plomo puede producirse cuando cantidades equimolares de voduro de plomo (PbI<sub>2</sub>) y yoduro de metilamonio (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I) (ver Fig. 2.3) reaccionan en estado sólido a condiciones normales de presión y temperatura (1 atm y 298 K). (amarillo) y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I La reacción de adición que ocurre se muestra enseguida:

Figura 2.3 Fotografías del polvo de PbI<sub>2</sub> (blanco).

Pbl<sub>2(s)</sub> CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I<sub>(s)</sub> CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3(s)</sub> +

Mediante el método de Y. D. Guarathi & S. K. Haram modificado de sonicado con diclorometano, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, durante 4 h, se obtiene un polvo cristalino de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub> sin fases secundarias, con una mezcla de granos de 13.7  $\mu$ m ± 7.2  $\mu$ m y 1  $\mu$ m, el cual es estable manteniéndose en almacenamiento en viales ámbar a condiciones ambientales, después de 96 días de la preparación <sup>[28, 29]</sup>.

Las perovskitas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> reaccionan muy fácilmente en condiciones ambientales, degradándose principalmente por la presencia de humedad y produciendo los precursores de acuerdo con el mecanismo de reacción con fases intermediarias hidratadas que se muestra enseguida<sup>[30]</sup>:

$4CH_3NH_3PbI_{3(s)} + 4H_2O_{(l)}$	$\rightleftharpoons$	$4[CH_3NH_3PbI_3 \cdot H_2O]_{(ac)}$
$4[CH_3NH_3PbI_3 \cdot H_2O]_{(ac)}$	$\rightleftharpoons$	$(CH_3NH_3)_4PbI_6 \cdot 2H_2O_{(ac)} + 3PbI_{2(s)} + 2H_2O_{(l)}$
(CH₃NH₃)₄PbI <sub>6</sub> • 2H₂O	H <sub>2</sub> O (ℓ)	$4CH_3NH_3I_{(ac)} + PbI_{2(s)} + 2H_2O_{(ac)}$



Además, la parte orgánica de la perovskita híbrida es sensible a la luz, especialmente en presencia de oxígeno y calor, pudiendo ocurrir las siguientes reacciones<sup>[30, 31]</sup>:

	$CH_3NH_3I_{(ac)}$		Luz UV	CH₃N⊦	2 (ac)	+ HI <sub>(ac)</sub>
		2HI <sub>(ac)</sub>	Luz UV	H <sub>2 (g)</sub>	+	I <sub>2 (g)</sub>
4HI <sub>(ac)</sub>	+	O <sub>2(g)</sub>	>	2I <sub>2 (s)</sub>	+	2H <sub>2</sub> O (į)

Debido a que su principal aplicación es en el área de celdas solares, la degradación de las perovskitas híbridas se ha estado estudiando en los últimos años por múltiples grupos de investigación alrededor del mundo. Una de las alternativas propuestas como solución es el encapsulado de la capa de perovskita con otras capas orgánicas, inorgánicas, híbridas y resinas<sup>[32]</sup>.

El CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub> es soluble y estable en compuestos orgánicos como el diclorometano CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, la N,N-dimetilformamida (DMF) y el dimetilsulfóxido (DMSO). En el estudio realizado por Petrov, A. A. et al<sup>[33]</sup>, se determinó la relación de la solubilidad del CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub> en DMF y DMSO con la temperatura. Encontrándose una tendencia lineal para el primer solvente de 30°C a 120°C y para el segundo en un rango menor de 30 a 60 °C. Si esta tendencia se extrapola a 20°C (temperatura aproximada durante el depósito de películas en esta experimentación), una solución saturada se obtendría con una concentración de ~1.8 M para el DMF y ~1 M para el DMSO. Conocer las limitaciones de la concentración de la solución precursora es importante, ya que no se debe exceder el límite de saturación para la formación de películas cristalinas por métodos en solución.

#### *ii)* Propiedades ópticas y de transporte

La brecha de energía, el coeficiente de absorción y la longitud de difusión de los portadores son propiedades de interés para la selección de la capa fotoactiva de una celda solar.



La energía mínima que debe tener un electrón para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción está determinada por su bandgap, también conocido como brecha de energía o banda prohibida. Para el CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, el *bandqap* es de ~1.5 eV, en contraste con el del Si que es de 1.11 eV<sup>[34]</sup>. Cuanto más grande es este valor, menor es el espectro de radiación electromagnética que puede absorber el material. Sin embargo, la absorbancia también depende del coeficiente de absorción para cada longitud de onda y del tipo de semiconductor, si es de banda directa o indirecta. La perovskita híbrida CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> es de particular interés debido a su alto coeficiente de absorción (~25 mm<sup>-1</sup> a 2 eV <sup>[26, 35, 36]</sup>). Además, presenta una banda directa, lo que significa que los electrones no cambian de momento cuando pasan de una banda a otra, lo cual si ocurre para los semiconductores de banda indirecta, como es el caso del Si<sup>[34]</sup>, lo que conlleva cierta disipación de la energía absorbida. Adicionalmente, la longitud de difusión de los portadores de dicha perovskita híbrida es ~1 µm<sup>[35]</sup>, mayor que el espesor sugerido para las celdas solares que contienen películas de esta sustancia (~350 nm), lo cual promueve la transferencia de los electrones y huecos a las otras capas que conforman la celda, evitando la recombinación radiativa, que es común para los semiconductores de banda directa, donde los portadores (electrón/hueco) se recombinan, irradiando fotones de cierta longitud de onda.

Las propiedades ópticas y de transporte de las películas de perovskita híbrida están relacionadas con las características morfológico-estructurales de las películas. Por ejemplo, granos grandes (~550 nm) homogéneamente distribuidos están asociados a una mayor movilidad y longitud de difusión de los portadores, en comparación con granos más pequeños<sup>[14]</sup>. La orientación cristalográfica también contribuye a estas propiedades, ya que la orientación preferencial del cristal, e. g. en los planos (110), facilita el transporte de los portadores <sup>[16, 36]</sup>. La ausencia de defectos, especialmente en la superficie y las interfaces disminuyen las pérdidas por recombinación<sup>[37]</sup>. Por su parte, la absorción óptica disminuye con el incremento de la rugosidad de la superficie <sup>[26, 38]</sup>.



#### 2.1.3 Funcionamiento de la celdas solares de perovskitas híbridas



*Figura 2.4 Celda solar regular invertida de perovskita híbrida.* 

Aunque existen diferentes arquitecturas de las celdas solares de perovskitas híbridas, una de las más utilizada y que fue la estudiada en esta investigación, se ilustra en la **Fig. 2.4**, donde la perovskita híbrida se deposita sobre la capa transportadora de electrones. En el material fotoactivo se generan los pares electrón/hueco cuando se le hace incidir luz solar, de tal manera que estos portadores son promovidos a la banda de conducción y de valencia, respectivamente, pudiéndose considerar como un semiconductor intrínseco (i) en una celda p-i-n <sup>[39, 40]</sup> (lo cual se aborda detalladamente más adelante). La capa transportadora de electrones (e<sup>-</sup>) es un

semiconductor tipo n, siendo los electrones los portadores mayoritarios, mientras que la capa transportadora de huecos (h<sup>+</sup>) es un semiconductor tipo p, con huecos como portadores mayoritarios. Los electrodos tienen la función de completar el circuito eléctrico para que haya corriente.

Comúnmente, uno de los electrodos es de dióxido de estaño dopado con flúor (FTO) u óxido de estaño e indio (ITO) y el otro de Au o ITO. Además, la capa transportadora de huecos (h<sup>+</sup>) puede ser de Spiro-OMeTAD, un compuesto orgánico y la capa transportadora de electrones suele ser de óxidos metálicos, entre ellos, el TiO<sub>2</sub>. Actualmente, se continúa haciendo investigación para mejorar las capas transportadoras de huecos y electrones modificando su composición y estructura, así como la arquitectura misma de la celda añadiendo capas intermedias y materiales pasivadores<sup>[40]</sup>.

#### i) Principio de funcionamiento

Aunque se han propuesto diferentes explicaciones acerca del funcionamiento de una celda solar basada en perovskitas híbridas, aún no se ha llegado a un acuerdo entre la



comunidad científica. Una de las explicaciones más difundidas se basa en la nocentrosimetría de la perovskita híbrida y el desplazamiento de los centros de carga positivos y negativos, lo que genera un campo eléctrico que permite separar los pares electrón-hueco fotogenerados<sup>[15, 41]</sup>. Sin embargo, se sigue estudiando el mecanismo de transporte de los portadores en el material fotoactivo y las capas transportadoras de electrones y huecos. Algunos autores sugieren que funciona como una simple unión p-n<sup>[26]</sup>, mientras que otros señalan que opera como una heterounión tipo p-i-n<sup>[39]</sup>.

Una unión p-n consta de dos semiconductores, a) uno tipo-p (con exceso de huecos) y otro tipo-n (con exceso de electrones), que justo en la vecindad de la unión tienen una zona de agotamiento de portadores (por recombinación de estos) y de iones positivos (del lado del semiconductor tipo-n) y negativos (en el tipo-p), como se ilustra en la **Fig. 2.5a**. La presencia de iones induce un campo eléctrico y una diferencia de potencial, responsable de separar los pares electrónhueco fotogenerados. La **Fig.2.5b**, esquematiza las



**Figura 2.5** Adaptación de esquemas de unión p-n: (a)dispositivo <sup>[42, 43]</sup>, (b)diagrama de bandas con polarización directa aplicada<sup>[42, 44]</sup>.

bandas de conducción y de valencia de esta unión. La heterounión p-i-n es similar a la unión p-n, pero con la inserción de un semiconductor de portadores intrínsecos, i, el cual incrementa el campo eléctrico entre los semiconductores p y n, ampliando la zona de agotamiento. La capa transportadora de huecos debe tener el máximo de su banda de valencia por encima del de la perovskita para aceptar a los huecos, mientras que la capa transportadora de electrones debe tener el mínimo de su banda de conducción por debajo del de la perovskita para aceptar a los electrones<sup>[16, 39]</sup>.



#### *ii)* Capa transportadora de electrones (película de TiO<sub>2</sub>)

Uno de los materiales más utilizados para la capa transportadora de electrones de las celdas solares de perovskita híbrida es el TiO<sub>2</sub>, debido a su bajo costo y toxicidad, facilidad de síntesis y propiedades adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas. En la naturaleza existen 4 fases conocidas de dióxido de titanio, i. e., anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal), broquita (ortorrómbica) y TiO<sub>2</sub> B (monoclínica). Comúnmente se utiliza la fase tetragonal anatasa, puesto que presenta una amplia brecha de energía (~3.3 eV, superior a la del rutilo), la posición del mínimo de su banda de conducción se encuentra por debajo de la de la perovskita y su transmitancia en el rango de longitud de onda de 300 a 1000 nm es de ~95% [4, 69].

Se pueden obtener películas de TiO<sub>2</sub> anatasa depositadas sobre substratos de vidrio o FTO/vidrio por tratamiento térmico comúnmente en el rango de temperaturas de 400-500°C <sup>[17, 20, 21, 45]</sup>. Asimismo, estas películas pueden tener diferentes morfologías, tales como compactas, nanoestructuradas y mesoporosas, por las técnicas de erosión iónica, anodizado y recubrimiento por giro, respectivamente. Las películas compactas muestran una superficie granular y uniforme, las mesoporosas muestran granos y poros de tamaños heterogéneos distribuidos irregularmente sobre la superficie y las nanoestructuradas, especialmente aquellas que presentan nanoporos o nanotubos, muestran una superficie regular con nanoporos o nanotubos de diámetros similares.

#### 2.2 Técnicas de depósito de películas delgadas

La investigación desarrollada requirió de la preparación de películas de Ti, TiO<sub>2</sub> y perovskita híbrida por medio de diversas técnicas, como erosión iónica, anodizado y depósito por centrifugado. Enseguida se describen cada una de ellas. Asimismo, se incluye el método de baño ultrasónico necesario para la estabilización del polvo de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, y la limpieza de substratos y de material de laboratorio.



#### 2.4.1 Baño ultrasónico

El equipo para la limpieza por baño ultrasónico consiste de una tina metálica que contiene un fluido donde se coloca el objeto a limpiar. Las paredes del recipiente vibran debido a las ondas de ultrasonido generadas por un piezoeléctrico. Tales ondas se transmiten a la superficie del objeto a través del fluido, formándose burbujas de cavitación. La implosión de las burbujas provoca el rompimiento físico de los enlaces con el contaminante. Una vez que los contaminantes se despegan de la superficie, las siguientes implosiones lo alejan para evitar que se vuelva a pegar.

