



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

LICENCIATURA EN CIENCIA DE MATERIALES SUSTENTABLES

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES
UNIDAD MORELIA

Síntesis y caracterización de compuestos híbridos tipo
perovskita para celdas fotovoltaicas

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES

PRESENTA:

ARANZA VALDESPINO WEBER

TUTORES:

DRA. BERTHA OLIVA AGUILAR REYES

Morelia, Michoacán, 2023

ESCUELA
NACIONAL
DE ESTUDIOS
SUPERIORES

UNIDAD MORELIA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos institucionales

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México UNAM, a la Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad Morelia y a la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables por la oportunidad de formar parte de esta institución y el enorme conocimiento proporcionado durante la licenciatura.

Agradezco a la Dra. Bertha Oliva Aguilar Reyes por dirigir el presente trabajo de tesis, así como su gran apoyo, comprensión y empatía en toda las circunstancias que se presentaron.

Agradezco al Dr. Orlando Hernández Cristobal, del Laboratorio de Microscopía de la ENES Unidad Morelia, UNAM, por facilitar el uso del equipo de caracterización SEM y apoyarnos con su conocimiento acerca del equipo.

Agradezco grandemenete al Lic. Agustín Martínez Morales y al Departamento de Servicios Escolares por la paciencia y atención durante el proceso de titulación.

Agradezco a todos los miembros por formar parte del jurado y realizar los comentarios correspondientes para mejorar el escrito de tesis:

- Presidente: Dr. Oracio Navarro Chávez
- Vocal: Dr. Orlando Hernández Cristóbal
- Secretaria: Dra. Bertha Oliva Aguilar Reyes
- Suplente 1: Dr. Neftalí Razo Pérez
- Suplente 2: Dr. José Núñez González

Dedicatoria ...

Para la especie humana... Si te dijera que la tierra eres tú?

Agradecimientos personales

Gracias al equilibrio energético que me permite existir en esta dimensión.

Abstract

The study of perovskites has been increasing in the last 11 years since it represents an alternative for the production of solar cells because it has managed to reach an efficiency of 25 % in a very short period compared to other materials. However, this structure is compromised since the perovskite degrades under ambient conditions, which causes a decrease in its efficiency. With the purpose of obtaining a stable compound in the presence of humidity for the perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (base compound), said compound was reproduced until uniform films were obtained along the entire deposition surface, in addition lead and iodine were doped by the compound SnCl_2 with the one-step method for the same purpose.

Thin films were obtained from the hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_{3-2x}\text{Cl}_{2x}$ with $x=0.1$ and $x=0.25$ of approximately 300 nm from a 1 millimolar solution by the spin coating method, these were sintered on a previously chemically attacked glass substrate at 70 °C for 2 minutes under environmental conditions. The crystalline structure was determined by X-Ray Diffraction and later the morphology was studied by Scanning Electron Microscopy which presents homogeneously interconnected needles along the surface.

Finally, the value of the forbidden band width was calculated by UV-Vis spectroscopy, varying in a range of 1.51-1.57 eV. On the other hand, the sample with $x=0.25$ of SnCl_2 has shown greater stability under ambient conditions than the base compound since it was monitored until day 830 and the intensity of the PbI_2 precursor in its respective diffractogram it is clearly lower than in the monitoring of day 14 of the base compound, which indicates that doping has succeeded in retarding the separation of the base perovskite into its precursors. The previous result is a great advance for photovoltaic technology since the sintered compound can give rise to more stable perovskite cells than those reported up to now.

Resumen

El estudio de las perovskitas ha ido incrementando en los últimos 11 años ya que representa una alternativa para la elaboración de celdas solares debido a que ha logrado alcanzar una eficiencia del 25 % en un periodo muy corto en comparación con otros materiales, sin embargo, esta estructura se ve comprometida ya que la perovskita se degrada en condiciones ambientales, lo que causa una disminución en dicha eficiencia. Con el propósito de obtener un compuesto estable en presencia de humedad para la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (compuesto base), se reprodujo dicho compuesto, hasta obtener películas uniformes a lo largo de toda la superficie de depositación, además se doparon el plomo y el yodo mediante el compuesto SnCl_2 con el método de un paso, por el mismo propósito.

Se obtuvieron películas delgadas de la perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_{3-2x}\text{Cl}_{2x}$ con $x=0.1$ y $x=0.25$ de aproximadamente 300 nm a partir de una solución 1 M por el método de spin coating, estas se sinterizaron sobre un sustrato de vidrio atacado químicamente a 70 °C por 2 minutos en condiciones ambientales. Se determinó la estructura cristalina por medio de difracción de rayos X y posteriormente se estudió la morfología mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) la cual presenta agujas interconectadas homogéneamente a lo largo de la superficie.

Finalmente, se calculó el valor del ancho de banda prohibida por medio de espectroscopía UV-Vis variando en el rango 1.51-1.57 eV. Por otro lado, la muestra con $x=0.25$ de SnCl_2 ha mostrado mayor estabilidad en condiciones ambientales que el compuesto base, puesto que se monitoreó hasta el día 830 y la intensidad del precursor PbI_2 en su respectivo difractograma es claramente menor que en el monitoreo del día 14 del compuesto base, lo que nos indica que el dopaje ha logrado retardar la separación de la perovskita base en sus precursores. El resultado anterior es un gran avance para la tecnología fotovoltaica puesto que el compuesto sinterizado puede dar origen a celdas de perovskita más estables que las reportadas hasta el momento.

Índice general

1	Introducción, fundamento teórico y antecedentes	1
§1.1	Introducción a las celdas solares	1
§1.1.1	Funcionamiento de las celdas solares	1
§1.1.2	Celdas solares de 1a, 2a y 3a generación	2
§1.1.3	Celdas solares de perovskita	5
§1.1.4	Perovskitas híbridas orgánico-inorgánico	6
§1.1.5	Estructura de la perovskita	7
§1.1.6	Propiedades de la perovskita	8
§1.2	Técnicas de caracterización	9
§1.2.1	Difracción de rayos X	9
§1.2.2	Microscopía electrónica de barrido	10
	- Electrones secundarios	11
	- Electrones retrodispersados	12
	- Espectroscopía de Rayos X por dispersión de energía	12
§1.2.3	Espectroscopía ultravioleta-visible	13
	- Ley de Beer-Lambert	15
	- Cálculo del ancho de banda E_g por el modelo de Tauc	16
2	Marco de la investigación	18
§2.1	Planteamiento del problema	18
§2.2	Hipótesis de la investigación	18
§2.3	Objetivos generales y particulares	19
§2.3.1	Objetivo general	19
§2.3.2	Objetivos particulares	19

3 Metodología experimental	20
§3.1 Obtención del sustrato	20
§3.2 Método de un paso para la fabricación de películas delgadas	21
§3.2.1 Preparación de las soluciones 1M	21
§3.2.2 Depositación por spin-coating para la elaboración de películas delgadas	22
§3.3 Tratamiento térmico para la síntesis de la perovskita	24
§3.4 Técnicas de caracterización	26
§3.4.1 Difracción de Rayos X	26
§3.4.2 Microscopía electrónica de barrido	27
§3.4.3 Espectroscopía ultravioleta-visible	28
4 Resultados y discusión	29
§4.1 Caracterización estructural	29
§4.1.1 Difracción de rayos X	29
§4.2 Caracterización morfológica	40
§4.2.1 Microscopía electrónica de barrido y EDS	40
- Efecto de la temperatura y tiempo de calentamiento en la solución	45
- Espesor de las películas de perovskita	46
§4.3 Caracterización óptica	48
§4.3.1 Espectroscopía UV-Vis	48
- Transmitancia y Absorbancia	48
- Obtención de la energía de banda prohibida	54
Conclusiones	61
Perspectivas a futuro	63

Índice de figuras

1.1	Funcionamiento de una celda solar. Tomada del artículo González, C., Ponce, C., et al. (2013). Selección de un sistema solar fotovoltaico para un vehículo eléctrico. CULCyT. 10.	2
1.2	Estructura general de celdas solares de perovskita, movimiento de cargas y estructura cristalográfica de perovskita ABX ₃ . Tomada del artículo Díaz, C., Martínez, A. et al. (2019). Estado actual de los sistemas fotovoltaicos basados en perovskitas. CienciAcierta. 61.	6
1.3	Estructura cristalina de la perovskita. Tomada del artículo Torres-Martínez, D. Y., Millán, M., Aguilar, B., Navarro, O. (2020). Synthesis and characterization of CH ₃ NH ₃ PbI ₃ perovskite thin films obtained in one step. Physica B: Condensed Matter, 412081.	8
1.4	Geometría de la ley de Bragg para la difracción de Rayos X desde un conjunto de planos cristalinos, (hkl), con espaciado interplanar d(hkl). Tomada del libro Tilley, R. (2006). Crystals and cystal structures. Inglaterra: John Wiley Sons.	10
1.5	Elementos que componen el microscopio electrónico de barrido. Tomada de la tesis Reza, E. (2013). Caracterización esctructural y cristalográfica del carbonato de litio (Li ₂ CO ₃) por microscopía electrónica y difracción de Rayos X.	11
1.6	Esquema del volumen de interacción y las señales producidas. Tomada de la tesis Reza, E. (2013). Caracterización esctructural y cristalográfica del carbonato de litio (Li ₂ CO ₃) por microscopía electrónica y difracción de Rayos X.	13

1.7	Pasos para las mediciones de absorción dentro del espectrofotómetro. Tomado de la tesis Moreno, J., (2018). Energía y determinación de la energía de brecha prohibida de compuestos presentes en mezclas de polvos: sistemas bifásicos. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Puebla.	14
3.1	Soluciones para síntesis de perovskita con $x=0$, $x=0.1$ y $x=0.25$	22
3.2	Aspecto de la solución precursora	23
3.3	Depositación de la solución en el sustrato	23
3.4	Depositación por spin coating	24
3.5	Tratamiento térmico para la síntesis de la perovskita	25
3.6	Aspecto de las películas delgadas de perovskita en el día 0 de síntesis . . .	26
3.7	Difractómetro Bruker D2 PHASER	27
3.8	Microscopio electrónico de barrido JEOL	27
3.9	Espectrofotómetro UV-Vis VELAB	28
4.1	Difractograma de Rayos X de la película delgada de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en el día 0 de síntesis y los índices de Miller característicos de la estructura cristalina tetragonal.	30
4.2	Comparación de difractogramas de Rayos X de la película delgada de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ desde el día 0 de síntesis hasta el día 56	33
4.3	Difractograma del PbI_2	34
4.4	Difractograma de Rayos X de la película delgada de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{I}_{2,8}\text{Cl}_{0,2}$ en el día 0 de síntesis y los índices de Miller característicos de la estructura cristalina tetragonal	35
4.5	Comparación de difractogramas de Rayos X de la película delgada de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{I}_{2,8}\text{Cl}_{0,2}$ desde el día 0 de síntesis hasta el día 42	37
4.6	Comparación de difractogramas de Rayos X de la película delgada de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{I}_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$ desde el día 2 de síntesis hasta el día 830	39

4.7	Micrografía de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ magnificada a x1000	40
4.8	Micrografía de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ magnificada a x2000	40
4.9	EDS de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	42
4.10	Micrografía de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{I}_{2,8}\text{Cl}_{0,2}$ magnificada a x1000	43
4.11	Micrografía de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{I}_{2,8}\text{Cl}_{0,2}$ magnificada a x2000	43
4.12	EDS de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{I}_{2,8}\text{Cl}_{0,2}$	44
4.13	Exceso de tiempo en la síntesis de las películas delgadas de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{I}_{2,8}\text{Cl}_{0,2}$ magnificada a x500	45
4.14	Exceso de tiempo en la síntesis de las películas delgadas de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{I}_{2,8}\text{Cl}_{0,2}$ magnificada a x950	45
4.15	Exceso de tiempo en la síntesis de las películas delgadas de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{I}_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$ magnificada a x500	45
4.16	Exceso de tiempo en la síntesis de las películas delgadas de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{I}_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$ magnificada a x950	45
4.17	Espesor de la película de la perovskita base	47
4.18	Espesor de la película de la perovskita dopada al 10 %	47
4.19	Comparación de los espectros de transmisión del día 0 al día 56 de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	49
4.20	Comparación de los espectros de absorción del día 0 al día 56 de la perovskita base	50
4.21	Espectro de absorción de la perovskita base, tomada del artículo Chang, S. H., Lin, K.-F. et al. (2016). Influence of organic cations on high-performance $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ based photovoltaics. Solar Energy Materials and Solar Cells, 145,375.	51
4.22	Comparación de los espectros de transmitancia de la perovskita dopada al 10 % del día 0 al día 42	52
4.23	Comparación de los espectros de absorción de la perovskita dopada al 10 % del día 0 al día 56	53
4.24	Comparación de los espectros de absorción de la perovskita dopada al 25 % del día 2 al día 830	54

4.25	Energía de banda prohibida de la perovskita base en el día 0 de síntesis . .	55
4.26	Energía de banda prohibida en el día 0 de síntesis de la perovskita dopada al 10 %	57
4.27	Energía de banda prohibida en el día 2 de síntesis de la perovskita dopada al 25 %	58
4.28	Energía de banda prohibida de la perovskita dopada al 25 % en el día 830	59

Capítulo 1

Introducción, fundamento teórico y antecedentes

1.1. Introducción a las celdas solares

1.1.1. Funcionamiento de las celdas solares

Existe una gran variedad de tipos de celdas solares que van desde las celdas de silicio policristalino o monocristalino, hasta celdas más complejas fabricadas con múltiples capas, la estructura de una celda sencilla de silicio consta de dos capas semiconductoras, la capa tipo n, que consta de silicio dopado, comúnmente con elementos del grupo V y la capa tipo p dopada con elementos del grupo III, los cuales al estar en contacto forman una unión tipo p-n y operan con una polarización inversa [1]. Estas capas son las responsables de transformar la energía solar en energía eléctrica, puesto que al incidir los fotones proveniente del sol con el semiconductor tipo n, los electrones pasan a un estado excitado a lo que se le conoce como efecto fotovoltaico, generando así una vacancia con carga positiva denominada hueco como se muestra en la Figura 1.1, creando pares electrón-hueco que a su vez generan una corriente eléctrica, los huecos en la región p y los electrones en la región n aumentarán, creando una diferencia de potencial lo que permite conducir la energía liberada a un circuito externo y posteriormente almacenarla. Por otra parte, toda la energía solar no convertida en energía eléctrica se dispersará en forma de calor, aumentando la temperatura del dispositivo

fotovoltaico.

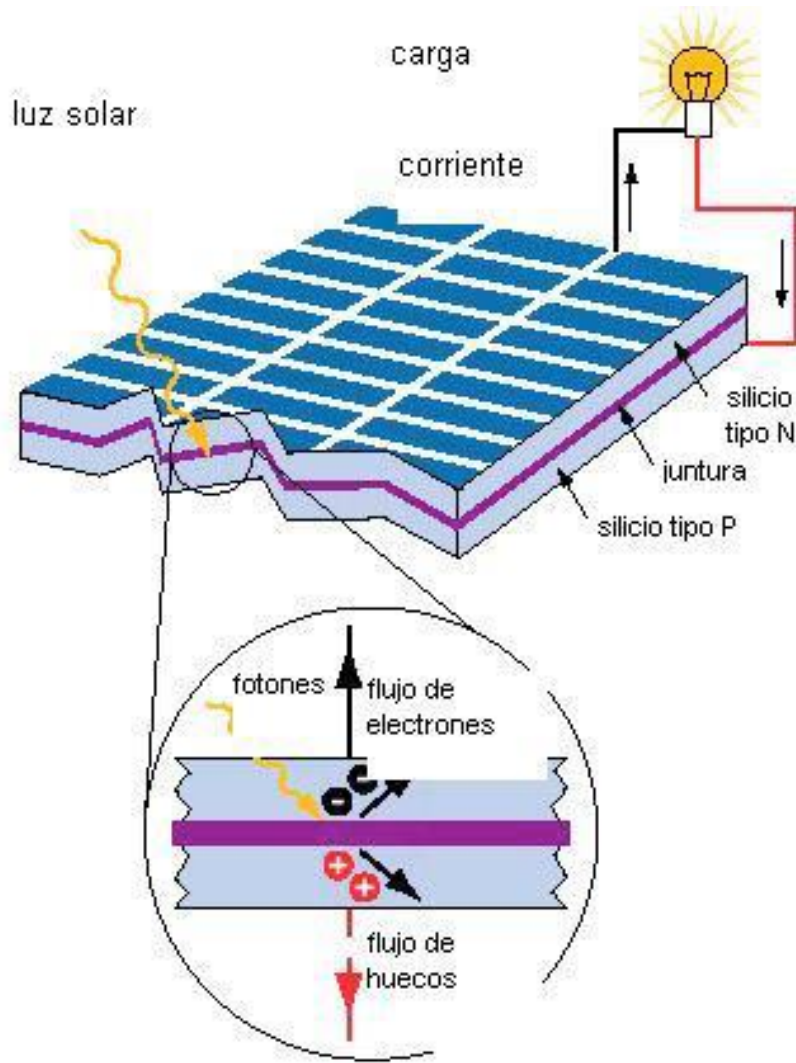


Figura 1.1: Funcionamiento de una celda solar. Tomada del artículo González, C., Ponce, C., et al. (2013). Selección de un sistema solar fotovoltaico para un vehículo eléctrico. CULCyT. 10.