La anterior descripción corresponde a contaminantes insolubles en el fluido. En cambio, cuando el contaminante es soluble, la explicación es la misma, excepto que la microagitación generada por la implosión de burbujas incrementa la interacción entre el solvente y el contaminante, facilitando la limpieza. Una vez que el contaminante se ha desprendido, las siguientes implosiones lo alejan de la superficie<sup>[46]</sup>.

Está técnica se utiliza para limpiar múltiples materiales, especialmente para la limpieza de instrumentos de laboratorio de vidrio, aunque también se puede utilizar para homogeneizar y estabilizar soluciones.

#### 2.4.2 Erosión lónica

La erosión iónica o pulverización catódica es una técnica asistida por plasma que se utiliza para depositar películas delgadas de metales y óxido metálicos. El equipo asociado está conformado principalmente por una cámara de acero inoxidable; un sistema de vacío que incluye una bomba mecánica que alcanza presiones de alrededor de 10<sup>-3</sup> Torr, una bomba turbo molecular, la cual permite llegar a 10<sup>-6</sup> Torr (alto vacío); además de una fuente de poder para aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos, en uno de los cuales, el cátodo, se posiciona el blanco del material de interés.



En este proceso, primero la cámara se lleva a alto vacío, después se introduce un gas inerte a la cámara (generalmente Ar) y luego se aplica una diferencia de potencial entre los

electrodos. Los electrones libres presentes en el gas de la cámara se aceleran debido al potencial aplicado y colisionan con los átomos de Ar provocando su ionización y generando más electrones libres que pueden acelerarse. Los cationes producidos son dirigidos hacia el cátodo, donde colisionan con el blanco, causando la eyección de átomos con energía suficiente, de hasta 10 eV, para alcanzar el substrato donde se depositan dando lugar a la película (ver **Fig. 2.6**).



**Figura 2.7** Fotografía del plasma generado en equipo de erosión iónica Intercovamex<sup>®</sup>.

impacto de los electrones en la película depositada [48].

Además del gas inerte, pueden usarse gases reactivos cuando lo que se desea es formar un compuesto.

Si bien, es un proceso complejo que depende del control de muchas variables, como la presión, el flujo del gas y la potencia, este permite tener un buen control del crecimiento y microestructura de las películas.





**Figura 2.6** Esquematización del proceso de erosión iónica <sup>[47]</sup>.

El sistema puede tener un magnetrón, que consiste en un conjunto de imanes mediante los cuales se confina a los electrones, y por consiguiente al plasma, cerca del blanco, lo que incrementa la erosión de este y la tasa de depósito de las películas (ver **Fig. 2.7**), ayudando además a disminuir el daño que provoca el

#### 2.4.3 Anodizado

El anodizado es un método electroquímico que se utiliza para pasivar metales, produciendo una capa de óxido metálico a través de reacciones de oxidación-reducción y precipitación. Se lleva a cabo en una celda electrolítica, utilizando una fuente de poder para aplicar una diferencia de potencial entre el metal (que se oxida) y el otro electrodo (que se reduce), ambos inmersos en el electrolito. Si el metal a oxidar es una película de Ti, esta funge como ánodo, el electrolito es típicamente una solución de NH<sub>3</sub>F en una mezcla de etilenglicol y agua, mientras que el cátodo es de Pt (el que puede sustituirse por grafito que es mucho más barato).

Las reacciones químicas que ocurren en el ánodo para una celda típica se muestran enseguida:

Oxidación del titanio:

Ti<sub>(s)</sub> \_\_\_\_ Ti <sup>4+</sup> (ac) + 4e<sup>-</sup>

Formación de la capa de óxido:

 $Ti ^{4+}(ac) + 2H_2O_{(l)} \longrightarrow TiO_{2(s)} + 4H^+(ac)$ 

#### Disolución de la capa de óxido:

 $TiO_{2(s)}$  +  $6F^{-}_{(ac)}$  +  $4H^{+}_{(ac)}$   $\longrightarrow$   $[TiF_{6}]^{2-}_{(ac)}$  +  $2H_{2}O_{(l)}$ 


Durante el anodizado, el color de la capa de TiO<sub>2</sub> tiene un color morado que cambia a azul, amarillo y verde, debido al incremento del espesor.

Dependiendo de las condiciones de anodizado, como voltaje, concentración del electrolito y tiempo de anodizado, pueden formarse diferentes morfologías en la superficie según la siguiente secuencia (ver **Fig. 8**):

- I. Formación de una capa de óxido.
- II. Formación de pequeños poros.
- III. Incorporación de poros adyacentes, y de huecos.
- IV. Formación inicial de nanotubo
- V. Conformación del nanotubo.



**Figura 2.8** Adaptación del esquema de formación de nanotubos de  $TiO_2$  y su relación con la gráfica de corriente (I) vs tiempo (t)<sup>[18]</sup>.

#### 2.4.4 Recubrimiento por giro o centrifugación

La técnica de recubrimiento por giro o centrifugación es un proceso simple y de bajo costo con la que pueden depositarse películas de materiales que abarcan desde polímeros hasta cerámicos, incluyendo tanto cristalinos como amorfos. El proceso consiste en depositar una cantidad determinada de solución precursora sobre un substrato. La rotación del substrato a alta velocidad (usualmente > 600 rpm) genera que la fuerza centrífuga en conjunto con la tensión superficial de la solución, arrastre el líquido cubriendo completamente la superficie del mismo y que el solvente se evapore. El proceso se puede dividir en 3 principales etapas:

a)

 Depósito. La solución se deposita sobre el substrato comúnmente utilizando una pipeta, puede realizarse cuando el sistema se encuentra en modo estático o dinámico.



- 2. Aceleración/Rotación. El substrato alcanza la velocidad de rotación deseada mientras que la solución se difunde sobre la superficie. Eventualmente, las velocidades del substrato y la solución son las mismas, una vez que ha ocurrido el balance entre el arrastre y la aceleración rotacional. Luego la película comienza a adelgazar, siendo dominada por la viscosidad. Asimismo, parte de la solución es arrojada fuera del substrato.
- 3. **Desaceleración.** El flujo de fluido de salida se detiene y el adelgazamiento de la película depende de la evaporación del solvente.

En la Tabla 2.1 se enlistan las principales ventajas y desventajas de esta técnica.

	Ventajas	Desventajas					
•	Simplicidad y facilidad de uso. Se pueden obtener películas relativamente uniformes de diferentes espesores. Se pueden utilizar altas velocidades de rotación, lo que acelera el secado. Es un proceso muy barato comparado con otras técnicas para producir películas, muchos de los cuales requieren de equipos más caros y mayor consumo de energía.	<ul> <li>No permite un proceso en serie.</li> <li>Se desperdicia el 90% de la solución precursora.</li> <li>El rápido secado puede ser negativo para algunos casos en donde se requiere de má tiempo para el reordenamiento o cristalización de las sustancias.</li> <li>La aparición de defectos en la película e común si no se tiene un buen control de depósito de la solución precursora.</li> </ul>					

Tabla 2.1 Ventajas y desventajas más comunes de la técnica de recubrimiento por giro [49].



**Figura 2.9** Fotografía de una película delgada de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> con defectos superficiales.

El depósito de la solución precursora o de otra sustancia como un antisolvente, especialmente durante el centrifugado, afecta significativamente la formación de defectos superficiales de la muestra (ver **Fig. 2.9**), por lo cual se debe depositar de ma de manera suave, continua y centrada.

#### i) Recocido

Una vez que termina la rotación, la muestra puede contener solvente remante de la solución precursora, por lo cual se puede dejar secar a temperatura ambiente o se coloca sobre una parrilla eléctrica para facilitar la evaporación, este proceso se conoce como recocido. La velocidad de evaporación del solvente dependerá de su volatilidad, presión vapor y condiciones ambientales. Las velocidades de evaporación no uniformes pueden causar que la película no sea uniforme.

## 2.2 Técnicas de Caracterización 2.3.1 SEM

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por su siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy), es una técnica de obtención de imágenes que se utiliza para analizar las características morfológicas a escala micrométrica de muestras sólidas conductoras (o no conductoras recubiertas con una delgada capa de material conductor).



Figura 2.10 Esquema de un equipo de SEM [50].

Un equipo de SEM, esquematizado en la **Fig. 2.10**, está conformado por una cámara que se evacúa a alto vacío, una fuente de emisión de electrones, lentes electromagnéticas y un detector de electrones. Dentro de la cámara, puede haber una base de traslación, un dispositivo de inclinación y rotación, cámaras ópticas, sensor de temperatura y otros equipamientos para manipular la muestra y asistir la toma de imágenes. La fuente de emisión de electrones es generalmente un filamento de tungsteno. Los electrones se producen al calentar el filamento aplicando un voltaje de entre 1-40 KV. Una vez generado el haz de electrones, se utiliza un sistema de lentes magnéticas condensadoras y



deflectoras, para focalizarlos y hacerlos incidir sobre la muestra, la cual genera, a su vez electrones secundarios y retrodispersados, emitiendo además rayos X.

Los **electrones secundarios** (**SE** por sus siglas en inglés, Secondary Electrons) se generan por la colisión de electrones incidentes con los átomos superficiales de la muestra (hasta una profundidad de ~50 nm) por lo que permiten obtener información sobre la morfología. Son electrones de baja energía (~10-50 eV).

Los electrones retrodispersados (BSE por sus siglas en inglés, Backscattered Electrons) interactúan con la muestra a mayor profundidad que los electrones secundarios. Son dispersados elásticamente; los campos magnéticos de los núcleos atómicos los desvían a diferentes ángulos (incluso mayores que 180°), de tal forma que pueden escapar de la superficie. La cantidad de electrones retrodispersados se incrementa a medida que incrementa el número atómico (Z) del elemento en la muestra, por lo cual las imágenes producidas con esta señal son de mejor resolución para elementos pesados, y por ello, además de obtener imágenes de morfología, está técnica se usa para identificar zonas con diferentes elementos. Cabe mencionar que como su profundidad es mayor (de hasta algunas micras), se beneficia la caracterización de muestras porosas y de su estructura cristalográfica local.

En una imagen de SEM, las zonas donde se detecta mayor cantidad de electrones se observan de color más blanco.

#### 2.3.2 EDS

La espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS por sus siglas en inglés, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) es una técnica de caracterización de la composición elemental.



23

Se lleva a cabo en un equipo de SEM, sólo que en lugar de utilizar un detector para los electrones secundarios y retrodispersados, se emplea un detector para los rayos X que provienen de la muestra.

Los rayos X son emitidos cuando un electrón de un orbital atómico de las capas internas de un átomo es removido y reemplazado por otro electrón de una capa más externa, emitiendo luz de la longitud de onda asociada a la diferencia de energía



Figura 2.11 Espectro característico obtenido por EDS.

entre el nivel inicial y final de electrón, la cual es única para cada elemento. Está técnica es más sensible para elementos pesados <sup>[74]</sup>. En la **Fig. 2.11** se muestra un espectro característico de EDS.

EDS es una técnica de baja resolución en la cual es común el solapamiento de dos picos. Además, el elemento de interés debe estar presente por encima del límite de detección que se encuentra típicamente entre 0.2% y 0.5%. Presenta múltiples ventajas, entre ellas, permite rápidamente realizar un análisis elemental cualitativo y cuantitativo de la mayoría de los elementos (el carbono y los de números atómicos superiores son detectables, pero el boro es problemático), facilita escanear áreas y sitios específicos, tiene un amplio rango (de µm<sup>2</sup> a mm<sup>2</sup>), puede haber una correlación entre el análisis de la composición y la micrografía, entre otras. En contraste, las desventajas principales de esta técnica incluyen que el nitrógeno produce picos muy débiles, por lo cual no puede ser detectado, la información obtenida proviene de un par de las micras superficiales, lo que complica el análisis de bulto, tiene una baja sensibilidad de detección en el rango de porcentajes, no se especifican las interacción entre los elementos, el análisis cuantitativo de materiales heterogéneos comúnmente es impreciso.



#### 2.3.3 XRD

La Difracción de Rayos-X (XRD por sus siglas en inglés, *X- Ray Diffraction*) es una técnica que se utiliza para determinar la estructura cristalina de los materiales. La técnica consiste en hacer incidir rayos-x monocromáticos en una muestra y detectar los rayos difractados.

#### i) Producción de rayos-x

Los rayos-x se producen en un tubo que consiste en una ampolleta al vacío con una fuente de electrones y dos electrodos. La fuente de electrones es comúnmente un filamento de tungsteno que emite electrones al hacerle pasar corriente eléctrica. Los electrones generados se aceleran debido a la diferencia de potencial que se establece entre los electrodos, dirigiéndose a una



**Figura 2.12** Esquema del perfil de emisión de una ánodo a diferentes voltajes de un equipo de XRD <sup>[51]</sup>.

placa metálica (el ánodo), que generalmente es de Cu, Mo, Fe o Co. El choque de los electrones con la placa produce los rayos-x, que después pasan por una ventana de berilio (por su bajo número atómico). El espectro de rayos-x emitidos depende del voltaje aplicado entre los electrodos, como se observa en la **Fig. 2.12**, donde los picos observados se deben a rayos-x característicos del elemento de la placa, generados de acuerdo con la explicación de la sección anterior (**2.3.2**). Mediante atenuadores (placas de material absorbente de radiación) se pueden tener rayos-x esencialmente monocromáticos, i.e., de una sola longitud de onda, correspondiente a uno de los picos característicos.

#### ii) Difracción de rayos-x

Hay dos principios que fundamentan la técnica de XRD. El primero es la dispersión elástica de fotones de Thomson que permite aplicar la ley de reflexión especular y tratar a los planos atómicos como espejos. El segundo es que la longitud de onda de los rayos-x es del mismo



orden de magnitud de las distancias interatómicas en los cristales (0.15-0.5 nm), lo que permite fenómenos de interferencia constructiva y destructiva.

Considérese los planos atómicos con índices (hkl) y espaciamiento d, de una muestra cristalina. Los rayos-x, de longitud de onda  $\lambda$ , que inciden con un ángulo  $\theta$  sobre esos planos,

son difractados también a un ángulo  $\theta$ , como se ilustra en la **Fig. 2.13**. Para que exista interferencia constructiva entre los rayos incidentes y difractados, se debe cumplir que la diferencia de camino óptico entre tales rayos sea un múltiplo entero, *n*, de su longitud de onda, lo que ocurre cuando  $n\lambda =$  $2d_{hkl}sen \theta$ , ecuación descrita por la Ley de Bragg que relaciona la posición



**Figura 2.13** Esquema del perfil de emisión de una ánodo a diferentes voltajes de un equipo de XRD <sup>[51]</sup>.

angular de los rayos-x difractados con la distancia entre una familia de planos en la muestra.

Dependiendo de sus características de la muestra, el haz incidente, la muestra y el detector, se colocan en diferentes geometrías siendo la de Bragg Brentano y haz rasante las más usadas.

#### a) Geometría de Bragg-Brentano

En esta configuración, la muestra se pone en el centro de un círculo. El haz incide en la muestra a un ángulo θ y el detector se desplaza en un ángulo 2θ, como se ilustra en la **Fig. 2.14.** Esta configuración se prefiere para muestras en polvo, policristalinas y para películas gruesas policristalinas.



**Figura 2.14** Esquema de la configuración Bragg Brentano de XRD<sup>[52]</sup>.



#### b) Geometría de incidencia rasante

Debido a que la penetración de los rayos-X se encuentra en el rango de 1-100 μm, si la muestra es muy delgada (~menor a 100nm) como en el caso de una película, es mejor usar una geometría de haz rasante para tener más información de la muestra y no del substrato.



**Figura 2.15** Esquema de medición por GIXRD<sup>[51]</sup>.

En esta geometría, el ángulo de incidencia,  $\omega$ , se fija a un ángulo pequeño, aproximadamente 0.5-1°, ligeramente por encima del ángulo crítico (debajo del cual la reflexión total ocurre) y el detector se mueve alrededor del círculo-20 para recolectar los datos, como se observa en la **Fig. 2.15**.

En ambas geometrías, el detector recorre un ángulo

 $2 \theta$  mientras hace un conteo de los fotones. Con esta información se construye una gráfica, llamada difractograma, del número de conteos (directamente relacionado con la radiación detectada) en función del ángulo recorrido. El difractograma presenta picos de mayor intensidad en los ángulos donde se cumple la Ley de Bragg, cada uno asociado a una familia de planos con una separación específica entre ellos, de tal manera que la posición de los picos en un difractograma permite conocer el tamaño y también la estructura de la celda cristalina. Por otro lado, la intensidad de los picos está relacionada con la distribución de los átomos dentro de la celda.

#### 2.3.4 AFM

La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en inglés, Atomic Force Microscopy) es una técnica de <sup>0.5<sup>-</sup></sup> caracterización de materiales que sirve para crear imágenes de topografía a escalas micro-nanométricas , como la observada en la **Fig. 2.16**.



**Figura 2.16** Imagen de AFM de una película de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> depositada sobre TiO<sub>2</sub> nanoestructurado.



El equipo de AFM consiste en un fotodetector, una ménsula con una punta, el posicionador piezoeléctrico, el láser y la muestra. La punta realiza un barrido sobre la superficie de la muestra, mientras detecta las fuerzas de interacción que se generan entre la punta y la superficie, las cuales son de Van der Waals, electrostáticas y repulsiones electrónicas. Al mismo tiempo un láser es reflejado por la parte posterior de la viga hacia el fotodetector, de forma que el desplazamiento de la punta en el eje-z se traduce a una deflexión proporcional de la viga y a un desplazamiento del láser en el fotodetector (ver esquema de **Fig. 2.17**). El sistema puede trabajar manteniendo la fuerza punta-muestra o la altura



Figura 2.17 Esquema del funcionamiento del AFM [53].

constantes.

Existen tres modos de operación de AFM: el de contacto, el de no contacto y el intermitente.

En el modo de contacto la punta se encuentra en el régimen de las fuerzas repulsivas. En el modo de no contacto, la

punta se aleja de la superficie, a distancias de 50 Å - 150 Å, por lo que experimenta fuerzas atractivas; vibrando a su frecuencia de resonancia, de tal manera que cuando la superficie es más alta su frecuencia de resonancia cambia por lo que la punta debe alejarse de la superficie para experimentar la misma fuerza. Este modo se utiliza para muestras blandas. El modo intermitente es similar no contacto, pero la amplitud de oscilación de la punta disminuye a la mitad.

#### 2.3.5 Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía ultravioleta-visible es una técnica de caracterización que se utiliza para determinar propiedades ópticas de un material como la transmitancia y la absorbancia. Cuando un rayo de luz de una determinada longitud de onda  $(I_o)$  incide perpendicularmente sobre una muestra, la substancia absorbe una parte de la radiación incidente  $(I_a)$  y deja pasar el resto  $(I_t)$ , de forma que se cumple:



$$I = I_a + I_t$$

La transmitancia (T) de una substancia es la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que ha atravesado la muestra, I<sub>t</sub>, y la cantidad de luz que incidió sobre ella, I<sub>o</sub>. Esta se representa comúnmente como porcentaje según se muestra enseguida:  $\% T = \left(\frac{I_t}{I_o}\right) x 100\%$ .

La absorbancia ( $\alpha$ ) es la cantidad de luz que absorbe la muestra y se puede calcular con la ecuación:  $\alpha = -\log (T)$ 

Para realizar las mediciones se utiliza un espectrofotómetro, cuyos componentes principales son: fuente de emisión de luz, monocromador, compartimiento de la muestra y fotodetectores. La fuente puede ser una lámpara



**Figura 2.18** Esquema simple del funcionamiento de un espectrofotómetro<sup>[54]</sup>.

de tungsteno, de arco de xenón, de deuterio o LED y sirve para generar el haz de luz. El monocromador permite aislar las diferentes longitudes de onda del haz de manera que se pueda hacer incidir cada longitud de onda sobre la muestra por separado. Los fotodetectores captan las señales de la luz transmitida (ver **Fig. 2.18**).

Se debe asegurar que la película se coloque perpendicular al haz incidente para evitar fenómenos de reflectancia.



Es posible determinar la energía de la brecha prohibida (Eg) de un material utilizando los resultados de transmitancia y absorbancia, construyendo una gráfica de Tauc (ver **Fig. 2.19**). Este método consiste en graficar la raíz cuadra del producto del coeficiente de absorción y la energía del fotón,  $(\alpha hv)^{\frac{1}{2}}$ , versus la energía del fotón



obtenida con la ecuación de Planck, E = hv, donde h es la constante de Planck y v es la frecuencia asociada a la longitud de onda ( $\lambda$ ).

La curva debe tener una sección de línea recta que puede extrapolarse hasta la intersección con el eje x, lo que corresponde a la Eg.





# CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

La ciencia se compone de errores, que a su vez son los pasos hacia la verdad (1828-1905, Julio Verne)

En este capítulo se describirá de manera detallada el procedimiento realizado durante la investigación experimental, especificando los reactivos, instrumentos, equipos y condiciones utilizadas. La metodología consistió de tres etapas: i) la formación de películas delgadas de TiO<sub>2</sub>, ii) la síntesis del polvo de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> y iii) la preparación de películas delgadas de perovskita híbrida de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. En cada una de ellas se realizaron las caracterizaciones pertinentes por XRD, SEM, EDS, AFM y/o transmitancia. Enseguida se muestra el proceso de manera esquemática.



Figura 3.1 Esquema de la metodología de investigación .



#### 3.1 Formación de Películas de TiO<sub>2</sub>

#### 3.1.1 Limpieza de substratos



**Figura 3.2** Fotografía del baño ultrasónico marca Branson<sup>®</sup>.

Se utilizaron substratos de vidrio y de FTO sobre vidrio de 2.5 cm x 1.5 cm, los primeros cortados de portaobjetos Pearl<sup>®</sup>, y los segundos de substratos TEC 15 S304 Ossila<sup>®</sup>. Estos se colocaron en un vaso de precipitado y zonificaron en un equipo Branson<sup>®</sup> (ver **Fig. 3.2**) a 4 baños ultrasónicos, cada uno de 10 min, el primero utilizando microjabón Alconox<sup>®</sup> disuelto en agua destilada (1 g/100 mL), el segundo con agua destilada, seguido de

acetona grado industrial y finalmente de etanol (al 99.5%, Jalmek<sup>®</sup>). Los substratos se almacenaron en etanol y se secaron con toallas Kimwipes<sup>®</sup> y aire comprimido Office Depot<sup>®</sup> antes de cada depósito.

películas de Ti en la camara de erosión iónica.				
Parámetro	Valor			
Presión base	6.0 x 10 <sup>-6</sup> Torr			
Presión de	8.0 X 10 <sup>-3</sup> Torr			
trabajo				
Potencia	150 W			
Flujo de Ar	12.2 sccm			

Tabla 3.1 Condiciones de depósito de

#### 3.1.2 Depósito de películas de Ti por Erosión iónica



Figura 3.3 Fotografía de la cámara Intercovamex<sup>®</sup>.

Las películas de Ti se prepararon por erosión iónica de DC en un sistema de depósito de Intercovamex<sup>®</sup> (ver **Fig.3.3**), en el cual el cañón de erosión tuvo un ángulo de inclinación de ~60° con respecto al portamuestras (para más detalle ver el **Apéndice II**). Una vez colocados los substratos en el portamuestras (revisar **Fig. 3.4**), y éste en la cámara de depósito, el sistema se llevó a las condiciones que se muestran en la **Tabla 3.1**. Se realizaron





Figura 3.4 Fotografía de las películas de Ti sobre portamuestras de la cámara Intercovamex<sup>®</sup>.

depósitos de titanio de 5 min sobre vidrio y sobre FTO/vidrio para la posterior elaboración de películas de TiO<sub>2</sub> compacto, así como de 15 min sobre vidrio y 45 min sobre FTO/vidrio para obtener las películas que serían nanoestructuradas. El portamuestras se mantuvo en rotación constante a una velocidad de 7.5 rpm. Previo a cada depósito, el blanco de Titanio (al 99.9%, Lesker®) se limpió erosionándolo de 3 a

5 min. Se realizaron análisis por SEM de la superficie para determinar

la morfología y uniformidad de las películas.

Asimismo, se realizó un depósito de 25 min sobre silicio con las mismas condiciones de la Tabla 3.1 y se tomaron imágenes de SEM de la sección transversal para obtener la tasa de depósito.

#### 3.1.3 Obtención de Películas de TiO<sub>2</sub>

## *i)* Películas de TiO<sub>2</sub> compacto: Tratamiento térmico

Las películas de titanio de 5 min de depósito, se

sometieron a un tratamiento térmico de 450°C durante 3 horas



en un horno Barnstead Thermolyne® modelo 4800 (véase Fig. **3.5**), utilizando una rampa de 3°C/min para alcanzar dicha 4800. temperatura y de 4°C/min para bajar a 30°C.

Figura 3.5 Fotografía del horno Barnstead Thermolyne<sup>®</sup> modelo



Figura 3.6 Fotografía de la celda electroquímica para anodizado.

## ii) Películas de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado: Anodizado + Tratamiento térmico

En un recipiente de Polipropileno se colocaron 100 mL de una solución al 0.6% en masa de NH<sub>3</sub>F (al 98%, Meyer<sup>®</sup>) en un solvente compuesto por 98% de etilenglicol (al 99%, IsaaQuim<sup>®</sup>) y 2% de agua en volumen. La solución se mantuvo en agitación a 200 rpm.