1.1.2. Celdas solares de 1a, 2a y 3a generación

Primera generación

La primera generación de celdas solares se basa en silicio monocristalino, el cual se caracteriza por tener una red continua sin límites de grano o bien, el silicio policristalino que se constituye de muchos granos orientados aleatoriamente [2]. Posteriormente a las celdas de silicio, se reportaron celdas a base de sulfuro de cadmio, sin embargo, estas no

fueron comercializadas debido a la alta toxicidad del cadmio.

El silicio cristalino (c-Si por sus siglas en inglés) se dopa con distintos elementos, ya sea fósforo para obtener un semiconductor tipo n, es decir conductor de electrones o boro para obtener uno tipo p, conductor de huecos y generar una unión p-n que permita cierta movilidad de carga dentro del semiconductor. A pesar de que las primeras celdas solares se comercializaron con fines espaciales, las celdas de silicio cristalino abarcan el mercado actual ya que son sumamente estables y logran alcanzar eficiencias del 24.5% [3], sin embargo, para lograr una alta pureza en el silicio cristalino se requiere mucha energía, por ello mantienen un precio muy elevado, a pesar de que el silicio sea un elemento muy abundante.

Segunda generación

Para la segunda generación se desarrollaron nuevos materiales que buscaban reducir los costos de producción de las celdas solares, además de comenzar a utilizarlos con fines terrestres puesto que en 1970 el precio del petróleo aumentó significativamente, incrementando el interés en el uso de energía fotovoltaica [2]. Dicho objetivo se pretendió lograr haciendo un cambio en el grosor del semiconductor activo, los recubrimientos de dicha capa se comenzaron a hacer en forma de películas delgadas. Estas películas permiten obtener distintas propiedades que se diferencian de los materiales en bulto.

Una ventaja de la tecnología de película delgada es que los materiales pueden ser depositados en sustratos de vidrio, acero inoxidable o láminas de polímero, haciendo posible el uso de sustratos flexibles. En las celdas solares de películas delgadas, la capa de semiconductor activo se encuentra en medio de una capa de óxido conductor transparente y un electrodo. Otra característica importante de las celdas de película delgada es que tienen un coeficiente de absorción mucho mayor comparado con las celdas de primera generación, lo que permite manejar espesores a escala nanométrica. El silicio amorfo (a-Si por sus siglas en inglés) es el material pionero en esta tecnología, el cual se muestra como una red aleatoria continua. El a-Si tiene una alta densidad de defectos en el material, lo que causa una rápida recombinación de portadores excitados; para evitar dicho fenómeno y poder utilizar el a-Si en dispositivos fotovoltaicos, algunos electrones de valencia de la red de silicio son pasivados con hidrógeno disminuyendo la densidad de defectos dentro del material [2].

Otros materiales que han sido utilizados para fabricar películas delgadas son las calco-pirritas de diselenuro de indio de cobre, diselenuro de cobre y galio y la mezcla de diselenuro de cobre, indio y galio y el telururo de cadmio. Por otro lado, también se han investigado celdas a base de materiales orgánicos como polímeros orgánicos conductores o moléculas orgánicas que se basan en carbono y celdas solares con colorante fotosensible (Dye-sensitised por su traducción en inglés) [2].

Tercera generación

La tercera generación hace referencia a los tipos de tecnología fotovoltaica que buscan superar el límite de Shockley-Queisser (SQ), con tal objetivo, se han propuesto diferentes estructuras y materiales que dan origen a las celdas solares de unión múltiple y los dispositivos fotovoltaicos de concentración, aunque existen otro tipo de conceptos como la conversión espectral hacia arriba y hacia abajo, la multiplicación de portadores, celdas solares de banda prohibida intermedia y de portadores calientes, no se han obtenido grandes eficiencias en comparación con los dispositivos de unión múltiple y los de concentración [2].

En las celdas de uniones múltiples, se combinan varios semiconductores con diferentes intervalos de energía de banda prohibida para maximizar la cantidad de luz solar que se puede convertir en energía eléctrica. Esto se logra apilando dos o más capas semiconductoras con un acomodo específico, puesto que una sola capa semiconductoras no puede absorber todos los fotones con diferentes longitudes de onda provenientes del sol, la celda superior debe tener la energía de banda prohibida más alta para absorber y convertir la luz incidente de onda corta que es la más energética, la luz con longitudes de onda más largas y menos energéticas que la energía de banda prohibida atravesarán la capa superior y serán absorbidas en las capas inferiores con energía de banda prohibida menor, y así sucesivamente disminuyendo el intervalo de banda para absorber la mayor cantidad de fotones [2].

Por otro lado, la idea general de los dispositivos fotovoltaicos de concentración, es usar la óptica, centrando la energía solar en una pequeña celda solar receptora por medio de lentes o espejos en la superficie de la celda [4]. Sin embargo uno de los retos que enfrentan dichos dispositivos es el seguimiento de la luz solar a lo largo del día y su mantenimiento.

1.1.3. Celdas solares de perovskita

La arquitectura básica de las celdas solares de perovskita (PSCs), consiste en un sustrato conductor ópticamente transparente, sobre el cual suele depositarse una capa semiconductor del tipo n. Sobre este semiconductor es depositada una capa de perovskita, en la cual tiene lugar el efecto fotovoltaico; unida a dicha capa se encuentra una película transportadora de huecos y por último se coloca como electrodo, una película conductora, ya sea un metal o algún otro material conductor que pueda transportar a los electrones hasta el circuito externo [5]. En la Figura 1.2 se puede observar como están compuestas las celdas solares de perovskita generalmente y como se comporta el movimiento de los electrones y los huecos.

Las propiedades fotovoltaicas de las celdas solares de perovskita dependen en gran medida del proceso de fabricación, las capas de transporte de huecos, las capas de transporte de electrones, las capas nanoporosas, las microestructuras interfaciales y las estructuras cristalinas de los compuestos de perovskita [6]. En particular, las estructuras cristalinas de los compuestos de tipo perovskita, afectan fuertemente las estructuras electrónicas tales como la banda de energía prohibida y el transporte de portadores.

Las celdas solares con una estructura de perovskita tienen altas eficiencias de conversión como las celdas solares orgánicas y se caracterizan también por tener grandes longitudes de difusión de portadores de carga [7]. Este tipo de estructuras comenzaron obteniendo un 3.8 % de eficiencia y ha logrado alcanzar hasta un 25 % para diversas estructuras y procesos de síntesis. Dichas celdas conducen tanto electrones como huecos y son de energía de banda prohibida directa variando en un rango de 1.2-2.3 eV, dependiendo de su composición.

La mayoría de las investigaciones en torno a estos dispositivos emplean perovskitas híbridas, es decir, compuestos organometálicos de haluro de plomo. No obstante, se ha incrementado en los últimos años el número de trabajos reportados en los que se emplean perovskitas inorgánicas, en las cuales los portadores de electrones predominantes son óxidos metálicos, mientras que los electrodos, son metales como el oro y la plata, aunque también se emplea carbono [5].

Los vidrios conductores utilizados típicamente son óxido de estaño dopado con flúor

(FTO) u óxido de indio y estaño (ITO). Si bien los compuestos orgánicos empleados en las celdas de perovskita son los que han presentado un mejor rendimiento, estos tienen como principal desventaja la inestabilidad termodinámica de su sistema, al ser altamente reactivos a la humedad [5].

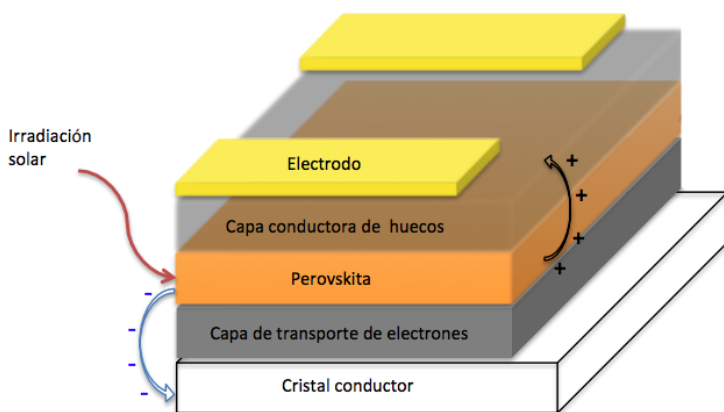


Figura 1.2: Estructura general de celdas solares de perovskita, movimiento de cargas y estructura cristalográfica de perovskita ABX_3 . Tomada del artículo Díaz, C., Martínez, A. et al. (2019). Estado actual de los sistemas fotovoltaicos basados en perovskitas. *CienciaAcierta*. 61.

1.1.4. Perovskitas híbridas orgánico-inorgánico

En los compuestos de perovskita híbrida, A es típicamente un catión orgánico; lo más común para la síntesis de la perovskita es el metilamonio (MA), también se han hecho pruebas a partir de etilamonio (EA) y formamidinio (FA). Para el catión B usualmente se utiliza Pb, aunque continuamente se buscan sustitutos parciales o totales de dicho elemento y en cuanto a X se utilizan halógenos tales como I, Cl y/o Br.

La estructura de Triyoduro de Plomo de Metilamonio ($MAPbI_3$) se basa en una configuración octaédrica de PbI_6 , donde los átomos de Pb permanecen en la posición central y los átomos I ocupan los vértices del octaedro, mientras que los iones de metilamonio se encuentran en los espacios libres entre octaedros sucesivos. La polaridad del metilamonio y su interacción con la red inorgánica dan lugar a que el $MAPbI_3$ posea propiedades electrónicas y ópticas únicas, siendo ampliamente estudiada debido a su alto potencial como

semiconductor [12]. Este tipo de material ha sido de gran interés por su alta absorción óptica en un amplio espectro solar, la alta movilidad del portador y su larga vida útil. Además, los métodos de producción disminuyen drásticamente su costo en comparación con otro tipo de materiales para aplicaciones fotovoltaicas ya que se sinterizan a temperatura ambiente [13].

1.1.5. Estructura de la perovskita

La estructura de perovskita se describió por primera vez en 1839 por Gustav Rose, esta se observó en el titanato de calcio (CaTiO_3), el cual es un mineral que se puede encontrar en la naturaleza, por ello a los materiales con la misma estructura cristalina que el CaTiO_3 se le denomina perovskita. En la corteza terrestre, se pueden encontrar otros materiales con la misma estructura como el silicato de magnesio (MgSiO_3), el cual puede ser representado por la fórmula ABO_3 donde se utilizan comunmente elementos del grupo IV, algunos metales de transición y oxígeno.

Dicha estructura también puede representarse, por la fórmula ABX_3 donde A corresponde a un catión voluminoso ubicado en el centro del cristal, B corresponde a un catión más pequeño ubicado en las esquinas, mientras que X corresponde a un anión, el cual generalmente es un haluro y se ubica en el centro de las aristas de la celda como se puede observar en la Figura 1.3 [10].

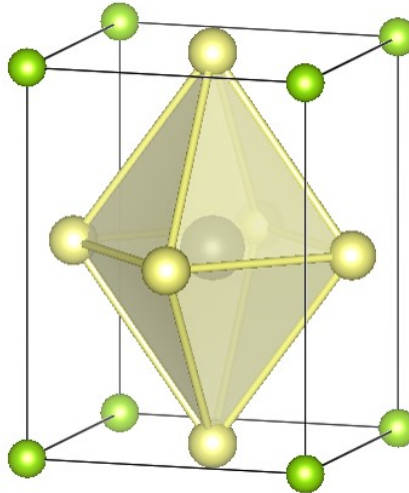


Figura 1.3: Estructura cristalina de la perovskita. Tomada del artículo Torres-Martínez, D. Y., Millán, M., Aguilar, B., Navarro, O. (2020). Synthesis and characterization of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films obtained in one step. *Physica B: Condensed Matter*, 412081.

La simetría de la estructura de la perovskita no es única, esta varía dependiendo de ciertos factores como el radio iónico de los átomos que conforman la estructura, lo cual puede originar una cristalización con simetrías cúbica, tetragonal u ortorrómbica [7].

1.1.6. Propiedades de la perovskita

Las perovskitas no han sido únicamente investigadas con fines fotovoltaicos, puesto que tiene diversas utilidades como componentes dieléctricos, piezoeléctricos, sensores, electrodos y electrolitos, debido a que su estructura electrónica puede variar permitiendo obtener aislantes, conductores o superconductores, dependiendo las condiciones de síntesis.

Algunas propiedades sumamente relevante de las perovskitas, y por lo cual se ha propagado su uso, es que las perovskitas pueden poseer una alta movilidad y una larga difusión de portadores; y una baja recombinación Auger [8]. Además de que se puede modificar la energía de banda prohibida al sustituir un elemento de la red inorgánica, lo cual lo hace extremadamente útil para aplicación de celdas solares tipo tandem [9].

La perovskita híbrida, puede conducir tanto huecos como electrones, dicha conducción dentro del material puede ser manipulada por las condiciones de crecimiento y la cantidad de los elementos presentes, esto puede ocasionar la presencia de defectos estructurales,

que son de suma importancia para el transporte de carga, otra característica destacada es la alta absorción óptica, es decir poseen un elevado coeficiente de absorción que permite absorber fácilmente los fotones y posteriormente conducirlos [9].

1.2. Técnicas de caracterización

1.2.1. Difracción de rayos X

La técnica de caracterización por difracción de Rayos-X (DRX) es comúnmente utilizada para obtener información acerca de la estructura cristalina de un compuesto determinado y los elementos que la componen. Para ello se emite una radiación electromagnética monocromática a partir de un ánodo, generalmente de cobre que genera una longitud de onda ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$).

La radiación electromagnética que incide sobre el cristal se difunden en una variedad de formas. Cuando la longitud de onda de la radiación es similar a la del espacio entre átomos en un cristal, la dispersión da lugar a un conjunto de haces bien definidos con una geometría característica, para formar un patrón de difracción único para cada compuesto diferente. Las posiciones e intensidades de los rayos difractados son una función de los arreglos de los átomos en el espacio y algunas otras propiedades atómicas, especialmente, en el caso de los Rayos X, el número atómico de los elementos presentes. Por lo tanto, si se registran las direcciones e intensidades de los haces difractados, es posible deducir la disposición de los átomos en el cristal y su naturaleza química [15].

Los haces difractados, solamente aparecen cuando las reflexiones en los planos atómicos paralelos interfieren aditivamente [16], solamente así, es posible este método, lo que estaría cumpliendo con la Ley de Bragg como se presenta en la Figura 1.4 de la cual se puede obtener la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (1.1)$$

donde n es el orden de difracción, λ la longitud de onda del haz y d es la distancia interplanar.

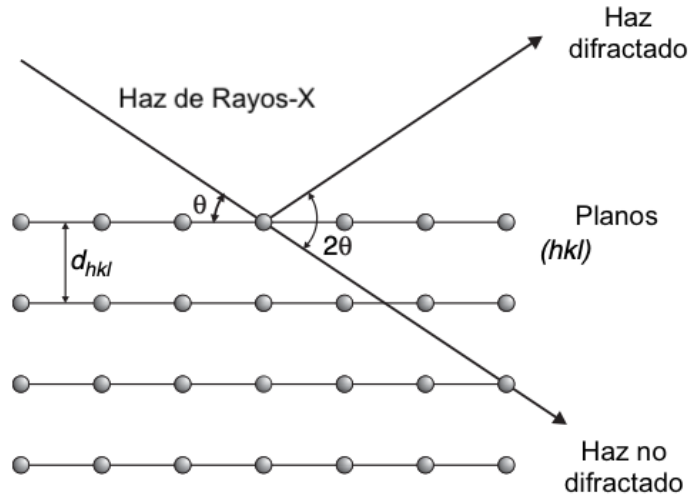


Figura 1.4: Geometría de la ley de Bragg para la difracción de Rayos X desde un conjunto de planos cristalinos, (hkl), con espaciado interplanar $d(hkl)$. Tomada del libro Tilley, R. (2006). Crystals and cystals structures. Inglaterra: John Wiley Sons.

1.2.2. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es un gran aporte para la caracterización estructural de cualquier material, es posible obtener la composición química, identificar las distintas fases cristalinas de un material, observar el tamaño de grano y analizar la presencia de defectos en la superficie, por la gran profundidad de campo que presenta dicho método.

Las imágenes de un microscopio electrónico se obtienen mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia.

Comúnmente se utiliza un filamento de tungsteno como cátodo, un mono cristal de hexaboruro de lantano o bien un cátodo de emisión de campo para mandar el haz de electrones; los electrones del haz son acelerados en un rango de 0.1 a 30 kV atravesando el ánodo, estos electrones viajan a través de un tubo con un ambiente de vacío de alrededor de 10^{-4} Pa, posteriormente los lentes magnéticos dirigen el haz hacia las bobinas de barrido que son capaces de orientar los electrones para cubrir con precisión la superficie de la muestra. Se utilizan dos pares de bobinas para barrer el haz a través de la muestra, el primer par de bobinas desvía el haz del eje óptico del microscopio y el segundo par

dobra el filamento hacia el eje en el punto pivote del escaneo. Simultáneamente, el mismo generador de escaneo crea la imagen punto por punto con un patrón similar en la pantalla de visualización al transformar la señal captada por los detectores [17].