Luego, se conformó la celda electroquímica, i.e., el sistema de anodizado (ver Fig. 3.6), en el cual, la película de titanio fungió como el ánodo,



que se colocó a una distancia de 1.5  $\pm$  0.1 cm del cátodo, siendo este un cilindro de grafito de 2.5 de longitud y 0.64 cm de diámetro. Se aplicaron 30V entre los electrodos, en un arreglo en serie de 15V y 15V, con una fuente de poder GPD-4303S GEINSTEK<sup>®</sup>. Se anodizaron las películas de Ti/vidrio y Ti/FTO/vidrio durante 6 y 18 min, respectivamente, para obtener las nanoestructuras.



**Figura 3.7** Fotografía de las películas de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado después del tratamiento térmico.

Después, las muestras se sometieron a tratamiento <sup>nanoestructurado después del tratamiento térmico.</sup> térmico a 400°C durante 4 horas, condiciones basadas en la literatura<sup>[45]</sup>, para la formación de nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> cristalinas preferencialmente orientadas. En la **Fig. 3.7** se aprecian las muestras después de este proceso.

# iii) Películas de TiO<sub>2</sub> mesoporoso: Recubrimiento por giro + Tratamiento térmico

Las solución precursora de TiO<sub>2</sub> se preparó utilizando dos vasos de precipitado de 50 mL (A y B). En el vaso A se colocaron 4 mL de etanol (al 99.5%, Jalmek<sup>®</sup>), 200 µL de agua desionizada y 100 µL de HNO<sub>3</sub> (al 64%, Jalmek<sup>®</sup>). Luego, este se colocó sobre un recipiente con hielo para disminuir la temperatura y se puso sobre un agitador magnético a 100 rpm. En el vaso B se colocaron 4 mL de etanol, y durante agitación magnética a las mismas rpm, se le agregaron 1.2 mL de isopropóxido de titanito (IV) (al 98%, Sigma Aldrich<sup>®</sup>). Ambos recipientes se mantuvieron en agitación durante 5 minutos y después de este tiempo se vertió el contenido del vaso B al vaso A. La agitación continuó por 20 min y al terminar se tapó con un trozo de Parafilm<sup>®</sup> y aluminio Kirkland<sup>®</sup>. Finalmente, la solución se almacenó en un congelador (Supermatic<sup>®</sup>).

Enseguida, se llevó a cabo el recubrimiento por giro para depositar películas de TiO<sub>2</sub> mesoporoso sobre substratos de FTO/vidrio. Se produjeron muestras de 3 capas (i.e. el proceso se realizó tres veces), utilizándose 50 µL de solución precursora, 5000 rpm y 20 s de giro. Cada capa se recoció por 10 min a 100°C en una parrilla eléctrica (Velp Scientifica<sup>®</sup>) para evaporar el solvente remanente. Las muestras obtenidas se trataron térmicamente a



500°C por 1 hora, con un rampa inicial de 2°C/7 min y una final de 3°C/min (condiciones basadas en la literatura)<sup>[21]</sup>.

#### 3.1.4 Caracterización de películas de TiO<sub>2</sub>

Las películas de TiO<sub>2</sub> compacto, nanoestructurado y mesoporoso se caracterizaron por los siguientes análisis:

- SEM superficial y transversal, en el equipo JIB-4500 JEOL<sup>®</sup> para conocer la morfología y el espesor.
- AFM, en un equipo XE-70 Series Park Systems<sup>®</sup> para obtener la topografía y rugosidad de la superficie.
- Transmitancia, en un equipo 330 Spectrophotometer Perkin Elmer<sup>®</sup>, para obtener el % de transmitancia en la región 270-900 nm de espectro electromagnético y la brecha de energía.
- XRD, para las películas de TiO<sub>2</sub> compacto se usó el equipo X'Pert Philips<sup>®</sup> con geometría de haz rasante; mientras que para las de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado y mesoporoso, los análisis se realizaron en un difractómetro modelo X'Pert PRO PANAlytical<sup>®</sup> en una geometría Bragg-Brentano (ver Fig. 3.8).



*Figura 3.8* Fotografía del equipo de XRD de Geometría Bragg-Brentano .

Además, se tomaron curvas de densidad de corriente versus tiempo durante el proceso de anodizado para determinar en qué momento comienzan a formarse y disolverse las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>. Se midió la corriente con un equipo 45 Dual Display Multimeter FLUKE<sup>®</sup>.

Todas las películas obtenidas de Ti y TiO<sub>2</sub>, antes y después de tratar térmicamente se almacenaron a condiciones ambientales en bolsas o cajas pequeñas de polietileno, envueltas o separadas por toallas Kimwipes<sup>®</sup>.



#### 3.2. Síntesis de polvo de perovskita híbrida

#### 3.2.1 Limpieza de material

Los instrumentos se limpiaron utilizando el mismo método que para los substratos de vidrio y vidrio/FTO (ver **Sección 3.1.1**).

#### 3.2.2 Síntesis en estado sólido

En un papel encerado sobre un vidrio de reloj se pesaron en una báscula ABL 225 ADM<sup>®</sup>, cantidades equimolares (1:1) de Pbl<sub>2</sub> Sigma-Aldrich<sup>®</sup> y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I Great Cell Solar<sup>®</sup>, ambos al 99% en pureza,



**Figura 3.9** Fotografías de Pbl<sub>2</sub> (izquierda), CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I<sub>3</sub> (centro) y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (derecha).

para obtener 4 g de polvo. Se molieron en un mortero de ágata cada uno por separado, luego se mezclaron para que ocurriera la reacción, pasando de un polvo blanco y amarillo a café oscuro, lo que se observa en la **Fig. 3.9**. Para eliminar los restos de Pbl<sub>2</sub> del mortero, se le agregó agua regia (mezcla de HNO<sub>3</sub> y HCl concentrados de relación 1:3 en volumen, respectivamente).

Se realizó el cálculo para obtener la composición porcentual en masa de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I y PbI<sub>2</sub> para mezclarlos en relación molar 1:1, obteniendo 25.633% y 74.366%, respectivamente.

#### 3.2.3 Baño ultrasónico

Se puso el polvo en un vial ámbar de 12.5 mL con septum de teflón y se le añadieron 5 mL de diclorometano por cada 2 g, para luego realizar un baño ultrasónico de 4 horas.



#### 3.2.4 Recocido

La solución se colocó en una caja de Petri de 5.7 de diámetro interno y 1.1 cm de altura. Se realizaron varios lavados con diclorometano del vial para recuperar la mayor parte de la perovskita híbrida sintetizada. Se dejó evaporar a condiciones ambiente hasta



**Figura 3.10** Fotografías de: (a) Polvo de CH3NH3PbI3 después de la evaporación. (b) Plancha Velp Scientifica<sup>®</sup>. (c) Polvo de perovskita híbrida en viales para almacenamiento.

obtener un polvo compacto y obscuro como en **Fig. 10a**. Luego, la caja Petri se colocó en una plancha VELP Scientifica<sup>®</sup> a 30°C durante 10 min (**Fig. 10b**). Se guardó el polvo en un vial ámbar seco (**Fig. 10c**) y se almacenó en el desecador (Bel-Art Products Secador<sup>®</sup>).

#### 3.2.5 Caracterizaciones

Se realizaron análisis de XRD después de 3 y 80 días de la síntesis del polvo, con el objetivo de determinar la eficacia del método de almacenamiento para evitar la degradación de la perovskita híbrida. Asimismo, se caracterizó su morfología y composición elemental mediante SEM y EDS, respectivamente.

#### 3.3 Preparación de películas delgadas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>

#### 3.3.1 Preparación de soluciones

Se pesaron las cantidades necesarias de polvo de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> para producir soluciones de diferente concentración en masa sobre volumen de solvente (m/V). Los solventes que se utilizaron fueron DMF (al 99.8%, Alta Aesar<sup>®</sup>) y DMSO (al 99.9%, Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) en una relación 3:1 en volumen. Las soluciones se pusieron en baño ultrasónico durante 10 min previo a cada depósito.



#### 3.3.2 Recubrimiento por giro

Los substratos se colocaron con cinta de vinil modelo 764 3M<sup>®</sup> en el centro del portamuestras del equipo de recubrimiento por giro de la marca Ossila<sup>®</sup>. Luego, se colocó la pieza de color negro (véase Fig. **3.11**) para centrar la pipeta y mantener una distancia de separación de ~0.5 cm con respecto al substrato, o bien, se ensamblaron las 4 piezas de ácido poliláctico recubrimiento por giro (izquierda).



Figura 3.11 Fotografías de las piezas de PLA elaboradas por Marcos Luna del arupo de Investigación de la Dra. Paz (derecha) que se ensamblaron y colocaron sobre el equipo de

(PLA) (1 negra y 3 blancas) para mantener una separación de 2 cm de la punta de la pipeta con respecto al substrato. Se colocaron 75 µL de la solución de perovskita híbrida utilizando una pipeta Eppendorf<sup>®</sup> sobre el substrato y después de 5 s de iniciada la centrifugación, se agregó acetato de etilo (al 99.5%, Jalmek<sup>®</sup>) como antisolvente. Nótese que de acuerdo con su rombo de seguridad (véase Apéndice I), el acetato de etilo tiene asignado el valor de 1 en riesgo a la salud, que significa ligeramente peligroso, a diferencia del clorobenceno u otros antisolventes comúnmente reportados en la literatura que son muy peligrosos para la salud.

Inmediatamente después del depósito, las muestras se colocaron sobre una parrilla a 100°C durante 10 min para evaporar el solvente remanente.

3.3.3 Influencia de las condiciones de preparación por recubrimiento por giro sobre las características morfológico-estructurales de películas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub>

a. Se realizaron depósitos de recubrimiento por giro sobre substratos de TiO<sub>2</sub>/vidrio con soluciones de 0.1, 0.16 y 0.22 g/mL de solvente en las condiciones de la Tabla 3.2a. Se realizó el análisis de SEM de estas muestras. Se comenzaron los estudios con concentraciones diluidas para optimizar el uso de reactivos, ya que lo que se buscaba era determinar la



Figura 3.12 Fotografía de perovskita híbrida obtenida mediante recubrimiento por giro.



influencia del cambio de la concentración de la solución precursora y la cantidad de antisolvente.

- b. Para observar una mejor homogeneidad macroscópica de las películas, se realizaron experimentos variando la distancia de depósito del antisolvente a las condiciones de la véase la **Tabla 3.2b**. Esto se realizó sobre vidrio para optimizar el uso de los materiales. Se observó una mejor distribución de la película a escala macroscópica para los depósitos a 2 cm de separación.
- c. Se realizaron depósitos a las condiciones de la **Tabla 3.2.c**, pero a concentraciones de 0.2, 0.3 y 0.4 g/mL de solvente y variando la cantidad de antisolvente. Se utilizaron substratos de FTO/vidrio sin dióxido de titanio considerando los recursos disponibles en esta etapa de la investigación. Las muestras se analizaron por SEM para determinar la morfología de la superficie y el espesor.

**Tabla 3.2** Condiciones de los experimentos de los incisos (a), (b) y (c) de recubrimiento por giro para la obtención de películas de perovskita híbrida.

Variable	Condiciones del experimento (a)	Condiciones del experimento (a)Condiciones del experimento (b)			
Volumen de solución precursora	75 μL				
rpm	5000				
Tiempo de giro	30 s				
Concentración	0.1, 0.16 y 0.22 g/mL	0.25 g/mL	0.2, 0.3 y 0.4 g/mL		
Volumen de antisolvente	60 μL, 75   μL	75 μL	100 μL, 150 μL		
Distancia entre substrato y pipeta	0.5 cm	0.5, 2 cm	2 cm		
Tratamiento térmico	10 min a 100°C				



#### 3.3.4 Influencia del substrato

- a. Se seleccionó la mejor combinación de condiciones de concentración y cantidad de antisolvente con base en la morfología observada (ver Sección 4.4.1): 5000 rpm, 30 s de giro, 75 μL de solución precursora, 10 min de tratamiento térmico y 2 cm de separación substrato-pipeta, para depositar las películas de perovskita híbrida, en películas de TiO<sub>2</sub> de diferente morfología mesoporosa y nanoestructurada. Se realizaron análisis SEM de la sección transversal y superficial, así como análisis XRD de haz rasante y AFM.
- b. Adicionalmente, se realizó un depósito a una concentración diluida del 0.16 g/mL, 60 μL, a 5000 rpm, con 30 s de giro, 75 μL de la solución precursora y 10 min de tratamiento térmico a 100°C, sobre TiO<sub>2</sub> compacto/FTO/vidrio y TiO<sub>2</sub> nanoestructurado/FTO/vidrio. Se analizó la superficie de las películas por SEM.

Las caracterizaciones por SEM y XRD de geometría haz rasante se realizaron el día en que se fabricaron las películas. Luego, se almacenaron separadas por toallas Kimwipes dentro de una bolsa termoplástica especial para sistemas de vacío del equipo V200 Ziploc<sup>®</sup>. Finalmente se colocaron en un desecador para su posterior análisis al cabo de 4 días por AFM.

#### 3.4 Uso de Software

Las imágenes obtenidas por AFM se analizaron utilizando Gwyddion<sup>®</sup>.

Para la determinación del tamaño de poro y grano a partir de las imágenes de SEM, se utilizó ImageJ<sup>®</sup>.

#### 3.5 Riesgos y medidas de seguridad

Se usó bata blanca de manga larga, lentes de seguridad, campana de extracción, guantes de nitrilo y mascarilla 3M<sup>®</sup> durante cada experimento.

En el **Apéndice I** se muestran los rombos de seguridad de la norma 704 de Asociación Nacional de Protección contra el fuego (NFPA por sus siglas en inglés) de Estados Unidos de



la mayoría de las sustancias utilizadas que se extrajeron de CAMEO Chemicals<sup>[55]</sup> y algunas medidas de seguridad para prevenir riesgos.

Durante la síntesis de polvo y depósito de películas de perovskita híbrida se tuvo especial cuidado con el uso de guantes, limpieza de los materiales y superficie utilizadas, y manipulación de residuos, ello debido a la alta toxicidad del PbI<sub>2</sub> y de los solventes orgánicos empleados.

Los residuos en fase líquida de cada experimento se almacenaron en contenedores de polietileno o polipropileno. Los residuos sólidos se almacenaron en bolsas transparentes de polietileno. Cada uno etiquetado con el nombre de la o las sustancias que contenían para entregarse a las autoridades correspondientes.

Todas las muestras se almacenaron con etiquetas de identificación que entre otra información contenían nombre o fórmula de la sustancia, fecha, condiciones generales de elaboración y nombre del responsable de las mismas (la autora de esta tesis).





## **CAPÍTULO 4**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Nada en este mundo debe se temido...solo entendido. Ahora es el momento de comprender más para que podamos temer menos (1895-1906, Marie Curie)

A lo largo de este capítulo se presentarán los resultados de la investigación. Primero, se abordarán los estudios sobre el polvo de perovskita híbrida, seguido de las películas de Ti y de las películas de TiO<sub>2</sub>. Luego, se presentarán los resultados de las películas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> variando las condiciones de preparación, como concentración de la solución precursora, cantidad de antisolvente y distancia de trabajo entre pipeta y muestra. Finalmente, se revisarán los estudios sobre la influencia de las películas de TiO<sub>2</sub> sobre las propiedades morfológico-estructurales de la perovskita híbrida.

#### 4.1 Polvo de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub>

En la **Fig.4.1** se muestran los patrones de difracción del polvo de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (preparado según la **Sección 3.2**), realizados a diferentes tiempos, 3 días y 80 días después de la síntesis. Los difractogramas muestran los picos asociados a la fase tetragonal CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub><sup>[56]</sup>. Además, se observa la presencia de la fase PbI<sub>2</sub><sup>[57]</sup>, producto de la degradación de la perovskita híbrida principalmente debido su degradación por la humedad. No obstante, también se aprecia que la intensidad del pico más intenso a 25.9 ± 0.05° de PbI<sub>2</sub>, (013), en los dos patrones de difracción es muy similar, lo que indica que el método del almacenamiento del polvo en viales color ámbar, con septum de PTFE colocados en un desecador, retrasa considerablemente la degradación.





**Figura 4.1** Patrones de difracción del polvo sintetizado, obtenidos después de 3 horas, 3 días y 80 días y de los difractogramas de referencia del CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub><sup>[56]</sup> y el PbI<sub>2</sub><sup>[57]</sup>.

De acuerdo con el Espectro de EDS de la **Fig. 4.2**, se corroboró el contenido de C, I y Pb, algunos de los elementos que conforman la fórmula de la perovskita que se utilizó en esta investigación, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. Además, no se observó la presencia de contaminantes.





Energía (KeV)

Figura 4.2 Espectro de EDS del polvo de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>.

Asimismo, se analizó la morfología y cristalinidad del polvo mediante SEM después de 3 días de la síntesis. De acuerdo con la **Fig. 4.3**, se formaron granos cristalinos de formas y tamaños heterogéneos.



**Figura 4.3** Imagen de SEM del polvo de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> sintetizado, obtenida 3 días después de la síntesis.

Para la fabricación de películas de perovskita híbrida se sintetizó y caracterizó nuevo polvo. También se obtuvo la fase cristalina tetragonal CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> y la presencia de PbI<sub>2</sub>, lo que se aprecia en la **Fig. 4.4**.



**Figura 4.4** Difractogramas de polvo de perovskita híbrida y los patrones de difracción de referencia del  $CH_3NH_3PbI_3^{[56]}$  y el PbI<sub>2</sub> <sup>[57]</sup>.



Cabe mencionar que para los fines de este estudio, no es indispensable que el polvo se encuentre totalmente libre de yoduro de plomo (II), dado que es un análisis comparativo de la morfología y estructura entre películas elaboradas con el mismo polvo y condiciones. No obstante, para fabricar celdas solares de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> es necesario garantizar que la película esté libre de degradación, para lo cual se recomienda el uso de cámara de guantes con atmósfera inerte.

#### 4.2 Películas de Ti

Se tomaron tres micrografías mediante SEM de la sección transversal de una película de Ti depositada sobre silicio a las condiciones señaladas de la **Sección 3.1.2**, se tomó una en cada extremo y otra en medio, a lo ancho de la película (ver **Fig. 4.5**). Los valores calculados fueron 0.209, 0.367 y 0.407 µm, este último en el extremo de la película que estuvo más cerca del portamuestras según el arreglo mostrado en la **Fig. 4.5**. Con ello se calculó la tasa de depósito promedio, que fue de ~15 nm/min.



**Figura 4.5** Fotografía de las películas de Ti sobre el portamuestras de la cámara de erosión iónica.

El espesor de las películas de Ti producidas se calculó utilizando la tasa de depósito anterior, para las películas de 5, 15 y 45 min de depósito se obtuvo 75, 225 y 675 nm, respectivamente.

Adicionalmente, el análisis por EDS mostró la ausencia de contaminantes y la composición elemental de la película de Ti crecida sobre un substrato de silicio, encontrándose la presencia de Si, Ti y O (ver **Fig. 4.6**). La presencia de oxígeno se debe a la oxidación que sufren estos elementos expuestos en el aire.





Energía (KeV) Figura 4.6 Espectro de EDS de una película de Ti sobre Si obtenido por EDS.

#### 4.3 Películas de TiO<sub>2</sub>

#### 4.3.1 Obtención de películas nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub>

Las curvas de corriente vs tiempo medidas durante el proceso de anodizado de las películas de Ti depositado por erosión iónica durante 5 min sobre substratos de vidrio y 45 min sobre substratos de FTO/vidrio se presentan en la **Fig. 4.7**. Estas permiten establecer la formación de nanoestructuras cuando la corriente se mantiene constante <sup>[18]</sup>, las cuales particularmente pueden ser nanotubos de TiO<sub>2</sub>, cuando la coloración de las películas se vuelve translúcida/grisácea<sup>[20]</sup>. Se formaron nanotubos a 6 min para la película de Ti/vidrio y a los 18 min para la de Ti/FTO/vidrio.





**Figura 4.7** Curva de corriente (I) vs tiempo de anodizado (t) de las película de  $TiO_2/FTO/vidrio$  (izquierda) y  $TiO_2$  Nanoestructurado/Vidrio (derecha).

46

Las imágenes de SEM de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> sobre vidrio y vidrio/FTO, de la **Fig. 4.8**, muestran la morfología propia de los nanotubos<sup>[20, 18, 45]</sup>.



**Figura 4.8** Imágenes de SEM de las películas nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio (izquierda) y TiO<sub>2</sub>/vidrio (derecha).

Asimismo, se tomó una imagen SEM de la sección transversal de la película de TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio (ver **Fig. 4.9**), donde se aprecia la capa de TiO<sub>2</sub> de un espesor aproximado de 708 y 410 de FTO. La formación de TiO<sub>2</sub> a partir del Ti implica un incremento de espesor<sup>[21]</sup>, lo que se corrobora al comparar el espesor de la película de Ti con la de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado/FTO/vidrio (708-675 nm), siendo una diferencia de 33 ± 0.5 nm.



**Figura 4.9** Imagen de SEM de la sección transversal de la película nanoestructurada TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio.



#### 4.3.2 Caracterización de películas de TiO<sub>2</sub> y substratos de FTO/vidrio

#### i) Difracción de Rayos X



**Figura 4.10** Difractogramas de películas de TiO<sub>2</sub> mesoporoso, nanoestructurado y compacto depositadas sobre FTO/vidrio, del substrato FTO/vidrio y del TiO<sub>2</sub> anatasa <sup>[58]</sup>.

De acuerdo con la **Fig. 4.10**, la mayoría de los picos en los patrones de difracción de las muestras de TiO<sub>2</sub> coindicen con los del substrato FTO/vidrio. La presencia de la fase cristalina anatasa se corrobora en la película de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado, por los picos (101) y (200) (indicados en asterisco azul en el difractograma), especialmente por el (101) que es más intenso y se encuentra en la posición 20 de 25.3°. Para la mesoporosa solamente se distingue el (101), mientras que para la compacta no se identifica la fase anatasa. La disminución de la intensidad



y/o ausencia de los picos de la fase cristalina anatasa puede deberse a la disminución del espesor de las películas, considerando que las condiciones de tratamiento térmico utilizadas para todas las películas reportan la fase cristalina tetragonal del TiO<sub>2</sub>.

#### ii) Transmitancia

Los espectros de la **Fig. 11** muestran que la transmitancia del  $TiO_2$  mesoporoso/FTO/vidrio es de ~70% y para el del  $TiO_2$  compacto/FTO/vidrio de ~75%; ambas por debajo de la transmitancia del  $TiO_2$  nanoestructurado/FTO/vidrio que es ~78%, solo ligeramente menor a la del substrato de FTO/vidrio, del ~80%.



**Figura 4.11** Transmitancia del substrato de FTO/vidrio y de las películas de  $TiO_2$  compacto y nanoestructurado depositadas sobre FTO/vidrio.

A partir de las curvas de transmitancia (**Fig. 4.11**) y utilizando la gráfica de Tauc se calculó la brecha de energía (revisar el **Apéndice III** para más detalle), Eg, de las tres películas de TiO<sub>2</sub> depositadas en FTO/vidrio, obteniéndose alrededor de 3.1, 3.2 y 3.4 eV para la nanoestructurada, compacta y mesoporosa, respectivamente; tales valores se



49

encuentran cerca del  $E_g$  para el TiO<sub>2</sub> anatasa en bulto, de ~3.3 eV, lo que es esperado de acuerdo con lo revisado en la literatura<sup>[16]</sup>. Estos valores de  $E_g$  son adecuados para aplicaciones en celdas solares de perovskitas híbridas, considerando que el *bandgap* debe ser lo suficientemente grande para trasmitir el mayor rango de longitudes de ondas del espectro electromagnético para que pueda ser absorbido por el material fotoactivo.

#### iii) Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En la **Fig. 4.12** se observan las imágenes de SEM del substrato de FTO/vidrio (inciso a), TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio (incisos b-d) y TiO<sub>2</sub>/vidrio (incisos e-f). Los tamaños de grano o poro promedio, calculados a partir de estas imágenes se presentan en la **Tabla 4.1**; donde para el análisis estadístico se consideraron alrededor de 50 granos o poros (los histogramas asociados se pueden revisar en el **Apéndice IV**). En la **Fig. 4.12a** se aprecia que el substrato FTO/vidrio muestra una superficie con granos ~100 nm. El TiO<sub>2</sub> compacto reproduce la superficie granular al ser depositado sobre FTO/vidrio (**Fig. 4.12b**), pero con granos de alrededor del doble de tamaño (~200 nm). En la **Fig. 4.12c** se observa para el TiO<sub>2</sub> mesoporoso/FTO/vidrio, una superficie con granos y poros muy pequeños (difícilmente cuantificable), lo que es característico de este tipo de muestra<sup>[54]</sup>. En contraste, los poros de las películas de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado/TiO<sub>2</sub> son perfectamente medibles y están regularmente distribuidos, siendo de un tamaño promedio de ~60 nm para TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio (**Fig.4.12d**) y ~30 nm para TiO<sub>2</sub>/vidrio (**Fig.4.12e**). Finalmente, la película de TiO<sub>2</sub> compacta sobre substratos solo de vidrio, es lisa y uniforme (**Fig. 4.12f**).