El microscopio de barrido posee gran cantidad de componentes como se muestra en la Figura 1.5, que le permiten obtener imágenes precisas y claras.

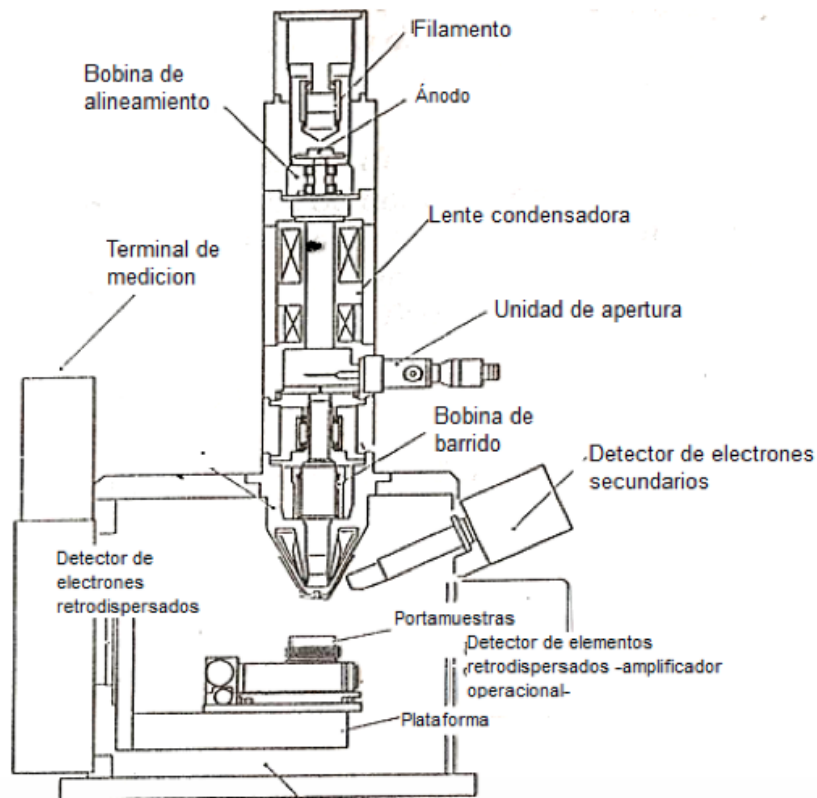


Figura 1.5: Elementos que componen el microscopio electrónico de barrido. Tomada de la tesis Reza, E. (2013). Caracterización estructural y cristalográfica del carbonato de litio (Li_2CO_3) por microscopía electrónica y difracción de Rayos X.

- Electrones secundarios

Los electrones secundarios (Secondary Electrons por su traducción en inglés) son electrones de la capa exterior débilmente unidos de los átomos de la muestra que reciben suficiente energía cinética durante la dispersión inelástica del haz de electrones para ser expulsados del átomo y ponerse en movimiento. Los electrones secundarios creados se propagarán a través del sólido, y algunos se cruzarán con la superficie y escaparán. Los electrones secundarios se definen como todos los electrones emitidos por la muestra con una

energía inferior a 50 eV. Los electrones secundarios se producen principalmente como resultado de interacciones entre los electrones del haz y electrones de la banda de conducción débilmente unidos en metales o electrones de valencia de capa externa en semiconductores y aislantes [17].

Los electrones secundarios sirven para reconocer con gran facilidad la superficie que se está analizando, es decir la topografía de la muestra, puesto que los electrones secundarios generados cuando el haz ingresa a la muestra se localizan dentro de unos pocos nanómetros de los sitios de impacto de los electrones incidentes de alta energía y pueden responder a las propiedades locales a escalas muy finas [17], es posible generar una imagen bien definida de dicha superficie.

- Electrones retrodispersados

Los electrones retrodispersados (Backscattered Electrons por su traducción en inglés) son los electrones del haz incidente que han sido dispersados en forma elástica por los átomos de la muestra, al ser atraídos especialmente por la carga positiva del núcleo, lo que provoca un cambio en su trayectoria; la energía de estos electrones se aproxima a la del haz incidente, alrededor de 10-30 keV.

Estos electrones se originan en zonas más profundas del volumen de interacción, por ello no funcionan para mostrar resolución espacial en las imágenes; pero dada la fuerte dependencia de la emisión de electrones retrodispersados con el número atómico Z , este modo de visualización permite detectar variaciones de la composición en distintos puntos de la muestra analizada. Las zonas de mayor número atómico aparecen más brillantes en la imagen [18].

- Espectroscopía de Rayos X por dispersión de energía

La espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés) se basa en la detección de fotoelectrones emitidos debido a la absorción de fotones de Rayos X de la muestra que pasan a través de un cristal, la absorción de cada fotón de rayos X individual conduce a la expulsión de un fotoelectrón que cede la mayor parte de su energía a la formación de pares electrón-hueco. A su vez, son arrastrados por la

polarización aplicada para formar un pulso de carga, que luego se convierte en un pulso de voltaje mediante un convertidor de carga a voltaje. La señal se amplifica y moldea aún más mediante un amplificador lineal y finalmente se pasa a un analizador de rayos X computarizado (CXA), donde los datos se muestran como un histograma de intensidad por voltaje [17], la radiación producida provee información para obtener un análisis cualitativo debido a la energía que emiten los fotones de ciertos elementos y cuantitativo, al determinar el número de fotones que dichos elementos emitieron [18].

Los electrones secundarios, retrodispersados y la espectroscopía de Rayos X por dispersión de energía, son las interacciones principales para la caracterización morfológica, sin embargo existen otras diferentes respuestas a la interacción del haz de electrones con la materia, que se pueden observar en la Figura 1.6.

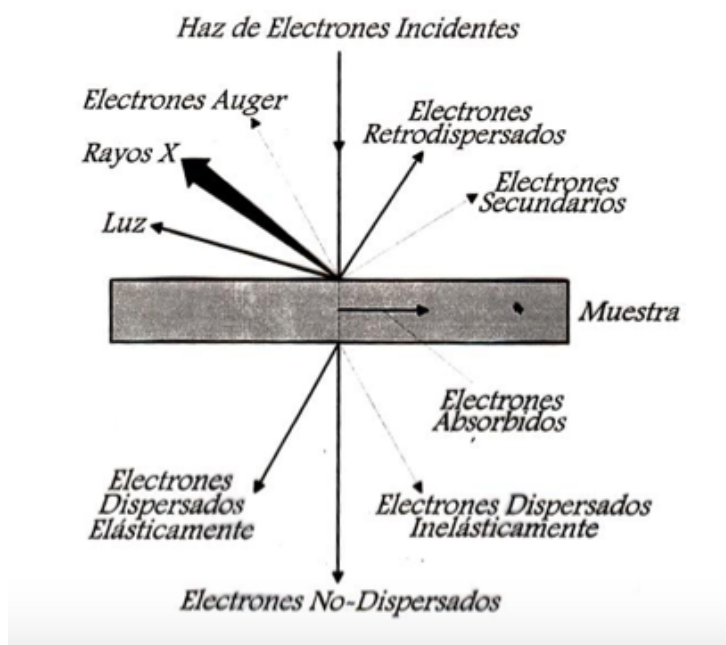


Figura 1.6: Esquema del volumen de interacción y las señales producidas. Tomada de la tesis Reza, E. (2013). Caracterización estructural y cristalográfica del carbonato de litio (Li_2CO_3) por microscopía electrónica y difracción de Rayos X.

1.2.3. Espectroscopía ultravioleta-visible

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis por sus siglas en inglés) surgió con el estudio de la interacción entre la radiación y la materia como función de la longitud de

onda (λ). Cuando la radiación interactúa con la materia, pueden ocurrir varios procesos como reflexión, dispersión, absorción, etc... generalmente en las mediciones de UV-Vis, se prefiere que solo ocurra el proceso de absorción [21]. Es importante conocer la energía con la que se emiten los fotones para entender el comportamiento de la materia en respuesta a dicha interacción, para ello la energía de un fotón se describe de la siguiente manera:

$$E = h\nu, \text{ donde } h \text{ es la constante de Planck.} \quad (1.2)$$

La espectroscopía UV-Vis implica el análisis de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible, por lo tanto, la muestra se estimula con ayuda de un espectrofotómetro UV-Vis, que emite luz ubicada en el rango visible, el ultravioleta (UV) y el infrarrojo (IR) más cercanos. Además, el equipo contiene una red de difracción que permite seleccionar la longitud de onda que incide sobre la muestra, unas rendijas como sistema de enfoque para promover que la radiación incida perpendicularmente en la muestra y un sistema electrónico que mide la intensidad de la luz, en la Figura 1.7 se pueden observar los pasos que sigue la radiación para llegar al procesador de señal. En la región del espectro electromagnético antes mencionado, las moléculas se someten a transiciones electrónicas, ya que la absorción de la luz por la materia hace que aumente la energía de las moléculas o átomos y estas transiten de su estado basal a un estado excitado.



Figura 1.7: Pasos para las mediciones de absorción dentro del espectrofotómetro. Tomado de la tesis Moreno, J., (2018). Energía y determinación de la energía de brecha prohibida de compuestos presentes en mezclas de polvos: sistemas bifásicos. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Puebla.

Para continuar con el análisis de la muestra, se calcula la cantidad de radiación que es capaz de absorber el compuesto de dicha muestra; el espectrofotómetro permite medir la cantidad de luz incidente (I_0) y la cantidad de luz transmitida (I), y por lo tanto la transmitancia (T), definida como la proporción de luz que atraviesa la superficie del objeto y está dada por la siguiente ecuación:

$$T = \frac{I}{I_0}, \text{ donde } T \text{ tiene un valor entre } 0 \text{ y } 1. \quad (1.3)$$

La transmitancia es expresada frecuentemente como porcentaje, expresándolo de la siguiente manera:

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100. \quad (1.4)$$

Puesto que la muestra, al absorber cierta cantidad de luz, disminuye la irradiancia del haz, la absorbancia (A) está definida como la capacidad de la sustancia para absorber la luz que incide sobre su superficie y está representada por la siguiente ecuación:

$$A = -\log T. \quad (1.5)$$

Cuando se grafica la absorbancia en función de la longitud de onda se obtiene un espectro en el que las bandas de absorción corresponden con las diferentes transiciones electrónicas que tienen lugar cuando incide un haz de luz sobre el material.

Por último, la Figura 1.7, muestra los pasos que se siguen con el espectrofotómetro para obtener las mediciones de absorción. La fuente de radiación de la longitud de onda seleccionada se envía desde la fuente a través de la muestra, y la radiación transmitida se mide por medio de la unidad detector-procesador de la señal y sistema de lectura.

- Ley de Beer-Lambert

La ley de Beer-Lambert establece que la absorción de la radiación electromagnética a una longitud de onda específica es directamente proporcional a la concentración de la sustancia absorbente (c) y la longitud de la trayectoria del medio absorbente (b), mediante una constante de proporcionalidad denominada constante de absortividad (ϵ) [21]; la cual

es característica de la sustancia que se va a analizar, por ello la absorbancia también se puede expresar a través de la siguiente ecuación:

$$A = \epsilon bc = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I}. \quad (1.6)$$

En los procesos de absorción óptica es importante conocer el coeficiente de absorción lineal α , ya que está relacionado con la razón entre el valor de la absorbancia y la longitud de la trayectoria del medio absorbente, así, α se expresa como la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{A}{b} = \epsilon c. \quad (1.7)$$

- Cálculo del ancho de banda E_g por el modelo de Tauc

Los átomos dentro de los cristales forman una red periódica a lo largo de todo el cristal; a su vez, los electrones de dichos átomos están distribuidos en las bandas de valencia y de conducción. La banda de valencia (E_v), es donde se encuentran los electrones del último nivel energético que forman los enlaces con otros átomos, estos electrones pueden ser estimulados por alguna fuente de energía, lo que provoca un salto a la banda de conducción (E_c), esta banda está ocupada por electrones libres, es decir, aquellos que mediante un mecanismo de excitación se han desligado de sus átomos y pueden desplazarse a través del sólido, estos electrones son los responsables de generar la corriente eléctrica bajo la acción de una fuerza electromotriz [16]. La banda de valencia y la banda de conducción están separadas por una región para la cual no existen orbitales electrónicos llamada banda prohibida (E_g), por lo tanto para que un electrón salte de la banda de valencia a la banda de conducción, es necesario aplicar un mínimo de energía igual a la energía de la banda prohibida del material, por dicho motivo, es de suma importancia conocer el valor de E_g para la aplicación de semiconductores en dispositivos fotovoltaicos [22].

El modelo de Tauc propone un método de análisis donde interviene la información del espectro de absorción óptica, que puede ser graficada respecto a la energía del fotón incidente. En dicho modelo existe una relación entre α y la diferencia entre la energía del fotón incidente, $h\nu$, y la E_g del material de estudio, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n, \quad (1.8)$$

donde C es una constante y n es la naturaleza de la transición electrónica.

Capítulo 2

Marco de la investigación

2.1. Planteamiento del problema

Las celdas de perovskita son objeto de investigación constante debido a que su reproducibilidad todavía no está completamente controlada. Muchos factores afectan el rendimiento de los dispositivos, el cual está fuertemente relacionado con la cristalización de la película de perovskita, con el método para obtener una película uniforme, homogénea y de grosor adecuado para aplicaciones fotovoltaicas.

Por otro lado, también se ha comprobado que en celdas solares de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, la irradiación de luz UV proveniente del sol, causa una caída de fotocorriente en las celdas expuesta al aire [23]. Además, la degradación de la perovskita también es debido a la alta reactividad que tiene este material a la humedad ambiental, debido a la hidrofilia y volatilidad del catión orgánico, por lo tanto es necesario encontrar una forma de mejorar el tiempo de vida de la celda, cuando se expongan a condiciones ambientales.

2.2. Hipótesis de la investigación

Para hacer reproducible la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se empleará el método de síntesis de un paso, ya que disminuirá la cantidad de elementos que pueden interferir en la elaboración de películas delgadas homogéneas; como reacciones químicas inesperadas y procesos de competencia [24].

Para mejorar la estabilidad de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, esta se dopará con un reactivo de SnCl_2 . El estaño y el cloro remplazarán parcialmente el yodo y el plomo respectivamente, debido a que el cloro impulsa la dinámica de cristalización, con un orden preferencial inducido durante el proceso de cristalización y se obtienen películas delgadas más uniformes y densas, dando mayor estabilidad química al compuesto. Además, el Cl mejora la morfología aumentando el transporte de carga debido a que posee una mayor electronegatividad. Para equilibrar el aumento del valor de la banda prohibida causado por cloro, el plomo se puede reemplazar parcialmente con estaño, lo que causa que este valor se reduzca [24].

2.3. Objetivos generales y particulares

2.3.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nuevos compuestos híbridos tipo perovskita con dopaje de cloruro de estaño SnCl_2 para dispositivos fotovoltaicos que sean reproducibles y muestren mayor estabilidad química que el compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, al ser expuestos a condiciones ambientales.

2.3.2. Objetivos particulares

1. Sintetizar, depositar en películas delgadas, caracterizar vía DRX, UV-Vis y MEB, y reproducir el compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (compuesto base, $x=0$)
2. Sintetizar, depositar en películas delgadas y caracterizar vía DRX, UV-Vis y MEB el compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{I}_{2,8}\text{Cl}_{0,2}$ ($x=0.1$)
3. Sintetizar, depositar en películas delgadas y caracterizar vía DRX, UV-Vis y MEB el compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{I}_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$ ($x=0.25$)
4. Discutir y comparar resultados

Capítulo 3

Metodología experimental

3.1. Obtención del sustrato

Para la obtención de películas delgadas es importante considerar los aspectos del sustrato en el que será depositada la perovskita con el fin de obtener películas homogéneas y con espesores específicos. Primeramente se cortaron los portaobjetos fabricados en vidrio transparente con grosor de 0.8-1.0 mm y tamaño de 26 x 76 mm a un tamaño de 26x26mm, los sustratos de vidrio ya cortado se sometieron a un tratamiento químico, debido a que los nanodefectos de fábrica del vidrio, no permiten la formación de películas homogéneas, dificultando en gran parte la caracterización de dichas películas.