Muestra	Tipo de morfología	Diámetro promedio
FTO/vidrio	Grano	111 ± 9 nm
TiO₂ compacto/FTO/vidrio	Grano	209 ± 14 nm
TiO <sub>2</sub> nanoestructurado/FTO/vidrio	Poro	62 ± 6 nm
TiO <sub>2</sub> nanoestructurado/vidrio	Poro	28 ± 5 nm

Tabla 4.1 Diámetro promedio de grano	o poro de las películas del substrato	de FTO y de las películas TiO2/vidrio/FTO.
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		,,,,,,,,,,,,,,,,





**Figura 4.12** Imágenes de SEM de: a) Substrato de FTO/vidrio; películas de  $TiO_2/FTO/Vidrio$ : b) compacta, c)mesoporosa y d)nanoestructurada; y las películas de  $TiO_2/vidrio$ : e)nanoestructurada y f) compacta.

Se observaron poros de aproximadamente el doble de tamaño para las muestras nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub>/FTO/vidrio respecto de las de TiO<sub>2</sub>/Vidrio, que fueron producidas por anodizado con películas de Ti de ~225 nm y ~675 nm de espesor, respectivamente.



#### iv) Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

En la Tabla 4.2 se presenta la rugosidad RMS de las superficies de TiO<sub>2</sub> depositadas tanto en substratos de vidrio como de FTO/vidro, se incluye además la rugosidad del substrato de FTO/vidrio poner esta rugosidad al final de la tabla y la del mesoporoso antes del compacto. Tales valores fueron determinados por

Tabla	4.2	Rugosidad	RMS	del	substrato	de	FTO	y	de	las
pelícu	las T	iO₂ sobre vi	drio y	sob	re FTO/vid	rio.				

Muestra	Rugosidad
TiO₂ compacto/vidrio	0.2 nm
TiO <sub>2</sub> nanoestructurado/vidrio	0.2 nm
TiO <sub>2</sub> mesoporoso/FTO/vidrio	4.8 nm
TiO <sub>2</sub> compacto/FTO/vidrio	5.4 nm
TiO <sub>2</sub> nanoestructurado/FTO/vidrio	11.4 nm
FTO/vidrio	13.5 nm

análisis de AFM en áreas de 1 $\mu$ m x 1 $\mu$ m. Como puede apreciarse, la menor rugosidad, de 0.2 nm, en las películas de TiO<sub>2</sub> se tiene cuando el substrato es solo de vidrio. Cuando el substrato es de FTO/vidrio, la rugosidad de este (13.4 nm) provoca un incremento en la rugosidad de las películas de TiO<sub>2</sub>, siendo mayor (11.4 nm) cuando se tienen nanoestructuras y menores pero similares para la superficie compacta y mesoporosa.

#### 4.4 Películas de perovskita

El estudio sobre las películas de perovskita se dividió en dos partes: la primera sobre la variación de algunos parámetros de depósito de las películas y la segunda sobre la influencia del substrato en las características de las películas de perovskita.

4.4.1 Variación de la solución precursora, cantidad de antisolvente y separación entre substrato y pipeta

## *i)* Variación de la solución precursora y cantidad de antisolvente a 0.5 cm entre substrato-pipeta

Las películas de perovskita estudiadas en esta sección se depositaron sobre películas de TiO<sub>2</sub> compacto crecido sobre vidrio, siendo los substratos más baratos y fáciles de



obtener. Se realizaron las películas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> mediante la técnica de recubrimiento por giro, de acuerdo con las condiciones señaladas en la **Sección 3.3.3a**, variando la concentración y la cantidad de antisolvente y fijando la distancia entre substrato y pipeta a 0.5 cm. En la **Fig. 4.13** se observan las imágenes de SEM de las muestras elaboradas, así como una fotografía de la película en la parte superior izquierda de cada imagen. Nótese que a medida que se incrementa la concentración de la solución precursora de 0.10 a 0.22 g/mL con 60 µL de antisolvente, la morfología consiste en agujas cuyo tamaño (~2 µm) no cambia significativamente. Además, al incrementar la cantidad de antisolvente a 75 µL (i.e. en un 25%), las agujas comenzaron a disolverse siendo el efecto más notorio a concentraciones más bajas, lo que indica que se requiere incrementar aún más la cantidad de antisolvente para evitar la formación de agujas.







0.22 g/mL

**Figura 4.13** Imágenes de SEM de películas de  $CH_3NH_3PbI_3$  sobre substratos de TiO<sub>2</sub> compacto/vidrio, elaboradas a una distancia substrato-pipeta de 0.5 cm, concentraciones de 0.10, 0.16 y 0.22 g/mL de solvente con 60 y 75  $\mu$ L de antisolvente.

A una menor resolución, las imágenes de SEM de las películas elaboradas con 60 μL de la **Figura 4.13** muestran que la distribución de agujas es uniforme a lo largo del substrato, excepto para la concentración más diluida de 0.10 g/mL, en cuyo caso se forman islas de agujas (ver **Fig. 4.14**).



**Figura 4.14** Película de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> con solución precursora de 0.10 g/mL depositada sobre TiO<sub>2</sub>/vidrio.

#### ii) Variación de la distancia entre substrato-pipeta

Para observar la homogeneidad macroscópica de las películas, se realizaron experimentos variando la distancia de depósito del antisolvente. Esto se realizó sobre vidrio para optimizar el uso de los materiales. Los depósitos se realizaron con solución precursora de 0.25 g/mL sobre substratos de vidrio a 0.5 y 2 cm de separación entre la punta de la pipeta y la muestra. Obteniendo la mejor uniformidad a 2 cm.

# iii) Variación de la solución precursora y la cantidad de antisolvente a 2 cm entre substrato-pipeta

Fijando la distancia entre substrato-pipeta a 2cm, se realizaron depósitos de solución precursora de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> sobre substratos de FTO/vidrio en las condiciones señaladas de la **Sección 3.3.3c**, incrementando la cantidad de antisolvente a 100 y 150 μL para soluciones



de 0.20, 0.30 y 0.40 g/mL de solvente. Se incrementó la concentración en el objetivo de obtener películas de mayor espesor.



**Figura 4.15** Imágenes de SEM de películas de  $CH_3NH_3PbI_3$  sobre substratos FTO/vidrio con soluciones precursoras de 0.20, 0.30 y 0.40 g/mL, con 100 y 150  $\mu$ L de antisolvente.

Las imágenes de SEM de la **Fig. 4.15** muestran que este conjunto de películas tiene una conformación de vestigios de agujas, siendo menores y de menor tamaño para las concentraciones de (0.20 y 0.30 g/mL) preparadas con 150  $\mu$ L de antisolvente (ver **Fig. 4.15 a y c**). Estas películas, depositadas sobre substratos de FTO/vidrio, mostraron una tendencia similar a las depositadas sobre TiO<sub>2</sub>/vidrio, corroborando que es necesario incrementar la cantidad de antisolvente a medida que aumenta la concentración de la solución precursora para evitar o mitigar la morfología tipo aguja.


Adicionalmente, para determinar la uniformidad de las películas se tomaron tres imágenes de SEM a lo ancho de las muestras preparadas con 150 μL de antisolvente con concentraciones de 0.10, 0.16 y 0.22 g/mL, una en el centro y otra en cada extremo, (ver **Fig. 4.16**). Con ello se determinó que la uniformidad de la muestra coincide con la uniformidad de la morfología a escala micrométrica. Para las concentraciones de 0.20 y 0.40 g/mL, las micrografías de la izquierda, centro y derecha presentan una morfología muy similar conformada por vestigios de agujas, lo que coincide con la fotografía de la muestra que se observa en la columna (a), mientras que para la muestra con solución de 0.30 g/mL, la irregularidad es evidente, observándose una mezcla vestigios de agujas y granos, los cuales podrían ser del substrato (FTO/vidrio) y/o de perovskita híbrida.



**Figura 4.16** a) Fotografías y b, c, d) imágenes de SEM tomados en distintos secciones de las películas de  $CH_3NH_3PbI_3$  sobre substratos FTO/vidrio, preparadas con soluciones de 0.20, 0.30 y 0.40 g/mL; 150 µL de antisolvente y 2 cm de distancia substrato-pipeta.



Para determinar el espesor de las películas de perovskita híbrida, primero se tomó una imagen de SEM de la sección transversal del substrato de FTO/vidrio (**Fig. 4.17**), encontrándose una espesor de ~405 nm, el cual está en el intervalo de 400 a 450 nm, reportado por la compañía Ossila<sup>®</sup> <sup>[59]</sup>.



**Figura 4.17** Imagen de SEM de la sección transversal del FTO TEC 15 S304 Ossila®.

Las secciones transversales de las películas de perovskita con variaciones de la concentración de la solución precursora y la cantidad de antisolvente (de las mismas muestras de la **Fig. 4.15**), se presentan en la **Fig. 4.18**. No obstante, debido la resolución del equipo, no puede distinguirse la película de perovskita híbrida respecto del FTO, por lo cual, para obtener un valor aproximado, se midió el espesor total de las películas de perovskita en conjunto con el FTO, y a este valor se le restó el espesor del FTO arriba encontrado. Dichos espesores se encuentran en la **Tabla 4.3**.







**Figura 4.18** SEM transversal de películas de  $CH_3NH_3PbI_3$  sobre substratos FTO/vidrio a distintas concentraciones y cantidades de antisolvente.

Aunque es claro que los valores calculados en la **Tabla 4.3** son solo aproximados, sí permiten apreciar que a mayores concentraciones de la solución (de 0.3 y 0.4 g/mL) se tiene un espesor mayor de las películas de perovskita.

**Tabla 4.3** Espesores de películas de perovskita híbrida depositadassobre FTO a diferentes concentraciones y cantidad de solvente.

Muestra	100 μL	150 μL
0.20 g/mL	64 nm	70 nm
0.30 g/mL	106 nm	90 nm
0.40 g/mL	101 nm	85 nm

Así entonces, las condiciones de depósito que permiten tener películas de perovskita híbrida más uniformes, con vestigios de agujas y mayor espesor, son las preparadas con una solución de 0.3 g/mL, 2 cm de distancia substrato-pipeta y 150 µL de antisolvente.

# 4.4.2 Influencia de las características de las películas de TiO<sub>2</sub> sobre el crecimiento de las películas de perovskita híbrida

Las películas de perovskita preparadas con una concentración de la solución precursora de 0.3 g/mL (se indicará como concentrada), 2 cm de distancia substrato-pipeta y 150  $\mu$ L de antisolvente) se depositaron en películas de TiO<sub>2</sub> mesoporoso y nanoestructurado. Las muestras obtenidas se caracterizaron por SEM, AFM y XRD. Adicionalmente, se prepararon películas con una concentración de 0.16 g/mL (se indicará como diluida) sobre TiO<sub>2</sub> compacto y nanoestructurado.



#### i) Películas de perovskita preparadas con solución concentrada (0.30 g/mL)

En la **Fig. 4.19** se aprecian las imágenes de SEM de las películas de TiO<sub>2</sub> (**Fig. 4.19 a**, **c**, **e**) sobre las que se crecieron películas de perovskita híbrida (**Fig. 4.19 b**, **d**, **f**). En los tres tipos de muestras, la morfología de las películas de perovskita se ve fuertemente influenciada por la morfología de la superficie en la que se depositan. En el TiO<sub>2</sub> mesoporoso (**Fig. 4.20a**) se forma una película de perovskita granular con granos de ~200 nm(**Fig. 4.19b**); sobre el TiO<sub>2</sub> nanoestructurado de poros grandes (**Fig. 4.19 c**), la perovskita crece manteniendo la distribución de los poros, pero con la presencia de "conglomerados" en algunas zonas, además, el tamaño de poro es muy similar al del substrato, de ~60 nm (**Fig. 4.19d**). Finalmente, sobre la superficie de poros pequeños (**Fig. 4.19e**), las películas de perovskita crecen de manera similar que en el caso de la película anterior, pero con la presencia más notoria de conglomerados, en este caso el diámetro de poro fue de ~36 nm, ligeramente más grandes que los del substrato sin perovskita (~29 nm), lo cual se puede considerar dentro del error de medición (**Fig. 4.19f**). En el **Apéndice V** se muestran las distribuciones de tamaño de poro y grano de esta sección, realizados con muestras de 50.



TiO₂ mesoporoso/ FTO/vidrio

TiO<sub>2</sub> Nanoestructurado/FTO/vidrio





Perovskita/TiO2 mesoporoso/ FTO/vidrio



0.5 µm



TiO<sub>2</sub> Nanoestructurado/ vidrio Perovskita/TiO<sub>2</sub> mesoporoso/ FTO/vidrio

**Figura 4.19** SEM de las superficies de TiO<sub>2</sub> (a, c, e) sobre la que se depositaron las películas de perovskita (b, d, f) preparadas con una solución de 0.30 g/mL, 150  $\mu$ L de antisolvente y una distancia de trabajo de 2 cm.