El tratamiento químico consta de 2 pasos importantes; para evitar que cualquier partícula volátil o en todo caso grasa contamine las muestras, los sustratos de vidrio se lavaron perfectamente con agua y jabón y se enjuagaron con agua destilada. En primer lugar, los sustratos se sumergieron en una mezcla de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, con dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y se dejaron reposar durante 24 horas, transcurridas las 24 horas se retiraron los sustratos y se enjuagaron con agua destilada hasta no dejar ningún residuo de mezcla en ellos, se continuó con el segundo paso, que constó en sumergir los sustratos en una solución de ácido nítrico (HNO_3) diluido con agua, se colocaron en una parrilla de calentamiento a una temperatura de 90 °C aproximadamente, sin llegar al punto de ebullición y se mantuvo en constante observación durante 3 horas, con el fin de conservar dichas condiciones del principio al final del tratamiento químico. Al finalizar

las 3 horas, se retiraron los sustratos de la parrilla y se aplicó un segundo enjuague con agua destilada, estos se almacenaron en frascos de vidrio con etanol para evitar rayaduras o cualquier tipo de contaminante para su uso posterior.

3.2. Método de un paso para la fabricación de películas delgadas

3.2.1. Preparación de las soluciones 1M

Se prepararon tres soluciones en diferentes concentraciones. La perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fue obtenida a partir de una solución precursora 1:1 molar, esta se obtuvo, colocando en un vial de 5 ml con agitador magnético, dos ml de N-N dimetilformamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) como disolvente, un milimol de yoduro de metilamonio $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ al 98 % de pureza y un milimol de yoduro de plomo II (PbI_2) al 99 % de pureza, todos proporcionados por Sigma-Aldrich; y se dejó 30 min en una parrilla marca Thermo Scientific a una Temperatura de 70 °C con agitación magnética constante (Fig. 3.1). La solución obtenida era de color amarillo cartujo brillante, translúcidas y sin precipitados, como se esperaba.

Análogamente se prepararon las soluciones para las perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_{3-2x}\text{Cl}_{2x}$ donde se añade un compuesto extra de cloruro de estaño dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) marca Golden Bell al 98 % de pureza, que fue deshidratado dentro de una estufa a 80 °C durante 24 horas y fue sometido a difracción de Rayos X para comprobar que se había obtenido el reactivo deseado, el reactivo fue incorporado a la solución después de agregar el yoduro de metilamonio y antes del yoduro de plomo. Se sinterizaron dos series con distintas concentraciones; la primera con $x=0.1$ mmol y la segunda con $x=0.25$ mmol y al finalizar se colocó un color distintivo a cada concentración para su depositación posterior. Las soluciones obtenidas fueron igualmente de color amarillo cartujo brillante, translúcidas y sin precipitados como se muestra en la Figura 3.1 y 3.2.

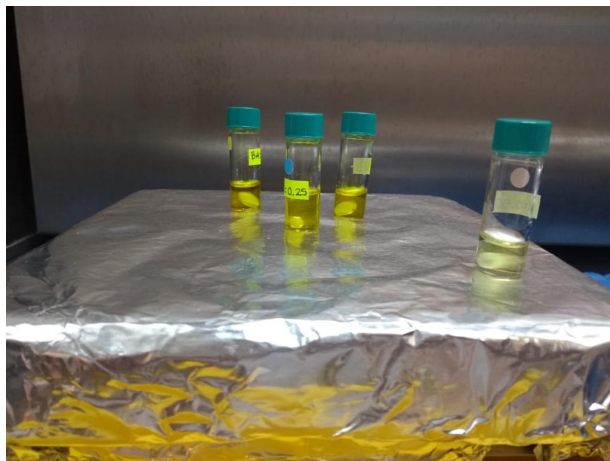


Figura 3.1: Soluciones para síntesis de perovskita con $x=0$, $x=0.1$ y $x=0.25$

Es importante mencionar que este experimento se realizó una gran cantidad de veces para determinar si las condiciones utilizadas eran reproducibles. Durante la preparación de las soluciones se cambió el orden en el que eran agregados los reactivos, lo que derivó en precipitados dentro de la solución, también se observaron cambios no favorables en la caracterización de las películas delgadas como consecuencia de aumentar el tiempo en el que la solución se encontraba en la parrilla de calentamiento, estos resultados se detallarán más adelante en su respectivo apartado.

3.2.2. Deposición por spin-coating para la elaboración de películas delgadas

Al iniciar el proceso de deposición, es primordial revisar que nuestro sustrato esté libre de cualquier objeto externo, por lo tanto se aplicó una limpieza con gas nitrógeno a cada portaobjetos que fuera a ser utilizado en dicho proceso.

Los sustratos fueron sometidos a una temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la parrilla de calentamiento durante 1 minuto antes de depositar la solución para asemejar su temperatura a la de la solución durante el proceso de deposición y garantizar la homogeneidad de la película delgada, para dicho proceso se utilizó un equipo spin-coater de la marca Chermat Technology; se depositaron $100\text{ }\mu\text{l}$ en el sustrato de vidrio de la primera solución precursora para la perovskita base, utilizando una micropipeta monocal canal ajustable marca

BRANDTM con punta de plástico (Figura 3.3) y se trabajó con el spin coater a una velocidad de 6000 rpm durante 20 segundos (Figura 3.4). De acuerdo a nuestras observaciones, la alta velocidad de depositación en 2 min, asegura una baja cantidad de poros sobre la película, disminuyendo la cantidad de defectos en la superficie.

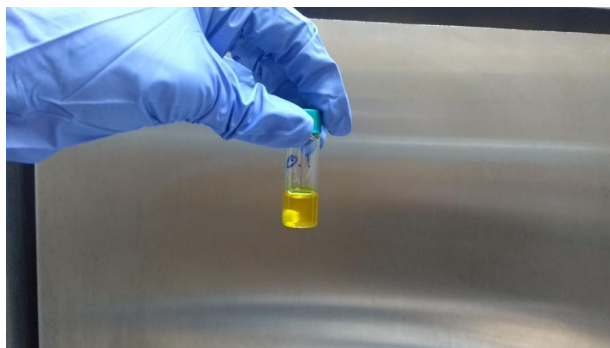


Figura 3.2: Aspecto de la solución precursora

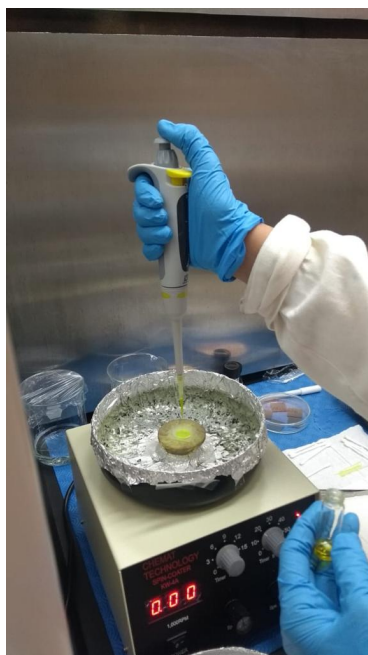


Figura 3.3: Depositación de la solución en el sustrato



Figura 3.4: Depositación por spin coating

Este proceso se repitió para la síntesis de las perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_{3-2x}\text{Cl}_{2x}$ con $x=0.1$ y $x=0.25$.

3.3. Tratamiento térmico para la síntesis de la perovskita

Se le dió un tratamiento térmico al sustrato con el depósito de la solución a 165°C durante 2 minutos como se muestra en la Figura 3.5, esto con el fin de formar la red cristalina tetragonal ABX_3 de la perovskita. De esta manera fue posible obtener películas uniformes, sin espacios vacíos en el vidrio y con una superficie homogénea. La coloración de las películas después del segundo tratamiento térmico cambia a gris metálico en un transcurso de 30 segundos aproximadamente (Figura 3.6).

Se recomienda un proceso de recocido a temperaturas menores a 200° para mejorar la cristalinidad del material, la morfología de la película y el rendimiento del dispositivo. Al utilizar temperaturas cercanas a los 200° , la red cristalina no se alcanza a formar de manera homogénea dando como resultado una disminución de la eficiencia de conversión

de energía [25]. Según nuestras observaciones, los parámetros utilizados para la formación de la red cristalina han mostrado ser óptimos en cuanto a la volatilidad del solvente y la solubilidad de los precursores.



Figura 3.5: Tratamiento térmico para la síntesis de la perovskita

Este proceso se repitió para la síntesis de las perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_{3-2x}\text{Cl}_{2x}$ con $x=0.1$ y $x=0.25$. Posteriormente, se preservaron las películas dentro de una caja Petri recubierta con aluminio para evitar la exposición al sol y se mantuvieron bajo una humedad relativa menor al 40 %.

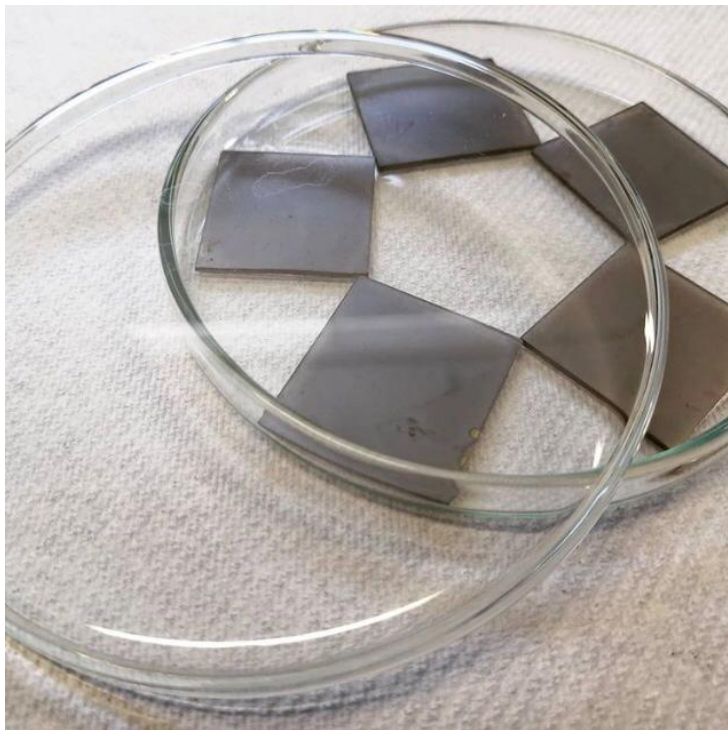


Figura 3.6: Aspecto de las películas delgadas de perovskita en el día 0 de síntesis

3.4. Técnicas de caracterización

3.4.1. Difracción de Rayos X

La determinación de la estructura cristalina se realizó a partir de los patrones de difracción obtenidos con un difractómetro Bruker D2 PHASER que se muestra en la Figura 3.7, de geometría estándar $\theta - 2\theta$ e incidencia rasante, equipado con un ánodo de Cu ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), un voltaje de aceleración de 40 kV y una corriente de 35 mA, se hicieron las mediciones con un ángulo rasante de 0.6° y el intervalo de barrido 2θ fue de 5° a 60°

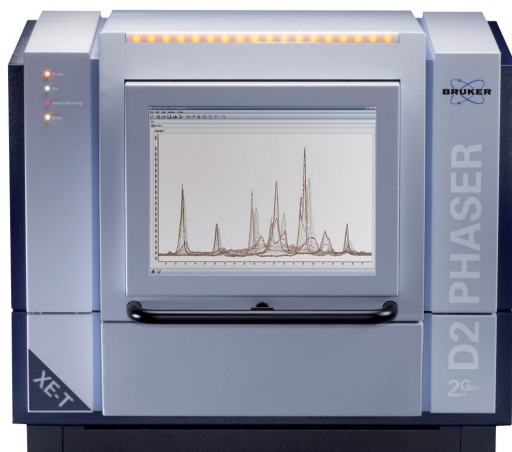


Figura 3.7: Difractómetro Bruker D2 PHASER

3.4.2. Microscopía electrónica de barrido

Para el estudio de la morfología y la composición química de las películas delgadas de la perovskita base y dopadas con cloruro de estaño, se utilizó un microscopio de barrido marca JEOL en condiciones de alto vacío (10^{-4} Pa), equipado con un detector de deriva de silicio X-MaxN SDD (Silicon Drift Detector) Oxford de 20 mm^2 acoplado al microscopio como detector de Rayos X, para el microanálisis por EDS como se observa en la Figura 3.8.

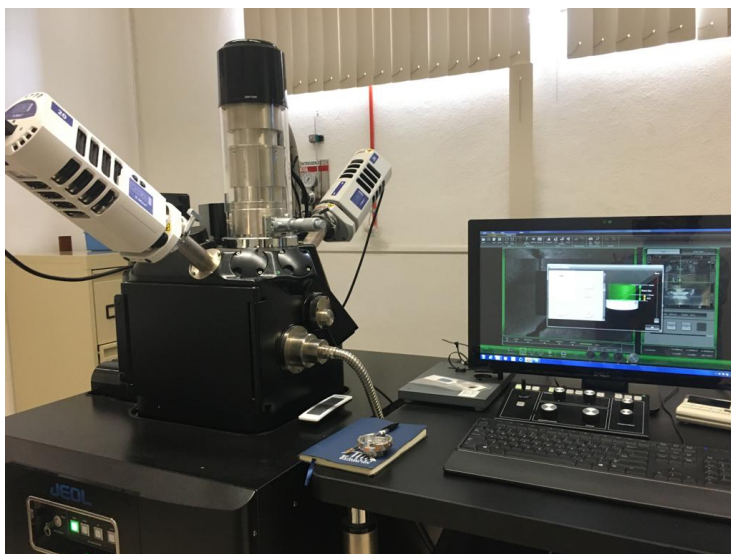


Figura 3.8: Microscopio electrónico de barrido JEOL

3.4.3. Espectroscopía ultravioleta-visible

La absorbancia y transmitancia para el análisis óptico de las películas fueron obtenidas a partir de un espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific GENESYS 10S como se muestra en la Figura 3.9, en el intervalo del ultravioleta visible, en un rango de 200-1100 nm. Para dichas medidas se utilizó el aire como línea base, luego se midió un vidrio completamente transparente y entonces se colocó el sustrato con la película para su análisis, por lo tanto, para obtener las medidas de absorbancia y transmitancia de la perovskita, al sustrato con la película se le restaron los valores que arrojó únicamente el sustrato de vidrio transparente.



Figura 3.9: Espectrofotómetro UV-Vis VELAB

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Caracterización estructural

4.1.1. Difracción de rayos X

Se obtuvo el difractograma de la perovskita base en el día 0 de su síntesis como se muestra en la Figura 4.1 y se identificaron los planos (110), (200), (211), (202), (004), (220), (310) y (224), los cuales son característicos de una estructura cristalina tetragonal de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, como se puede observar los cálculos teóricos [6]. El plano predominante (110) se encuentra alrededor de 14.25° , lo que indica una orientación preferencial.

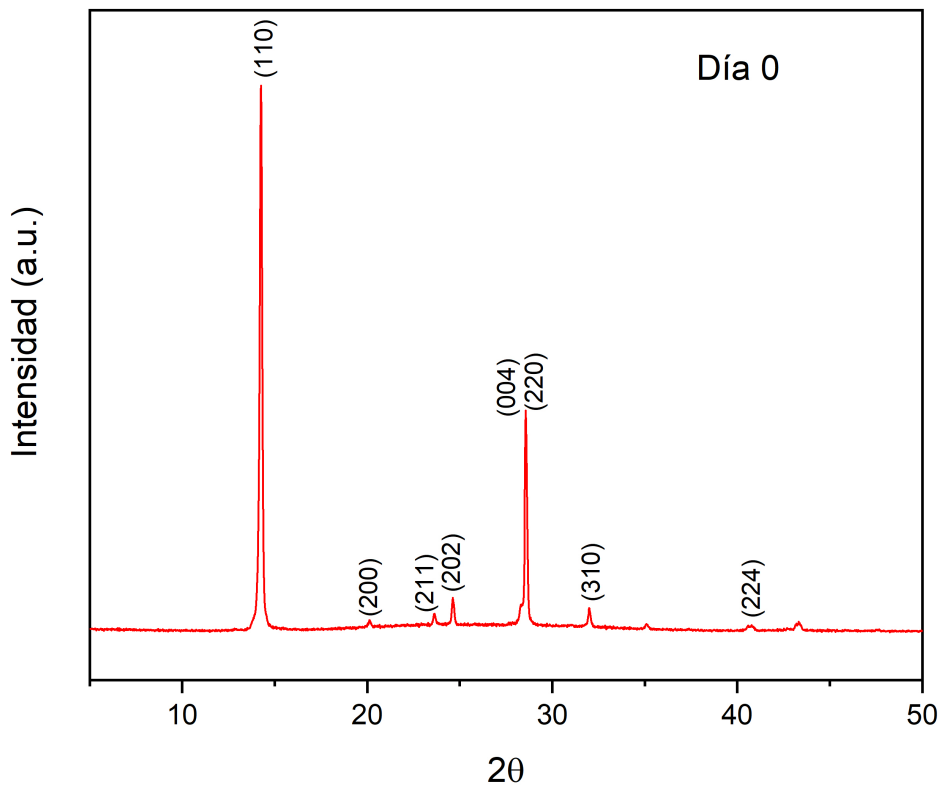


Figura 4.1: Difractograma de Rayos X de la película delgada de la pervovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en el día 0 de síntesis y los índices de Miller característicos de la estructura cristalina tetragonal.

Los planos identificados en el difractograma se muestran también en la Tabla 4.1 con sus respectivos valores en el eje 2θ y la intensidad con la que se encuentra cada plano. Lo anterior, nos proporciona información sobre el sistema cristalino al que pertenece, así como de sus parámetros de red, es decir el tamaño de la celda unitaria.

Tabla 4.1: Parámetros de difracción de Rayos X de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en el día 0 de síntesis

Índice de Miller	2θ	Intensidad (u.a)
(110)	14.25°	307.87
(200)	20.12°	8.56
(211)	23.63°	12.27
(202)	24.61°	21.12
(004)	28.49°	46.96
(220)	28.57°	125.97
(310)	31.99°	15.41
(224)	40.73°	5.85

A partir del día 7, la película comienza a degradarse en sus precursores como se puede observar en la Figura 4.2, claramente se ve un pico alrededor de los 12.8 ° que corresponde al plano (001), el cual es un pico particular del compuesto PbI_2 que también se puede observar en su difractograma correspondiente en la Figura. 4.3. En los días posteriores, el pico del plano (001) continúa incrementando (Tabla 4.2) y el pico con mayor intensidad en (110) comienza a disminuir, lo que nos indica que dicho compuesto precursor aumenta y por lo tanto la película continúa en descomposición de su estructura inicial.

La película fue monitoreada cada semana aproximadamente, hasta el día 56 donde el plano (110) aún es predominante, sin embargo, el comportamiento indica que con el transcurso del tiempo la película será degradada total o parcialmente en sus precursores, puesto que a partir del día 21 se observan 2 nuevos picos con una intensidad de señal sumamente baja que aumentan ligeramente con el paso de los días (Figura 4.2), sin embargo también corresponden al compuesto PbI_2 (Figura 4.3).

Tabla 4.2: Incremento de la intensidad del plano (001) de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en el transcurso de los días

Día	Intensidad del plano (001) (u.a)
0	3.1
7	5.56
14	9.31
21	21.66
28	30.75
35	41.18
42	48.45
48	71.27
56	97.35

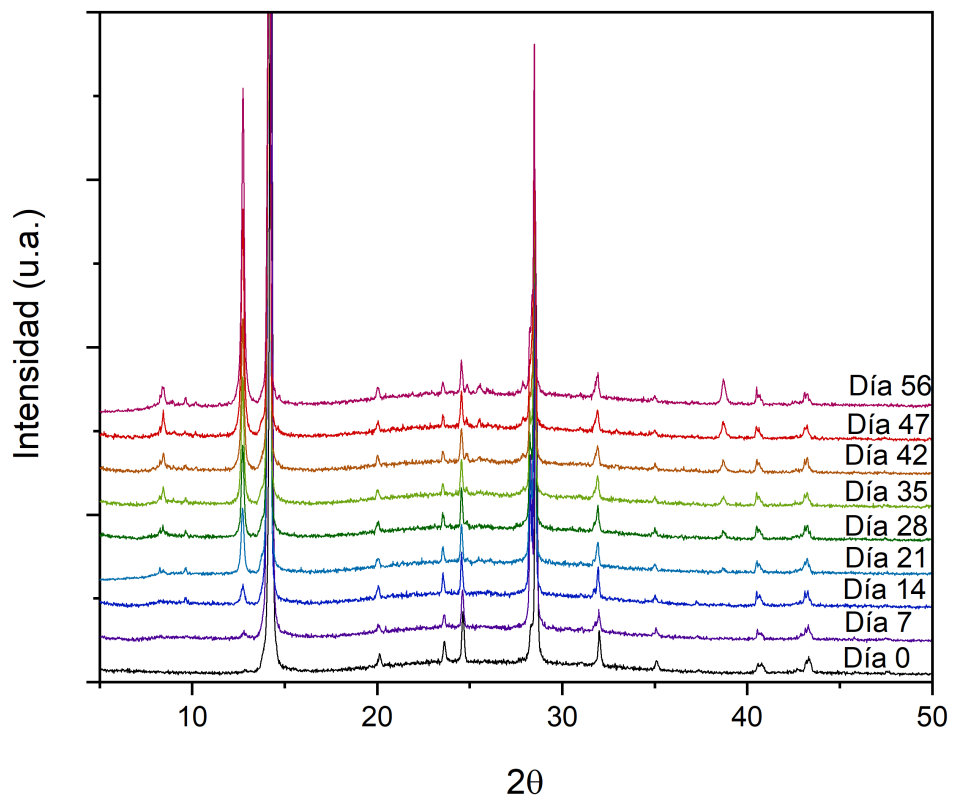
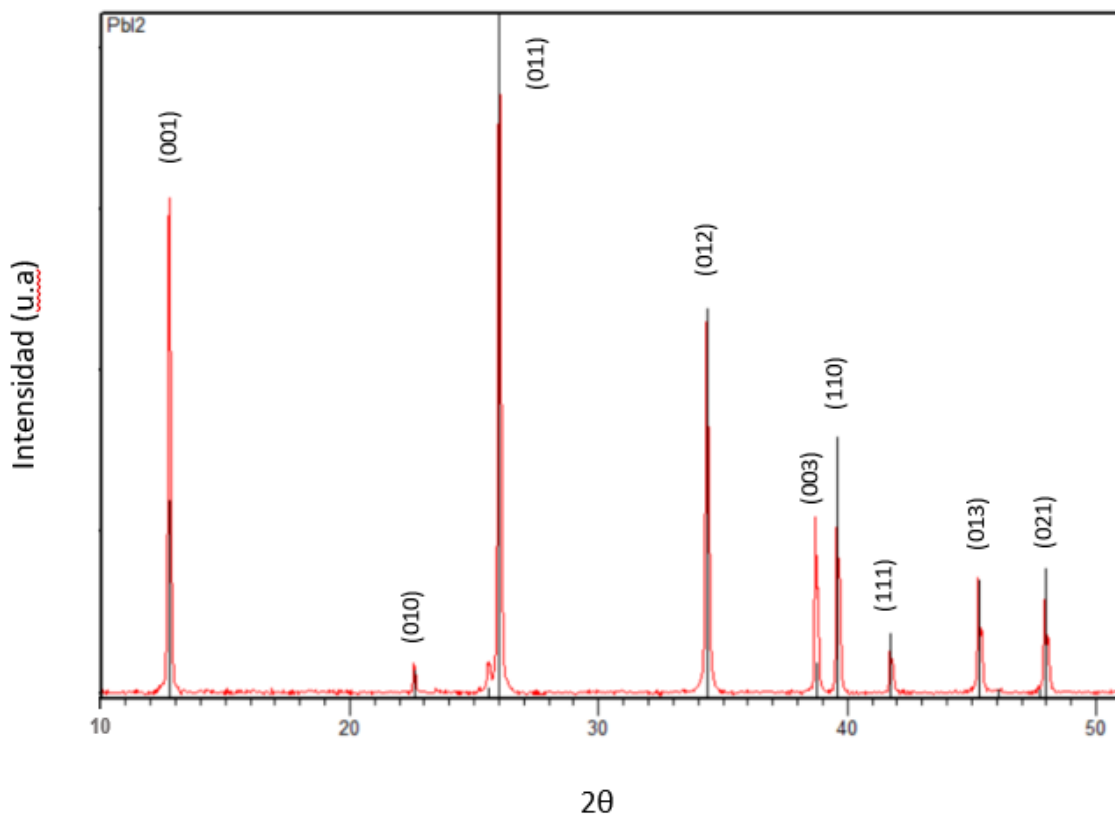


Figura 4.2: Comparación de difractogramas de Rayos X de la película delgada de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ desde el día 0 de síntesis hasta el día 56

Figura 4.3: Difractograma del PbI_2

Para la perovskita con dopaje al 10% de SnCl_2 se obtuvo el primer difractograma en el día de su síntesis. Se identificaron los mismos planos que en la perovskita base característicos de una estructura cristalina tetragonal (Figura. 4.4).

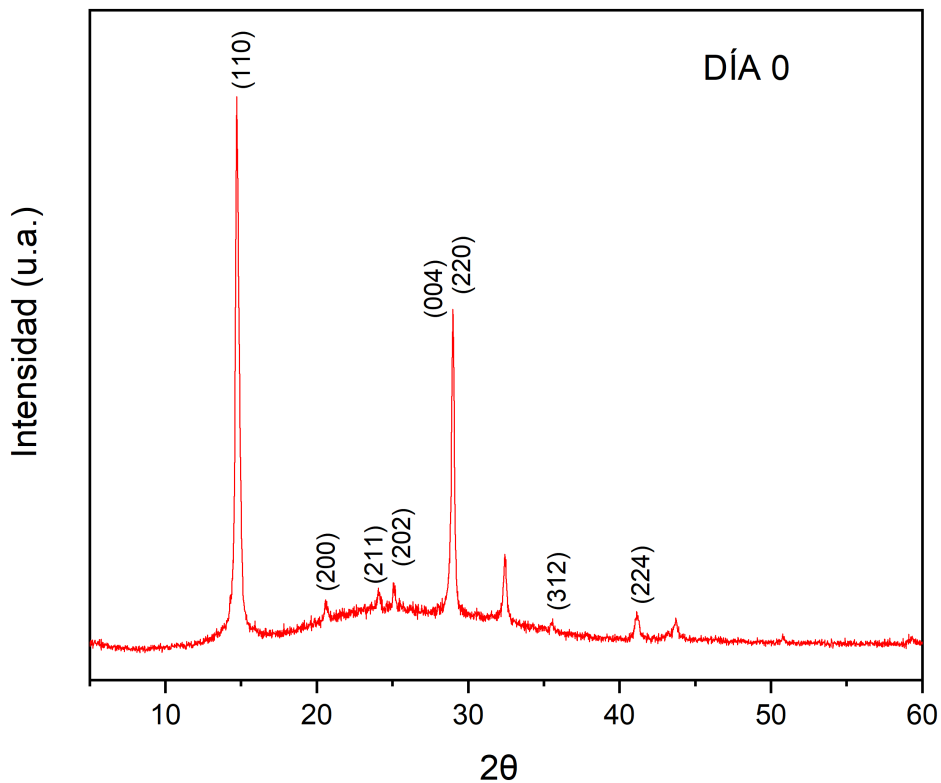


Figura 4.4: Difractograma de Rayos X de la película delgada de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{I}_{2.8}\text{Cl}_{0.2}$ en el día 0 de síntesis y los índices de Miller característicos de la estructura cristalina tetragonal

Los picos con una intensidad menor a 4 (u.a) se consideran parte del eje 2θ , por lo tanto se puede observar en la Tabla 4.3, que la estructura de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{I}_{2.8}\text{Cl}_{0.2}$, comienza a degradarse entre los días 28 y 33 posteriores a su síntesis, puesto que la intensidad incrementa a 4.95 y 6.93 (u.a) respectivamente.

Tabla 4.3: Incremento de la intensidad del plano (001) de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{I}_{2,8}\text{Cl}_{0,2}$ en el transcurso de los días

Día	Intensidad del plano (001) (u.a)
0	3.2
7	3.41
14	3.85
21	3.87
28	4.95
33	6.93
42	8.22

En la Figura 4.5, se muestra el monitoreo de la película delgada de perovskita con dopaje al 10 % , desde el día 0 de su síntesis, hasta el día 42, durante este periodo se alcanza a observar un incremento del plano (001) muy lento en comparación con la perovskita base, ya que en el día 42, la intensidad del plano (001) en la perovskita base era de 48.45 (u.a) y en la película dopada era de 8.22 (u.a).

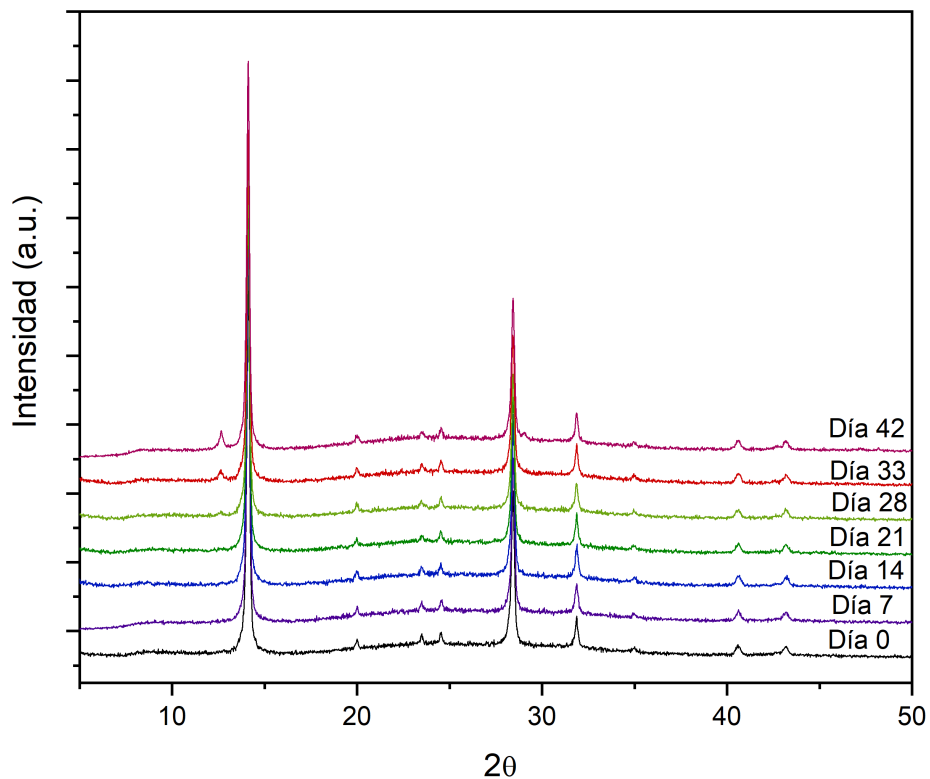


Figura 4.5: Comparación de difractogramas de Rayos X de la película delgada de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{I}_{2,8}\text{Cl}_{0,2}$ desde el día 0 de síntesis hasta el día 42

En el caso de la perovskita con dopaje al 25 % de SnCl_2 la intensidad del pico del plano (001) correspondiente al PbI_2 no incrementa en la película de perovskita dopada al 25 % ni siquiera en el día 50, es hasta el día 830 que se observa un incremento de la intensidad a 7.96 (u.a.) como se muestra en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4: Incremento de la intensidad del plano (001) de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{I}_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$ en el transcurso de los días

Día	Intensidad del plano (001) (u.a)
2	3.36
9	3.39
23	3.25
29	3.18
37	3.29
43	3.43
50	3.58
830	7.96

Para dicha muestra se obtuvo el primer difractograma en el día 2 posterior a la síntesis y se mantuvo en monitoreo hasta el día 830, como se muestra en la Figura 4.6, el cual arrojó resultados muy interesantes y enriquecedores para este trabajo. La película de perovskita con dopaje al 25 % de SnCl_2 se mantuvo sin ningún tipo de modificación en su estructura cristalina, hasta el día 50; en comparación con las dos películas de las composiciones anteriores, esta muestra la mayor estabilidad en condiciones ambientales, ya que no se observa el plano (001), característico del precursor PbI_2 hasta el monitoreo del día 830. Aunque se desconoce el día exacto en el que comenzó la descomposición entre el día 50 y el día 830 de dicha película, la intensidad del plano (001) en el monitoreo del día 830 es bastante bajo tomando en cuenta que la película delgada no se mantuvo en condiciones de vacío, únicamente se almacenó en una caja petri a una temperatura aproximada de 27 °C, durante más de dos años.

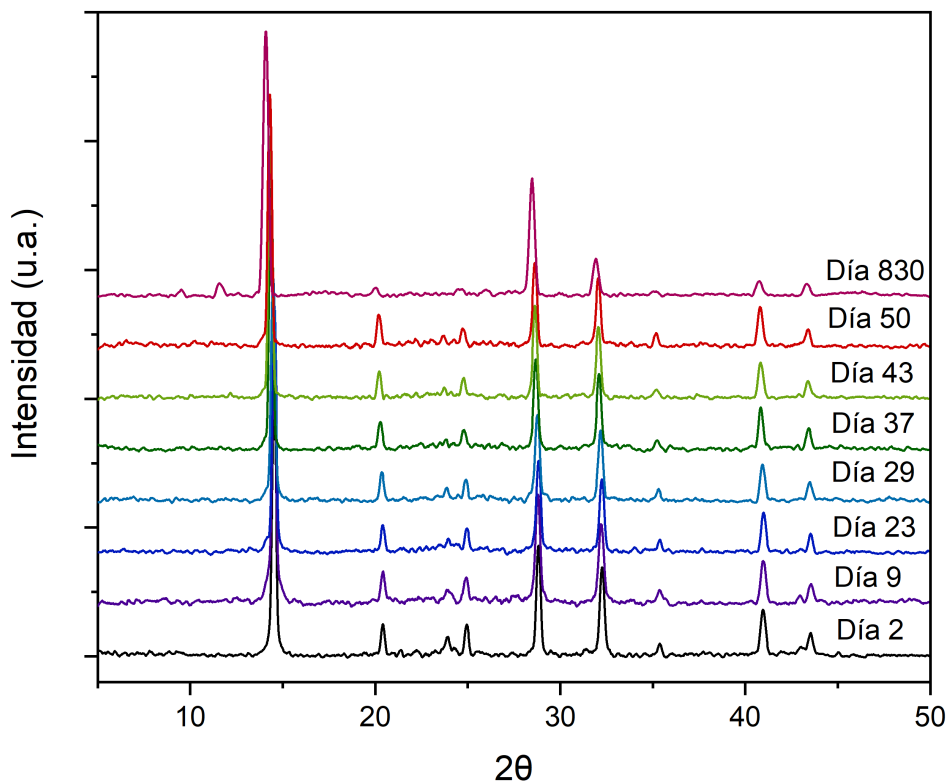


Figura 4.6: Comparación de difractogramas de Rayos X de la película delgada de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{I}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}$ desde el día 2 de síntesis hasta el día 830

En la tabla 4.5 se puede apreciar la comparación de la intensidad del plano (001) en todas las muestras, dicha comparación muestra una gran diferencia en la intensidad para la muestra base que se encuentra en 48.45 (u.a) y para la muestra con $x=0.25$ puesto que el plano (001) aun no se presenta, manteniendo la intensidad del θ ángulo 12.8° en 3.43 (u.a), lo que indica que aun no comienza a degradarse para el día 42.