En las imágenes de SEM de la sección transversal **(Fig. 4.20**), no es posible diferenciar las película de perovskita de la de TiO<sub>2</sub>, ni tampoco se puede restar la contribución de las capas y substrato inferiores para determinar qué tan delgadas son, debido a que el espesor de la película de TiO<sub>2</sub> no es completamente uniforme (particularmente para la película de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado). Se podrían realizar imágenes de SEM de mayor resolución o de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés) para conseguir el espesor.



CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> /TiO<sub>2</sub> mesoporoso/ FTO/Vidrio



CH3NH3PbI3/TiO2Nanoestructurado/ FTO/Vidrio



CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>Nanoestructurado/Vidrio

**Figura 4.20** SEM de la sección trasversal de películas de perovskita depositadas sobre  $TiO_2$  mesoporoso y nanoestructurado.



Las películas de perovskita híbrida se depositaron sobre superficies con rugosidades RMS similares de algunos nanómetros (ver **Sección 4.3.2**). Se caracterizaron por AFM y se obtuvieron rugosidades RMS de 3.7, 6.1 y 24.1 nm para las películas crecidas sobre superficies de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado (con poros ~ 30 nm), nanoestructurado (con poros ~ 60 nm) y mesoporoso, respectivamente, lo que representa un incremento de la rugosidad para las películas crecidas sobre las superficies mesoporosa y nanoestructurada de poros más pequeños y una disminución para las nanoestructuradas de poros más grandes.

Finalmente, los difractogramas de haz rasante de las películas de perovskita depositadas en TiO<sub>2</sub> nanoestructurado/FTO/vidrio y TiO<sub>2</sub> mesoporoso/FTO/vidrio, se presentan en la **Fig. 4.21**, junto con el difractograma del substrato de FTO/vidrio. En estos se observa la fase cristalina tetragonal de la perovskita de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, especialmente por los picos que corresponden a los planos (110) y (220) (asteriscos color amarillo), en conjunto con la fase hexagonal del PbI<sub>2</sub> (asterisco color café), cuyo pico más intenso corresponde a los planos (003) y también algunos picos del TiO<sub>2</sub> anatasa (asteriscos color rojo), con el pico más intenso de los planos (101); aparecen también picos del substrato de FTO/vidrio (difractograma color azul). No se observó alguna influencia de la variación del tipo de película de TiO<sub>2</sub> con respecto a la orientación preferencial de los cristales de perovskita híbrida, lo cual concuerda con los reportado previamente en la literatura<sup>[16]</sup>.





**Figura 4.21** Difractogramas de haz rasante de películas de perovskita depositadas sobre TiO<sub>2</sub> mesoporoso/FTO/vidrio (violeta) y TiO<sub>2</sub> nanoestructurado/FTO/vidrio (verde), y del substrato de FTO/vidrio (azul). Los asteriscos señalan los picos más intensos de los patrones de difracción de referencia: CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (amarillo)<sup>[56]</sup>, PbI<sub>2</sub> (café)<sup>[57]</sup> y TiO<sub>2</sub> anatasa (rojo)<sup>[58]</sup>.

#### ii) Películas de perovskita preparadas con solución diluida (0.16 g/mL)

En la **Fig. 4.22** se muestran las imágenes de SEM, superficial y transversal, de las películas de perovskita obtenidas con una solución precursora de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> de 0.16 g/mL, preparadas sobre películas de TiO<sub>2</sub> compactas y nanoestructuradas crecidas sobre FTO/vidrio. Para facilitar la comparación se incluyen en la misma figura las imágenes de SEM de tales películas de TiO<sub>2</sub> sin perovskita, reportadas anteriormente.

Las películas de perovskita muestran una morfología de granos compactos cuando son crecidas sobre TiO<sub>2</sub> compacto (**Fig. 4.22b**), que también presenta granos pero más



disgregados (Fig. 4.22a). El tamaño de grano promedio incrementa de ~210 nm (sin perovskita) a ~240 nm. La imagen superficial de perovskita depositada sobre TiO<sub>2</sub> nanoestructurado (Fig. 4.22e) es similar a la que no tiene perovskita (Fig. 4.22d), pero el tamaño promedio de poro cambia de ~60 nm (sin perovskita) a ~70 nm. Sin embargo, si se revisa la sección transversal (Fig. 4.22f), sobresalen las agujas hacia arriba del substrato, de lo cual podría sugerir que la perovskita crece alrededor de la pared del nanotubo con solución de 0.16 g/mL. Para precisar los sitios donde se favorece el crecimiento de tales agujas se necesitarían obtener imágenes con una mayor resolución (como TEM). Nótese que las variaciones del tamaño de poro o grano podrían considerarse dentro del error de medición (revisar histogramas en el Apéndice V, los cuales se obtuvieron considerando muestras de 50).



**Figura 4.22** Imágenes de SEM de películas de  $TiO_2/FTO/Vidrio sin perovskita (a y d); con películas de perovskita híbrida de 0.16 g/mL, superficial (b y e) y b) y transversal (c y f).$ 





## **CAPÍTULO 5**

### CONCLUSIONES

Defiende tu derecho a pensar, Porque incluso pensar de manera errónea es mejor que no pensar (Hipatia de Alejandría)

#### Películas de TiO<sub>2</sub>

Se elaboraron películas de TiO<sub>2</sub> cristalinas, en fase anatasa, con diferentes morfologías: compacta, mesoporosa y nanoestructurada. La película compacta mostró una superficie constituida de granos regularmente distribuidos de ~209 nm, en la mesoporosa, los poros fueron tan pequeños (de algunos cuantos nanómetros) que la superficie se apreció como continua, mientras que para la nanoestructurada se prepararon con dos tamaños de poro, de ~28 nm y ~62 nm. Tales películas tuvieron valores de transmitancia de ~70 a 80% y una brecha de energía en el rango de 3.1 a 3.4 eV, características necesarias para su aplicación en celdas solares.

#### Películas de perovskita híbrida

- Las películas de perovskita híbrida elaboradas a condiciones atmosféricas por la técnica de recubrimiento por giro con antisolvente sobre substratos de TiO<sub>2</sub>/vidrio presentan la fase tetragonal del CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub> y están conformadas por agujas, que a medida que aumenta la concentración (entre 0.10 y 0.22 g/mL de solvente), se distribuyen de manera más regular sobre la superficie y requieren de mayor cantidad de antisolvente para experimentar un cierto grado de disolución.
- Las condiciones de depósito que permiten tener películas de perovskita híbrida más uniformes preparadas sobre substratos de FTO/vidrio, con vestigios de agujas y un



espesor de ~90 nm, son 0.30 g/mL de concentración de la solución precursora y 150  $\mu$ L de antisolvente.

- La morfología de las películas de perovskita híbrida preparadas con una concentración de 0.30 g/mL y 150 μL de antisolvente varía según las características de la superficie de TiO<sub>2</sub> sobre la que se deposita. Cuando es mesoporosa, crecen formando granos de ~198 nm, en cambio, si es nanoestructurada, se forman pequeñas conglomeraciones alrededor de los poros.
- La superficie de dióxido de titanio mesoporoso preparada en esta investigación favorece el crecimiento granular de las películas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, necesario para la construcción de celdas solares de perovskita híbrida.

Los resultados de este trabajo demuestran la influencia de la concentración de la solución precursora, la cantidad de antisolvente y la morfología de la superficie de TiO<sub>2</sub> sobre las características morfológico-estructurales de las películas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, además, sirven como base para la optimización del crecimiento de películas de perovskita híbrida necesarias para aplicaciones en celdas solares.

#### Trabajo futuro

- i) Incremento del espesor de las películas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> a ~350 nm con soluciones precursoras más concentradas (> 0.40 g/mL).
- ii) Caracterización del crecimiento de los cristales de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> en otras superficies de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado (nanoesponjas o nanopastos).
- iii) Construcción de celdas solares de perovskitas híbridas con películas de TiO<sub>2</sub> mesoporoso y nanoestructurado.



### REFERENCIAS

- 1. Wheeler, T. & Von Braun, J. (2013). Climate change Impacts on Global Food Security. Science, 341(6145), 508-513. https/doi.org/10.1126/science.1239402
- 2. Kojima A. et al (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. Journal of the American Chemical Society 131 (17), 6050-6051. https://doi.org/10.1021/ja809598r
- 3. National Renewable Energy Laboratory (2022). Best Research-Cell Efficiency Chart. Recuperado el 18 de agosto de 2022 de: https://www.nrel.gov/index.html
- 4. Xiao, M. et al.(2014). A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells. Angew Chem Int Ed Engl. 53(37), 9898-903. https://doi.org/10.1002/anie.201405334
- Leyden, R. M. et al (2014). High performance perovskite solar cells by hybrid chemical vapor deposition<sup>+</sup>.
  J. Mater. Chem. A, 2, 18742-18745. https://doi.org/10.1039/C4TA04385E
- 6. Yang, W.S et al (2015).High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. Science, 348(6240), pp. 1234.1237. https://soi.org/10.1126/science.aaa9272
- 7. Seo, Y. et al (2017). High-performance planar perovskite solar cells: Influence of solvent upon performance. Applied Materials Today, 9, 598-604. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.11.003.
- Yu, J. C. et al (2018). Highly Efficient and Stable Inverted Perovskite Solar Cell Obtained via Treatment by Semiconducting Chemical Additive. Advanced Materials, 31 (6). https://doi.org/10.1002/adma.201805554
- 9. Kim, M. et al (2019). Methylammonium Chloride Induces Intermediate Phase Stabilization for Efficient Perovskite Solar Cells. Joule, 3(9), 2179-2192. https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.06.014.
- Yang, F. et al (2018). Dependence of Acetate-Based Antisolvents for High Humidity Fabrication of CH3NH3PbI3 Perovskite Devices in Ambient Atmosphere. ACS Applied Materials & Interfaces, 10 (19), 16482-16489. https://doi.org/10.1021/acsami.8b02554
- 11. Rocha David (2020). Tesis: Preparación y estudio de películas delgadas de perovskita híbrida (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) empleadas en celdas fotovoltaicas. UNAM, CNyN, Mexico.
- 12. Shargaieva, O. et al (2020). Hybrid perovskite crystallization from binary solvent mixtures: interplay of evaporation rate and binding strength of solvents. Materials Advances, 9, 3314-3321. https://doi.org/10.1039/D0MA00815J
- 13. Radicci, E. et al. (2019). Understanding the Solution Chemistry of Lead Halide Perovskites Precursors. ACS Appl. Energy Mater., 2(5), 3400–3409. https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00206
- Tairlo, N. & Abdi-Jalebi, M. & Gupta V. & Hu, H. & Dar, M. & Satapathi S. (2020). Recent progress in morphology optimization in perovskite solar cell. J. Mater. Chem. A, 8 (21356). https://doi.org/10.1039/d0ta00143k
- 15. Kepenekian, M. et al (2015). Rashba and Dresselhaus Effects in Hybrid Organic–Inorganic Perovskites: From Basics to Devices. ACS Nano, 9(12), 11557–11567. https://doi:10.1021/acsnano.5b04409
- 16. Oesinghaus, L. et al (2016). Toward Tailored Film Morphologies: The Origin of Crystal Orientation in Hybrid Perovskite Thin Films. Adv. Mater. Interfaces, 3 (1600403). Https://doi.org/10.1002/admi.201600403
- Villa, E. (2017). Tesis de maestría: Preparación y caracterización de películas delgadas de dióxido de titanio (TiO2) como capa conductora de electrones para celdas fotovoltaicas de perovskitas híbridas. UNAM, BC, México, pt.75.
- Indira, K. al. (2015). A Review on TiO2 Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior, and Biomedical Applications. J Bio Tribo Corros 1, 28. https://doi.org/10.1007/s40735-015-0024-x
- 19. Wang, J. et al (2016). Anodization of Highly Ordered TiO2 Nanotube Arrays Using Orthogonal Design and Its Wettability. Int. J. Electrochem. Sci., 11, 710-723.
- 20. Corchado, I. & Tortoledo, J. (2022). Capas Nanoestructuradas de TiO2 sintetizadas por anodizado y modelado de la estructura cristalina. UNAM, CNyN: México, pt. 62.
- Salazar, R. et al (2015), Use of Anodic TiO2 Nanotube Layers as Mesoporous Scaffolds for Fabricating CH3NH3PbI3 Perovskite-Based Solid-State Solar Cells. CHEMELECTROCHEM, 2: 824-828. https://doi.org/10.1002/celc.201500031