Tabla 4.5: Comparación de la intensidad del plano (001) de las muestras con $x=0$, $x=0.1$ y $x=0.25$ en el día 42-43.

Muestra de perovskita	Intensidad del plano (001) en el día 42-43
$x=0$	48.45
$x=0.1$	8.22
$x=0.25$	3.43

4.2. Caracterización morfológica

4.2.1. Microscopía electrónica de barrido y EDS

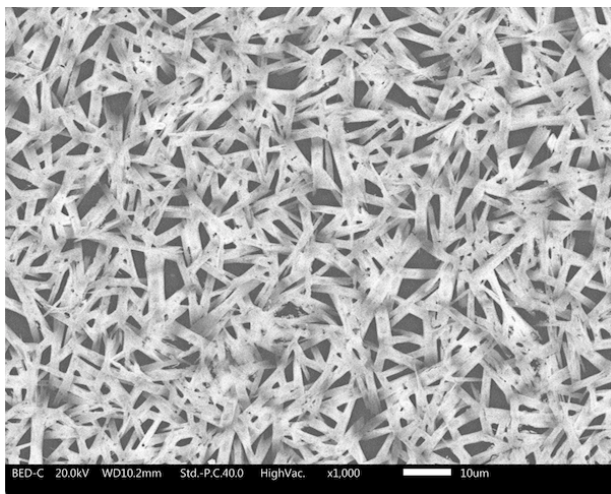


Figura 4.7: Micrografía de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ magnificada a $\times 1000$

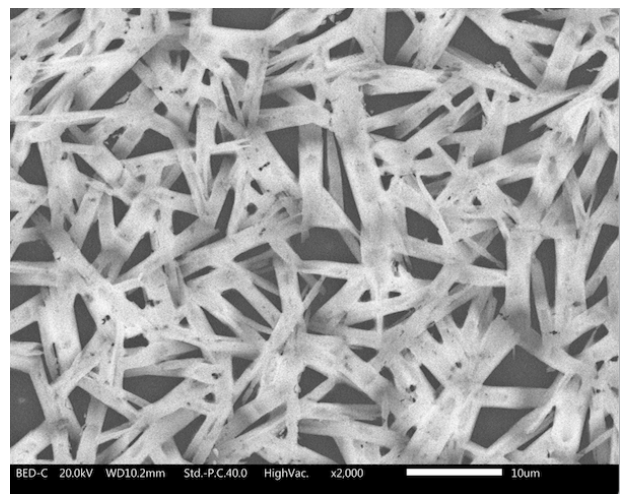


Figura 4.8: Micrografía de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ magnificada a $\times 2000$

En las Figuras 4.7 y 4.8, se muestran las micrografías de la película delgada de la perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ obtenida con el microscopio de barrido antes mencionado, en la imagen se puede observar una red de agujas interconectadas, que cubren el área de muestreo, esta formación se presenta debido al estado de saturación de las muestras que generan núcleos a partir de los cuales va creciendo el cristal [26].

Aunque no se conoce con exactitud el porcentaje de cubrimiento de perovskita en la

superficie y se observan espacios vacíos entre las agujas, las micrografías presentan homogeneidad de las películas, puesto que en el área de muestreo no hay huecos discontinuos, lo anterior quiere decir que existe una alta probabilidad de que se haya cubierto la superficie de la película de manera homogénea gracias al método de un paso utilizado para la deposición de la solución y síntesis de la perovskita. Sin embargo es importante conocer el porcentaje de llenado mediante la identificación de la perovskita presente y el contraste con los espacios vacíos.

Las películas se observan uniformes a nivel macroscópico, lo que disminuye la probabilidad de presencia de defectos en la superficie; al observarlas a nivel microscópico, se puede concluir que efectivamente se logró depositar el material de manera uniforme, puesto que las agujas interconectadas se distribuyen a lo largo de toda la zona de muestreo.

La Figura 4.9, obtenida por EDS, muestra la presencia del compuesto químico de la perovskita base dispersado homogéneamente, ya que los colores son uniformes en toda el área de muestreo. Además, la micrografía exhibe la presencia de Pb, I, C y N; elementos que componen a la perovskita base.

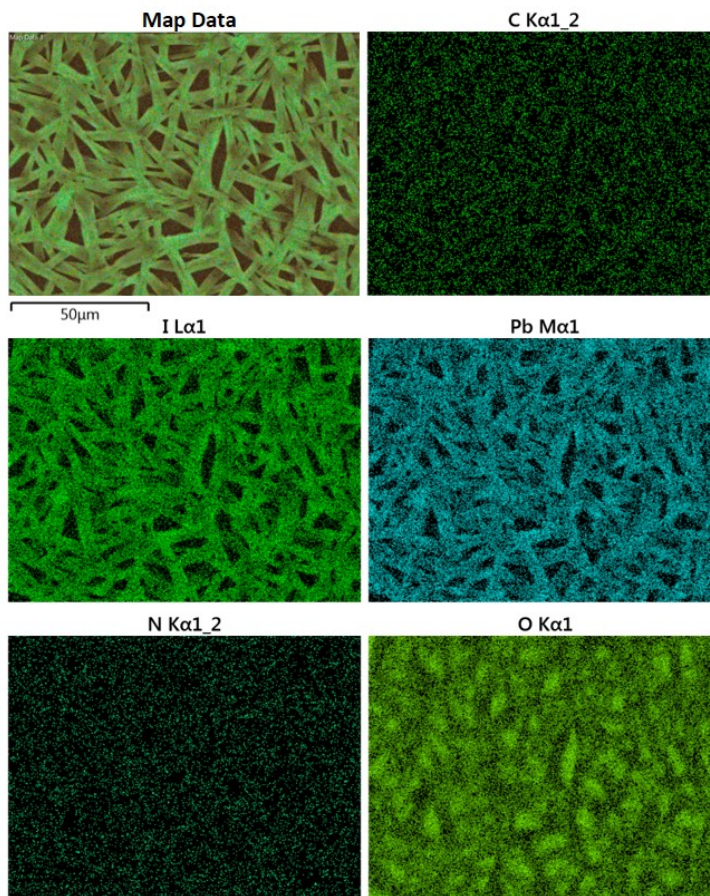
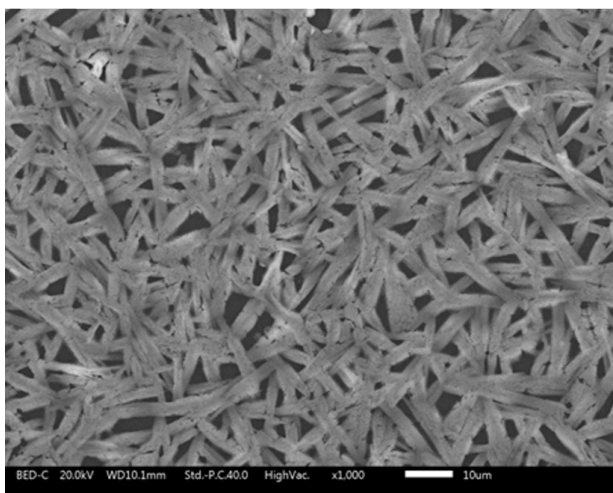
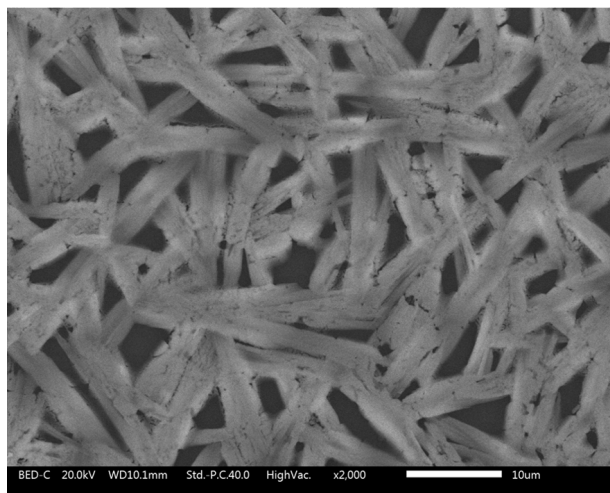


Figura 4.9: EDS de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

En la tabla 4.6, se muestra la relación 1:3 del peso atómico entre el plomo y el yodo, la cual corresponde a la estequiometría del compuesto de la perovskita base.

Tabla 4.6: Relación del peso atómico de los elementos presentes en la perovskita base

Elemento	% Atómico
C	12.98
N	31.36
I	41.76
Pb	13.9
Total:	100

Figura 4.10: Micrografía de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{I}_{2,8}\text{Cl}_{0,2}$ magnificada a $\times 1000$ Figura 4.11: Micrografía de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{I}_{2,8}\text{Cl}_{0,2}$ magnificada a $\times 2000$

En la Figura 4.10 y 4.11, se muestran la micrografías de la perovskita dopada al 10 %, la cual muestra la misma red de agujas interconectadas que la perovskita base, lo que nos indica que al mantener este bajo porcentaje de SnCl_2 , la película aun se mantiene homogénea a lo largo de la superficie, sin embargo las agujas se muestran ligeramente más porosas con pequeñas grietas.

A pesar de dicho aspecto, los resultados muestran una mayor estabilidad para la perovskita dopada al 10 % que para la perovskita base, por tal motivo, se puede decir que

dichas grietas no influyen en la estabilidad del compuesto, al menos para la perovskita con menor dopaje, ya que también se puede observar una distribución uniforme (Figura 4.12) de todos los elementos que componen a dicha perovskita, incluyendo los elementos que constituyen al precursor con el que se dopó el material.

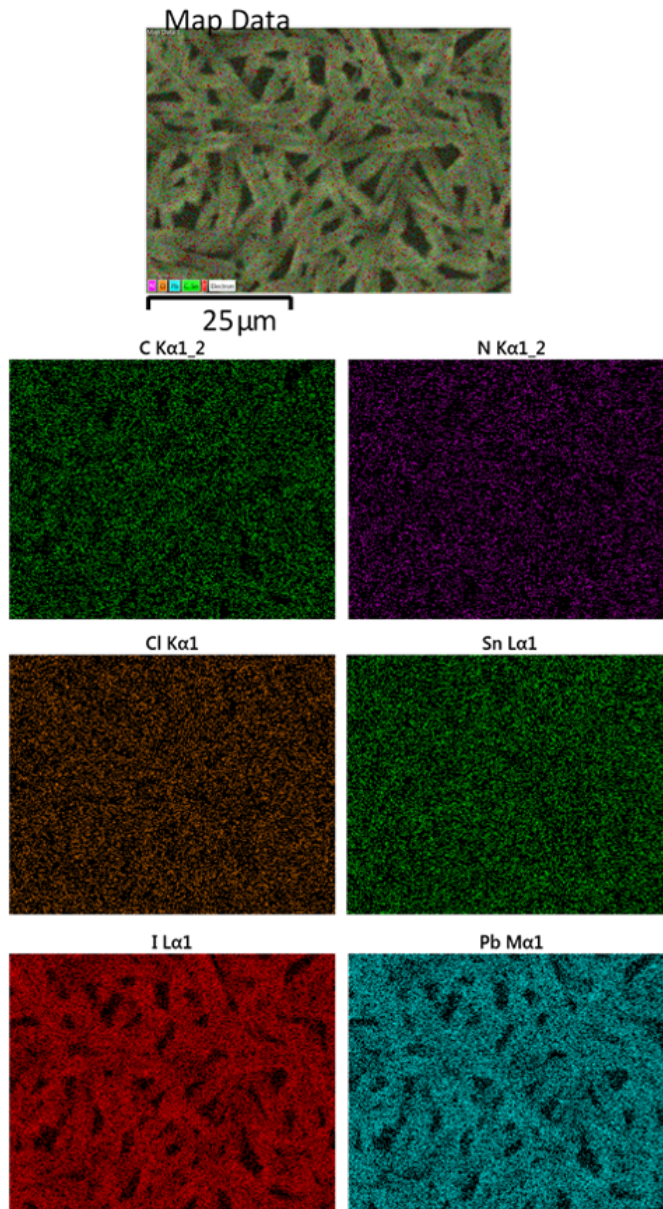


Figura 4.12: EDS de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{I}_{2.8}\text{Cl}_{0.2}$

- Efecto de la temperatura y tiempo de calentamiento en la solución

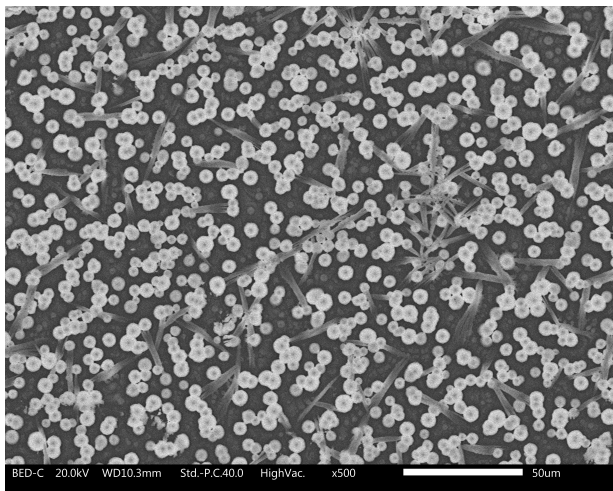


Figura 4.13: Exceso de tiempo en la síntesis de las películas delgadas de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{I}_{2,8}\text{Cl}_{0,2}$ magnificada a x500

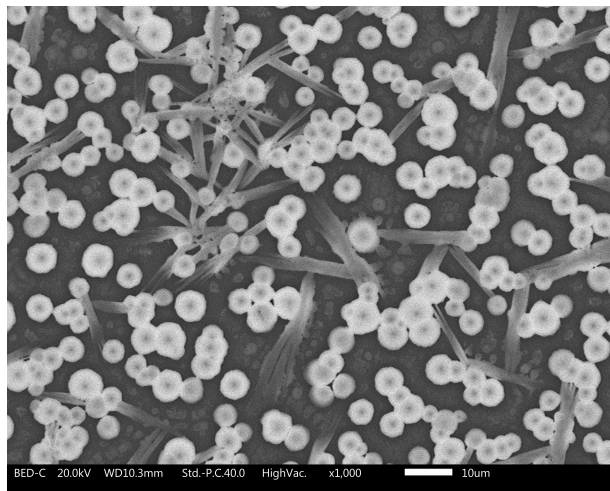


Figura 4.14: Exceso de tiempo en la síntesis de las películas delgadas de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{I}_{2,8}\text{Cl}_{0,2}$ magnificada a x950

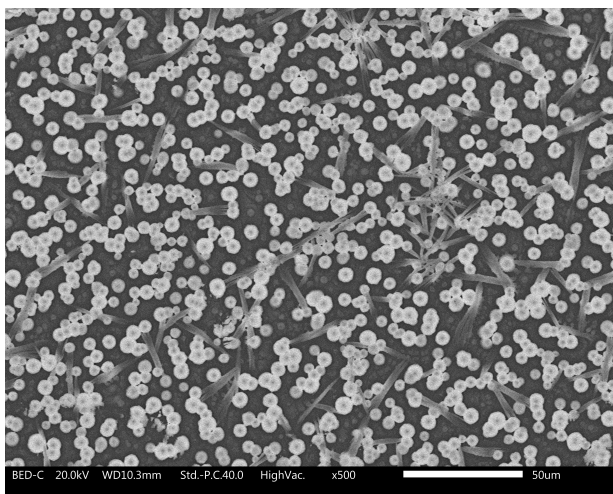


Figura 4.15: Exceso de tiempo en la síntesis de las películas delgadas de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{I}_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$ magnificada a x500

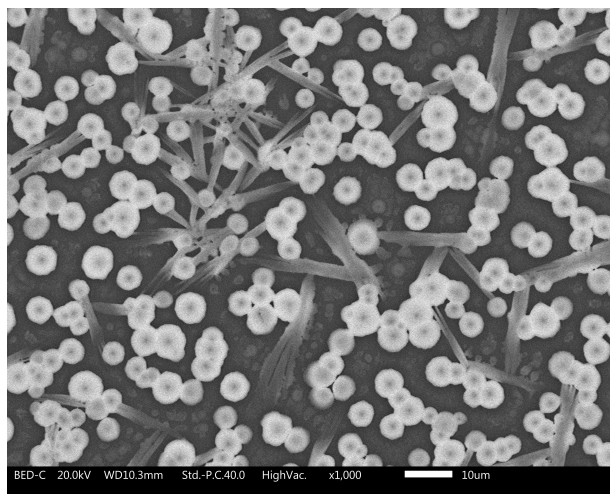


Figura 4.16: Exceso de tiempo en la síntesis de las películas delgadas de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{I}_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$ magnificada a x950

Como ya se había mencionado antes, uno de los objetivos de este proyecto, era lograr la reproducibilidad de las diferentes concentraciones de las películas delgadas, por ello se sintetizaron varias series de películas para su caracterización. Las Figuras 4.13 y 4.14 para

el compuesto dopado al 10 %, 4.15 y 4.16 para el dopaje de 25 %, fueron una serie de películas donde se pueden observar una gran cantidad de conglomerados, en comparación con las agujas bien definidas de la serie de películas que también se caracterizaron con DRX y UV-Vis; esto sucede como consecuencia de sobrepasar el tiempo establecido en la parrilla de calentamiento durante la mezcla de los precursores y la síntesis de las películas delgadas, debido a que el disolvente comienza a evaporarse y la solución comienza a cristalizar antes de ser depositada en el sustrato de vidrio.

- **Espesor de las películas de perovskita**

Al momento de depositar la solución en el sustrato, es muy importante tener en cuenta los parámetros de depositación respecto al solvente y los precursores que se están utilizando y sus propiedades intrínsecas, así como la velocidad y el tiempo al que se trabaja en el spin coater, el tiempo y temperatura del tratamiento térmico posterior a la depositación para obtener películas con un espesor adecuado, puesto que si el espesor es muy delgado, el material no será capaz de absorber suficiente luz y si el espesor es muy grueso, la longitud de difusión de las cargas será menor al espesor de la capa, por lo tanto las cargas no se recogerán en las uniones p-n y la eficiencia de la celda será menor [27], por tal motivo, se depositaron 100 μ l de la solución precursora en el sustrato de vidrio y se accionó el spin coater a una velocidad de 6000 rpm durante 20 s inmediatamente después de depositar la solución en el centro del sustrato, lo que permitió obtener películas con un espesor aproximado de 300 nm (251-345 nm)(Figuras 4.17 y 4.18), lo que mantiene una orientación preferencial en el plano (110).

Por otro lado, se ha reportado que un espesor de 300 nm en películas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, conserva el mejor tamaño de grano y la mayor eficiencia posible que un valor del espesor mayor o menor al obtenido anteriormente [28].

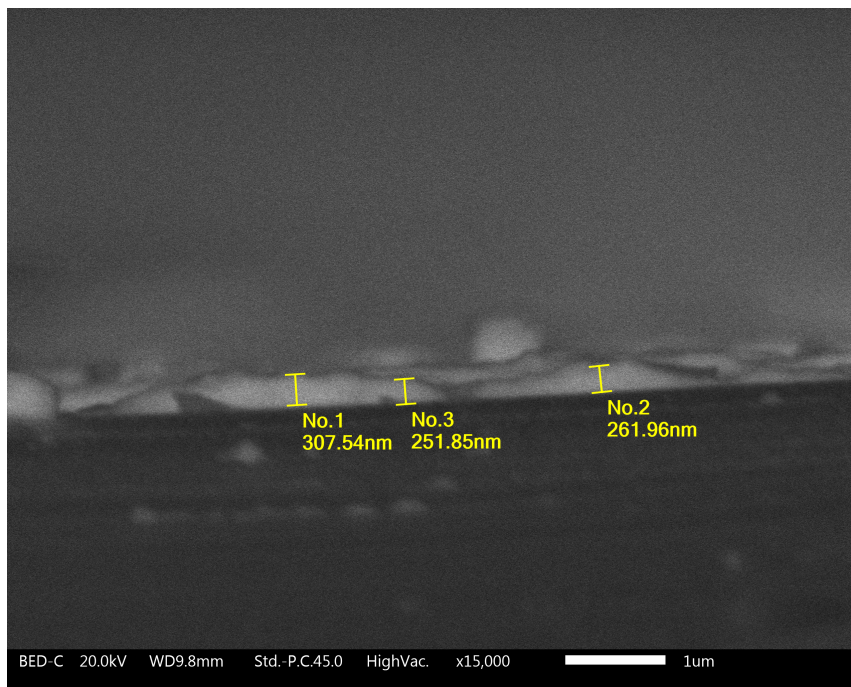


Figura 4.17: Espesor de la película de la perovskita base

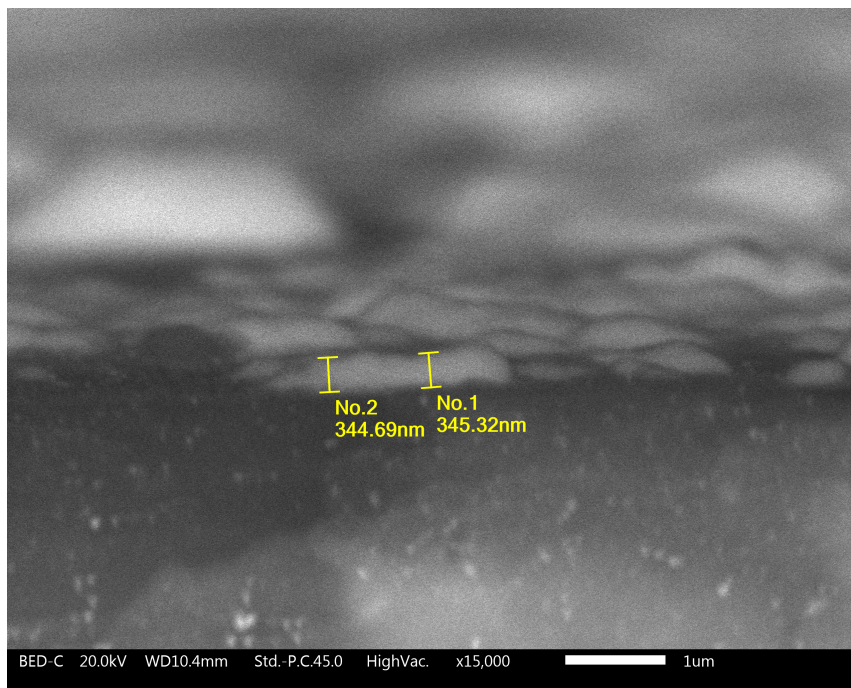


Figura 4.18: Espesor de la película de la perovskita dopada al 10%

4.3. Caracterización óptica

4.3.1. Espectroscopía UV-Vis

- Transmitancia y Absorbancia

Los espectros de transmitancia óptica UV-Vis se presentan en las Figuras 4.19 y 4.22. El borde de absorción principal en todos los espectros de la perovskita base en el transcurso de los días estuvo alrededor de 760 nm, la transmitancia en la muestra de la perovskita base se mantuvo entre 5-10 % hasta la caída abrupta, la cual indica la transición fundamental de la brecha de energía del material, posteriormente la transmitancia se mantuvo entre 13-17%. No se aprecian cambios relevantes de comportamiento en los espectros de transmitancia con respecto al monitoreo en diferentes días, únicamente los valores disminuyen o aumentan ligeramente debido a la calidad y posición de la muestra al realizar la caracterización.

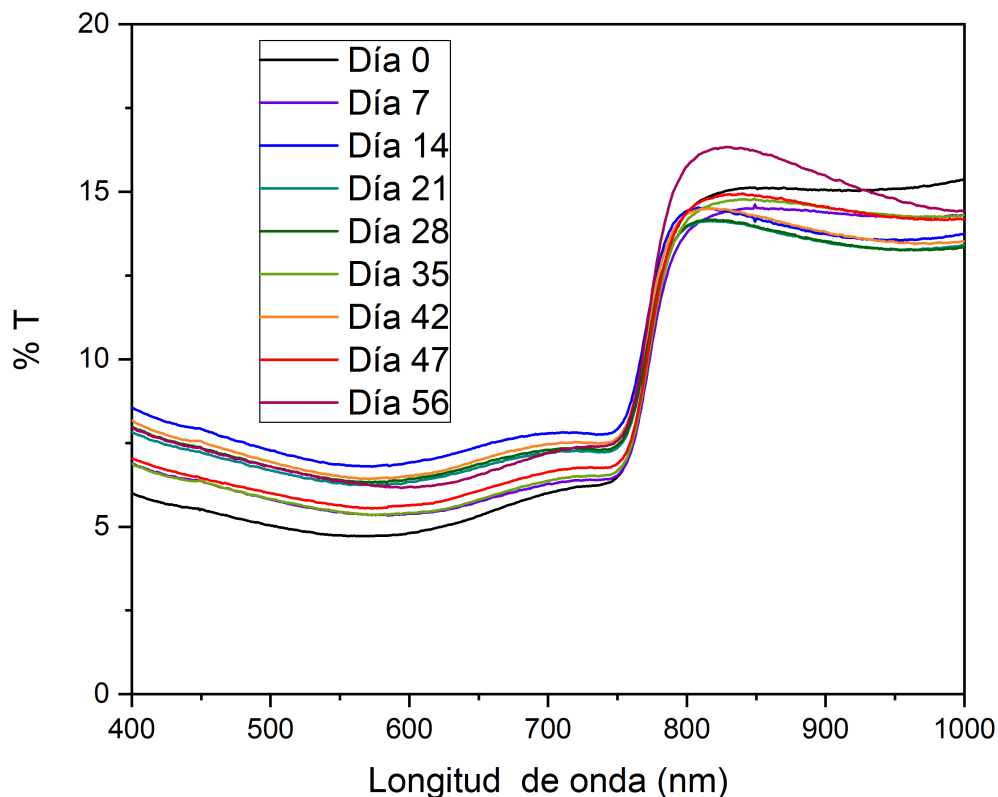


Figura 4.19: Comparación de los espectros de transmisión del día 0 al día 56 de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

El espectro de absorción de la película base en la región UV-Vis (400-800 nm) se muestra en la Figura 4.20. La respuesta óptica fue monitoreada desde el día 0 hasta el día 56 posterior a la síntesis, donde la perovskita base ya mostraba estar degradando. El monitoreo muestra un borde de absorción abrupto alrededor de 780 nm, el cual es característico de la perovskita híbrida, que corresponde a la transición directa de la brecha del máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción [12]. También se puede observar en la Figura 4.21 el comportamiento del espectro de absorción para la perovskita base reportado en la literatura, donde se encuentra que el borde de absorción es alrededor de 760, sumamente similar al reportado en este trabajo.

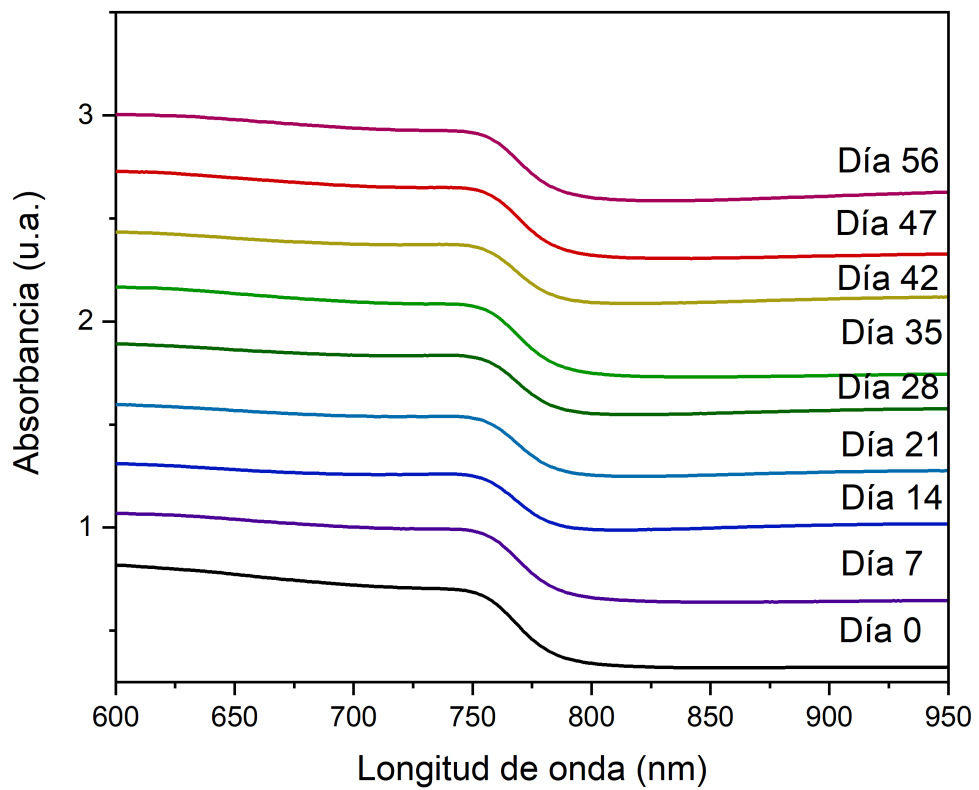


Figura 4.20: Comparación de los espectros de absorción del día 0 al día 56 de la perovskita base

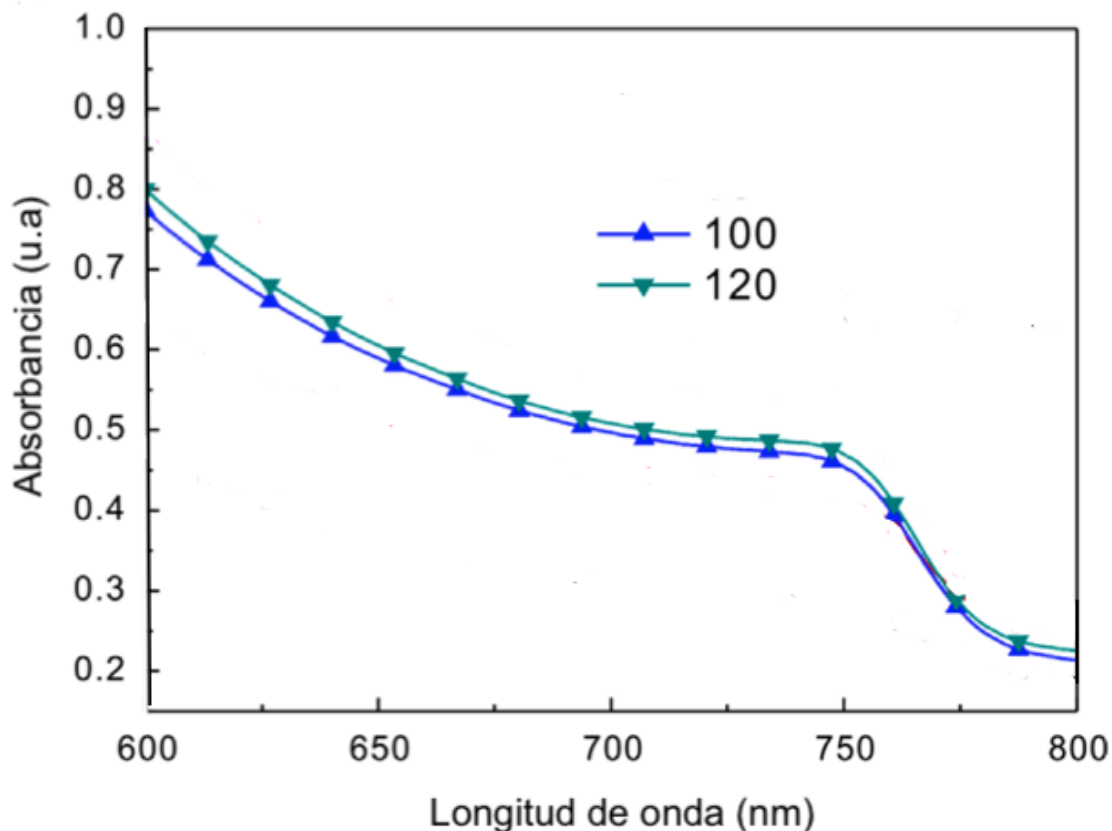


Figura 4.21: Espectro de absorción de la perovskita base, tomada del artículo Chang, S. H., Lin, K.-F. et al. (2016). Influence of organic cations on high-performance $CH_3NH_3PbI_3$ based photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 145,375.

En la Figura. 4.22 se muestra el espectro de transmisión de la perovskita dopada al 10%. En la longitud de 400 a 700 nm, esta se mantiene en un porcentaje de 0 al 10%, sin embargo, el rango relevante para este trabajo, es de 700 a 800 nm, puesto que es el rango reportado para dicho material [29], además de que en ese rango se absorbe la mayoría de la luz infrarroja incidente.