- 22. Liang X. et al (2018). Enhanced performance of perovskite solar cells based on vertical TiO2 nanotube arrays with full filling of CH3NH3PbI3, Applied Surface Science, 451, 250-257. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.245.
- 23. Wikimedia Commons (2012). Perovskite ABO3. Obtenida el 3 de abril de 2023 de: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Perovskite\_ABO3.jpg
- 24. Eames, C., Frost, J., Barnes, P. *et al (2015).* Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nat Commun* **6**, 7497. https://doi.org/10.1038/ncomms8497
- 25. Fu, Y. et al (2019). Incorporating Large A Cations into Lead Iodide Perovskite Cages: Relaxed Goldschmidt Tolerance Factor and Impact on Exciton–Phonon Interaction. ACS Cent. Sci., 5(8), 1377–1386. https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00367
- 26. Fujiwara, H., Kato, M., Tamakoshi, M., Miyadera, T. and Chikamatsu, M. (2018), Optical Characteristics and Operational Principles of Hybrid Perovskite Solar Cells. Phys. Status Solidi A, 215: 1700730. https://doi.org/10.1002/pssa.201700730
- 27. Baikie, T. et al (2013). Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH3NH3)PbI3 for solidstate sensitized solar cell applications. Journal of Materials Chemistry A, 1(18), 5628. https://doi.org/10.1039/c3ta10518k
- 28. Saviñon, J. (2019). Películas delgadas de CH3NH3PbI3, elaboradas por la técnica de centrifugado: optimización de las condiciones de depósito y estudio de la degradación. Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, BC, México, p. 70.
- 29. Gujarathi, Yogini D. & Haram, Santosh K. (2016). Near room temperature approaches for the preparation of air-stable and crystalline CH3NH3PbI3. Materials Chemistry and Physics, 173, 491–497. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.02.043
- 30. Leguy, A.M.A et al (2015). Reversible Hydration of CH3NH3PbI3 in Films, Single Crystals, and Solar Cells. Chem. Mater. 27 (9) 3397–3407. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00660
- 31. Shahbazi, M. & Wang, H. (2016). Progress in research on the stability of organometal perovskite solar cells. Solar energy, 123, 74-87. https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.11.008.
- 32. Boyd C. et al (2018). Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics. Chem. Rev. 2019, 119, 5, 3418–3451. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00336
- 33. Petrov, A. A. et al (2021) Solubility of Hybrid Halide Perovskites in DMF and DMSO. Molecules, 26 (24), 7541. https://doi.org/10.3390/molecules26247541
- 34. Wang, H., Liu, X. & Zhang, Z.M. (2013). Absorption Coefficients of Crystalline Silicon at Wavelengths from 500 nm to 1000 nm. Int J Thermophys **34**, 213–225. https://doi.org/10.1007/s10765-013-1414-2
- 35. Ananthakumar, Soosaimanickam & Saravanan, Krishna Sundaram & Moorthy, Babu Sridharan (2022). Nanotechnology: devices design and applications: Capitulo 17. CRC. Press: Estados Unidos.
- 36. Chen, A. Z. et al (2017). Crystallographic orientation propagation in metal halide perovskite thin films. J. Mater. Chem. A, 5, 7796-7800. https://doi.org/10.1039/C7TA02203D
- 37. Moia, D. & Maier, J.(2021). Ion Transport, Defect Chemistry, and the Devices Physics of Hybrid Perovskite Solar Cells. ACS Energy Lett. 6 (4), 1566-1576. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00227
- 38. Das, Suhit Ranjan & Chopra, Kasturi Lal (1983). Thin film solar cells. Plenum Press New York and London, Estados Unidos, pt. 607.
- Zekry, A. & Yahyaoui, I. & Tadeo, F. (2019). "Generic Analytical Models for Organic and Perovskite Solar Cells," 2019 10th International Renewable Energy Congress (IREC), Sousse, Tunisia, pp. 1-6. https://doi.org/10.1109/IREC.2019.8754574.
- 40. Mali<sup>a</sup>, S. & Hong, C. (2006). p-i-n/n-i-p type planar hybrid structure of highly efficient perovskite solar cells towards improved air stability: synthetic strategies and the role of p-type hole transport layer (HTL) and n-type electron transport layer (ETL) metal oxides. Nanoscale, 8, 10528-10540. https://doi.org/10.1039/C6NR02276F
- 41. Chakraborty, R. et al. (2023). Rational Design of Non-Centrosymmetric Hybrid Halide Perovskites. Am. Chem. Soc., 145, 2, 1378–1388. https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1021/jacs.2c12034
- 42. Mckelvey, J.P.(1994). Física del estado sólido. Limusa, México, pt 539.



- 43. Julián, C. (s.f.). Teoría de la unión p-n. Obtenido del sitio web intelecto el 3 de abril de 2023 de: https://ingtelecto.com/teoria-de-la-union-pn/
- 44. García, Javier. (2019). Tesis: Simulación y caracterización del daño por radiación en celdas solares. Universidad Nacional de General san Martín, Argentina, pp. 191.
- 45. Luna, M. (2018). Nanotubos de TiO2 por oxidación anódica: síntesis y caracterización. Universidad Veracruzana, Veracruz, México, pt.76.
- Fuchs F. J. (2015). 19 Ultrasonic cleaning and washing of surfaces, Editor(s): Juan A. Gallego-Juárez, Karl F. Graff, Power Ultrasonics. Woodhead Publishing, 577-609. https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-028-6.00019-3.
- 47. Thin film consulting<sup>®</sup> (2015). Physical Vapor Deposition. Obtenida el 3 de abril del 2023 de: https://www.thfc.de/fundamentals-of-sputtering
- Depla, D. & Mahieu, S. & Greene, J.E. (2010). Chapter 5 Sputter Deposition Processes, Editor(s): Peter M. Martin, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition). William Andrew Publishing, 253-296. https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00005-3.
- 49. OSSCILA: Griffin, Jon & Hassan, Hadi & Spooner Emma (s. f.). Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques Recuperado el 27 de julio de 2022 de: https://www.ossila.com/pages/spin-coating
- 50. Clavijo, J. (2023). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). Revista Elementos, 3 (3). https://doi.org/10.15765/e.v3i3.420
- 51. Harrington, G.F. & Santiso, J. (2021). Back-to-Basics tutorial: X-ray diffraction of thin films. J Electroceram 47, 141–163. https://doi.org/10.1007/s10832-021-00263-6
- 52. Kamalakar, M. V. (200). Tesis: Synthesis, characterization, and investigation of electrical transport in metal nanowires and nanotubes. Jadavpur University, Kolkata, India, pp. 182.
- 53. García, A. (2018). Implementación de metodología para estimación del módulo de elasticidad de asfalto mediante microscopía de fuerza atómica. (Tesis de Maestría). Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica.
- 54. Laster Theory (2022). Espectrofotómetro. Obtenido el 10 de abril de 2023 de: https://theory.labster.com/spectrophotometer-es
- 55. CAMEO Chemicals (s. f.). Search. Consultado el 10 de abril de 2023 en: https://cameochemicals.noaa.gov/search/simple
- 56. Stoumpos, C. et al (2013). Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. Inorg. Chem. 52, 9019-9038. https://doi.org/10.1021/ic401215x
- 57. International Centre for Diffraction Data, (1997). Patrón de difracción de referencia del yoduro de plomo (II) [Código 01-073-1752]. Calculated from ICSD using POWD-12++,
- 58. International Centre for Diffraction Data, (1969). Patrón de difracción de referencia del dióxido de titanio anatasa [Código: 00-021-1272]. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82.
- 59. Ossila (s. f.) FTO Glass Substrates (Unpatterned). Obtenido el 14 de mayo de 2023 de: https://www.ossila.com/en-eu/products/fto-glass-unpatterned
- 60. Appropedia, the sustainability wiki (2010). Gráfica de Tauc Determinación de la brecha de banda óptica.
  Obtenido el 2 de abril de 2023 de: https://www.appropedia.org/Tauc\_Plot\_\_\_\_\_
  \_\_\_\_\_\_Determining\_Optical\_Band\_Gap/es
- 61. Armstrong, engineering <sup>®</sup>(2022). Magnetron Sputtering: Overview. Obtenido el 3 de abril de 2023 de: https://angstromengineering.com/tech/magnetronsputtering/#:~:text=Sputtering%20is%20a%20plasma%20based,incorporate%20into%20the%20growing %20film.
- 62. García, A. & Kikut, C.,K. (2020). Microscopía de fuerza atómica como herramienta en la investigación de asfaltos. Infraestructura Vial, 22(40), 20-27. https://dx.doi.org/10.15517/iv.v22i40.42057
- 63. Guizzetti, G. & Patrini, M. (2022). Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Optical properties of materials. Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90800-9.00034-2
- 64. Jeong, M. et al (2020). Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-V voltage loss. Science 369 (6511), 1615-1620. https://doi.org/10.1126/science.abb7167
- 65. Nasrazadani, S. & Shokrollah, H. (2016). Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry, Chapter 2 Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace,



chemical, and oil and gas industries. Butterworth-Heinemann, 39-54. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100117-2.00010-8.

- 66. Nie, X. & Zhuo, S. & Maeng, G. & Sohlberg, K. (2009). Doping of TiO2 Polymorphs for Altered Optical and Photocatalytic Properties. Hindawi, International Journal of Photoernergy, 294042. https://doi.org/10.1155/2009/294042
- 67. Villa, E. (2017). Tesis de maestría: Preparación y caracterización de películas delgadas de dióxido de titanio (TiO2) como capa conductora de electrones para celdas fotovoltaicas de perovskitas híbridas. UNAM, BC, México, pt.75.
- 68. Wolfgong, W., Chapter 14 Chemical analysis techniques for failure analysis: Part 1, common instrumental methods. Abdel Salam Hamdy Makhlouf, Mahmood Aliofkhazraei.
- 69. Yang, Z. & Song, J. & Zeng, H., & Wang, M. (2019). Organic composition tailored perovskite solar cells and light-emitting diodes: Perspectives and advances. Materials Today Energy, 14 (100338) 2468-6069. https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.06.013.
- Zhao, J. & Liu, X. (2022). Electron microscopic methods (TEM, SEM, and energy dispersal spectroscopy). Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822974-3.00013-6
- 71. Shinen, M. H. & AlSaati, S. A. A & Razooqi, F. (2018). Preparation of high transmittance TiO2 thin films by sol-gel technique as antireflection coating. Phys. Conf. Ser, 1032. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1032/1/012018
- 72. Bai, Y. et al (2014). Titanium Dioxide Nanomaterials for Photovoltaic Applications. Chemical Reviews, 114(19), 10095–10130. https://doi:10.1021/cr400606n
- 73. Schurter, O. et al. (2020). Looking Beyond the Surface: The Band Gap of Bulk Methylammonium Lead Iodide. Nano Lett. 20 (5), 3090-3097. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b05068



### APÉNDICES

#### I. Riesgos y medidas de seguridad de las sustancias utilizadas

La norma **NFPA 704** explica el rombo de seguridad, establecido por la Asociación Nacional de Protección contra el fuego (Nombre oficial: National Fire Protection Association de Estados Unidos). En la siguiente tabla se muestra el significado de cada color.



Número	Inflamabilidad	Riesgo a la salud	Reactividad
0	No se inflama	Sin riesgo a la salud	Estable
1	Se inflama a temperaturas mayores que 93 °C	Ligeramente peligroso	Inestable si se calienta
2	Se inflama a temperaturas mayores que 37 °C y menores que 93 °C	Peligroso	Puede explotar en caso de cambio químico violento
3	Se inflama a temperaturas menores que 37 °C	Muy peligroso	Puede explotar si se calienta o agita violentamente (choque)
4	Se inflama a temperaturas menores que 23 °C	Puede causar la muerte	Puede explotar súbitamente



- Usar los materiales dentro de una campana de extracción y lejos de una fuente de ignición.
- Utilizar mascarilla, se recomienda el modelo 8577 3M<sup>®</sup>, el cual está diseñado específicamente para evitar la inhalación de vapores orgánicos.

**Nota:** el Isopropóxido de titanio (IV) también es un líquido inflamable, pero su rombo de seguridad no está disponible. Esta sustancia podría manipularse de acuerdo con las medidas de seguridad de la tabla anterior.









II. Arreglo del cañón en la cámara de erosión iónica



Fig. Il Dibujo del arreglo del cañón de la cámara de erosión iónica Intercovamex<sup>®</sup> con respecto al portamuestras, elaborado por Dulio Valdespino.



III. Gráficas de Tauc









### IV. Distribuciones de tamaño de poro y grano (sección 4.3.2)



Diámetro promedio de granos: 111 ± 9 nm







#### Distribuciones de tamaño de poro y grano (sección 4.4.2) V.



Diámetro promedio de grano: 198 ± 29 nm



70

75

 $CH_{3}NH_{3}PbI_{3}/TiO_{2} Nanoestructurado/FTO/vidrio$ 

Diámetro promedio de poro: 58 ± 6 nm



CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>Nanoestructurado/vidrio Diámetro promedio de poro: 36 ± 5 nm

16 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>Compacto/FTO/Vidrio 14 12 Cantidad de granos 10 8 6 4 2 0 - P 180 200 220 240 260 280 300 Diámetro (nm)

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Compacto/vidrio

Diámetro promedio de grano: 241 ± 28 nm