En dicho espectro se muestra la misma caída alrededor 770 nm, lo anterior significa que no existen modificaciones en la transición fundamental de la brecha de energía prohibida del material en comparación con la perovskita base, por lo tanto, aún se mantiene el valor de E_g de la perovskita base, característico por su utilidad en el uso de dispositivos fotovoltaicos.

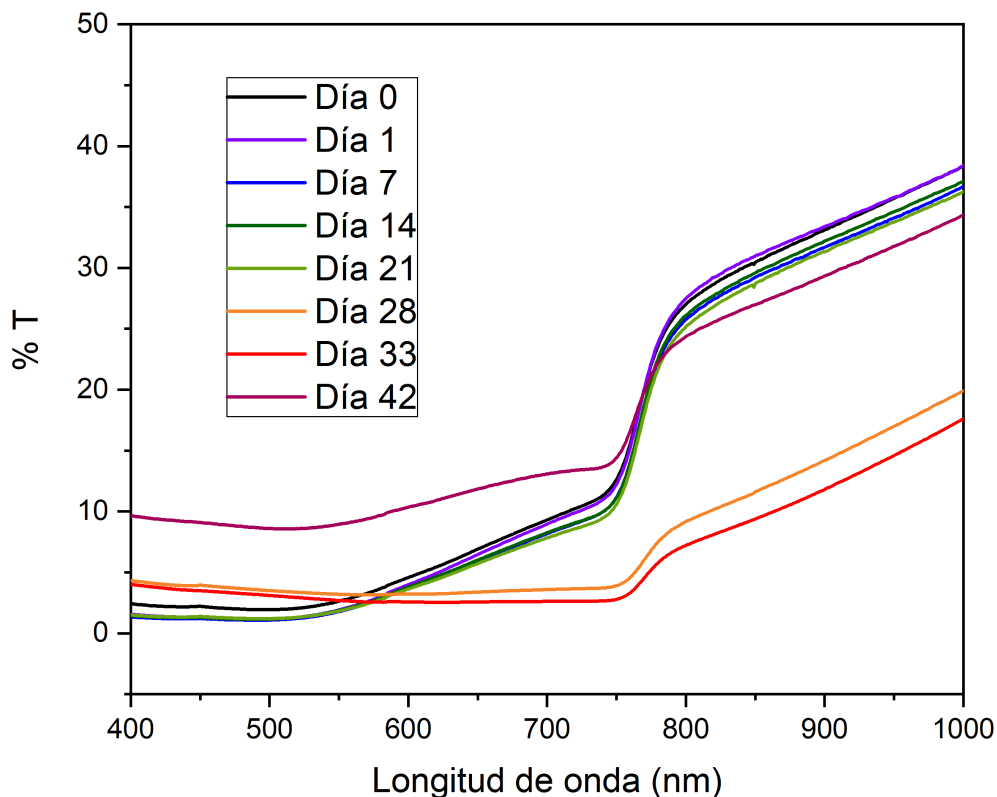


Figura 4.22: Comparación de los espectros de transmitancia de la perovskita dopada al 10% del día 0 al día 42

En las Figuras 4.23 y 4.24, se observan los espectros de absorción de las películas de perovskita dopadas al 10% y al 25% respectivamente, en las cuales se puede observar el mismo comportamiento que en los espectros de la base, ya que se encuentra la misma caída abrupta en una longitud de onda similar.

Para la perovskita con menor dopaje, se muestra su transición fundamental de la brecha de energía en una longitud de onda de 760 nm, la cual es constante hasta el día 42 de su monitoreo.

Para la sorpresa de este trabajo, la perovskita con mayor cantidad de SnCl_2 , muestra una caída en el espectro de absorción bastante asemejada a las dos concentraciones anteriores, en una longitud de onda de 770 nm, hasta el monitoreo del día 830. Únicamente se muestra un abultamiento de la curva entre 500 y 700 nm en el último monitoreo. Esta

información, nos indica que las propiedades ópticas, no tienen un cambio significativo al dopar con dichas cantidades de SnCl_2 el compuesto de la perovskita base.

Además de que la perovskita dopada al 25 % tampoco tiene cambios significativos por un largo periodo de tiempo, comparado con los datos reportados en la literatura.

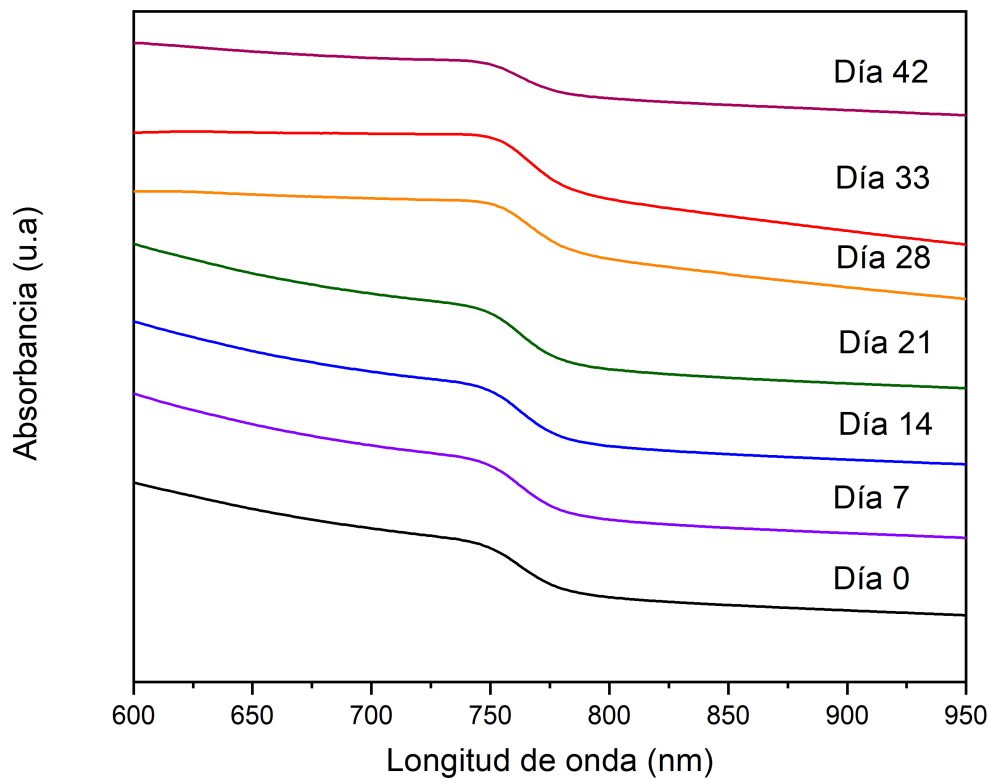


Figura 4.23: Comparación de los espectros de absorción de la perovskita dopada al 10 % del día 0 al día 56

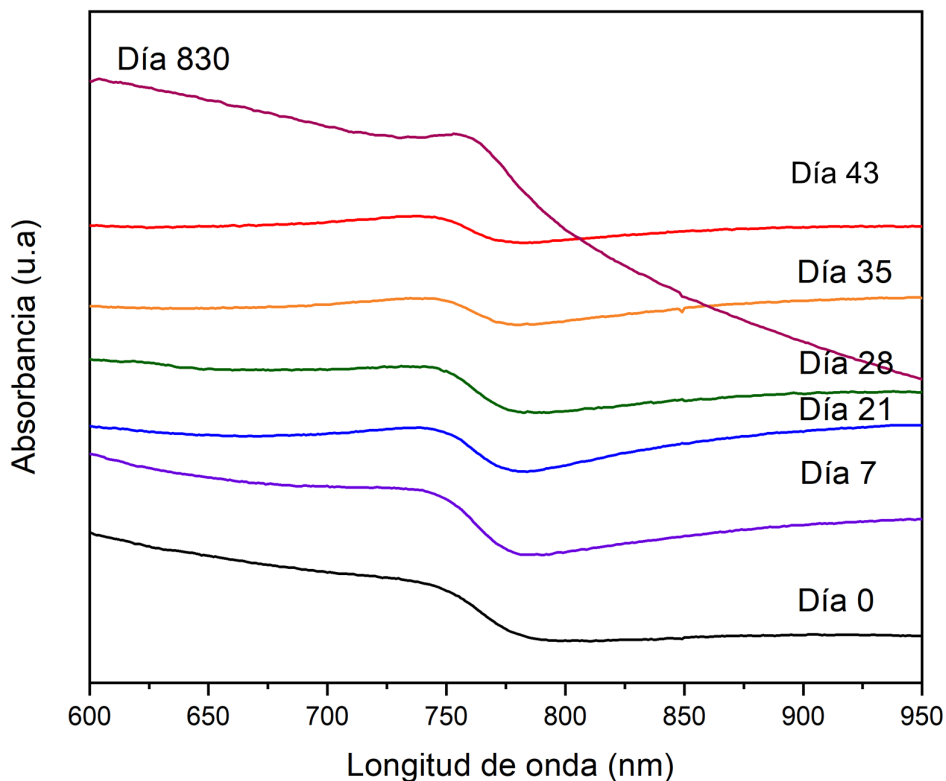


Figura 4.24: Comparación de los espectros de absorción de la perovskita dopada al 25 % del día 2 al día 830

- Obtención de la energía de banda prohibida

Se utilizó el modelo de Tauc anteriormente descrito, para calcular el valor de energía de banda prohibida para un semiconductor de banda directa.

Para determinar el coeficiente de absorción α se utilizó la ecuación:

$$\alpha = (2,302 \frac{A}{d}) \quad (4.1)$$

Utilizando los valores de absorbancia (A) obtenidos mediante UV-Vis y el espesor de la película (d) obtenido mediante observaciones de sección transversal en MEB.

La energía de banda prohibida, se calculó mediante la extrapolación de la porción lineal de la curva obtenida, graficando $(\alpha h\nu)^2$ del modelo de Tauc y la energía del fotón ($h\nu$), al

intersecar con dicha energía fotónica, obtenemos el valor de E_g (Figura 4.25).

A continuación, se muestran las gráficas para los valores de la banda de energía prohibida y su tabla respectiva de acuerdo a las variaciones del valor de E_g en los distintos días de caracterización.

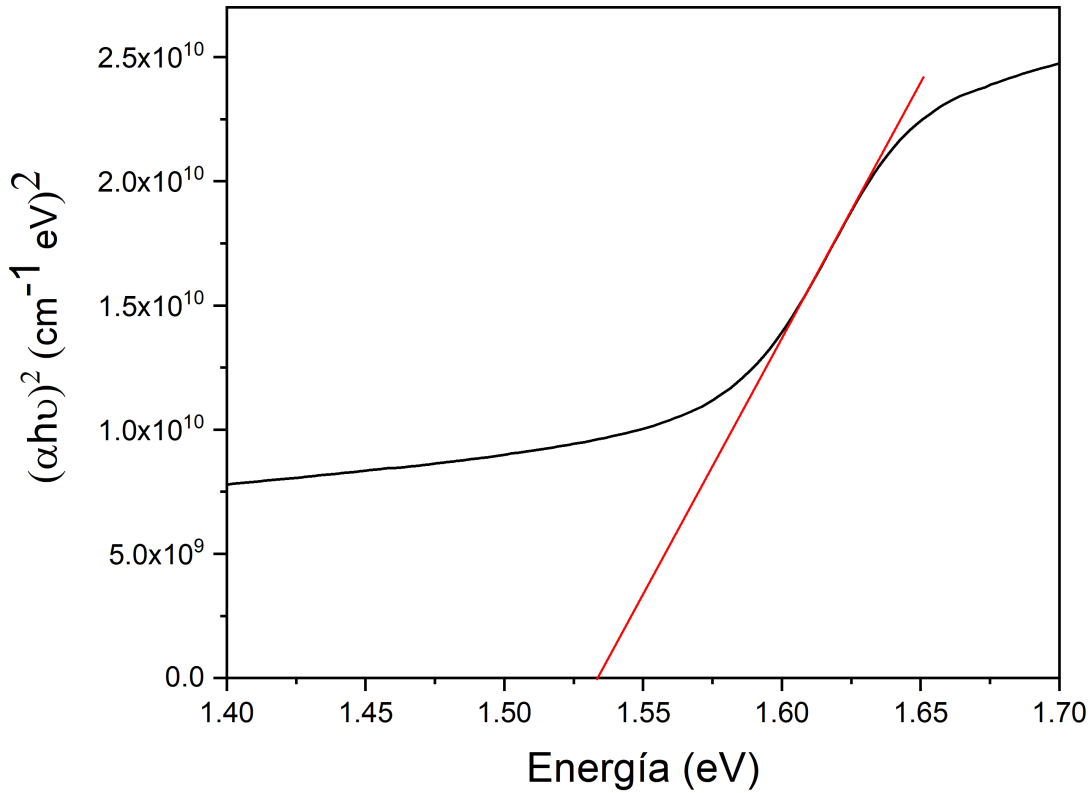


Figura 4.25: Energía de banda prohibida de la perovskita base en el día 0 de síntesis

Tabla 4.7: Energía de banda prohibida de la perovskita base en el transcurso de los días

Día	E_g (eV)
0	1.53
7	1.52
14	1.51
21	1.51
28	1.51
35	1.52
42	1.51
48	1.52
56	1.52

La energía de la banda prohibida de la perovskita base (Tabla 4.7), varía entre 1.51-1.53 eV, desde el día 0 de síntesis, hasta el día 56. A pesar de que el difractograma, muestra degradación a partir del día 7, su E_g se mantiene casi constante, ya que la estructura cristalina continua siendo tetragonal y la presencia de PbI_2 no la altera significativamente.

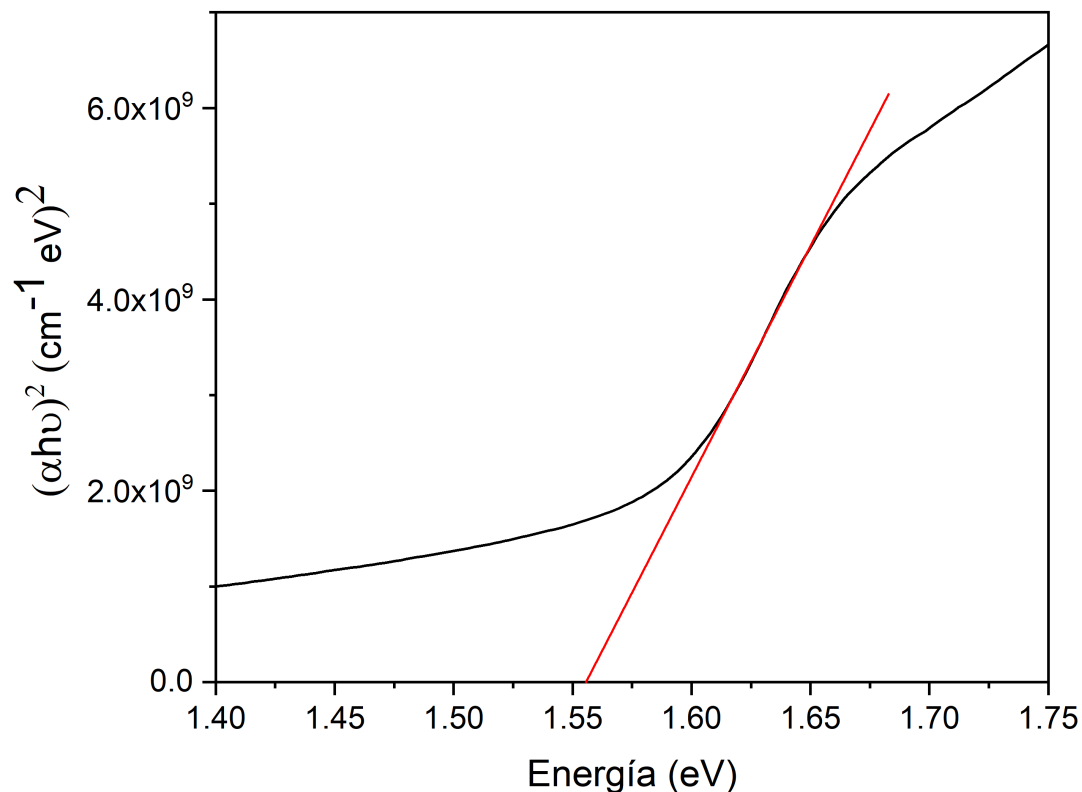


Figura 4.26: Energía de banda prohibida en el día 0 de síntesis de la perovskita dopada al 10 %

En la Figura 4.26 se muestra la energía de banda prohibida en la perovskita dopada al 10 % en el transcurso de los días, dicha energía es de 1.55 eV aproximadamente, ya que no varía de modo relevante; puesto que para el día 42 posterior a la síntesis, E_g es de 1.53 eV.

Aunque la perovskita base no muestra disminución en el valor de E_g a pesar de su pronta degradación, en la perovskita con dopaje al 10 % puede existir una relación de dichos parámetros, ya que el valor de E_g disminuye a 1.53 eV en el día 28 (Tabla 4.8), día en el que en el difractograma de la muestra comienza a presentarse el plano referente al PbI_2 .

Tabla 4.8: Energía de banda prohibida de la perovskita dopada al 10% en el transcurso de los días

Día	E_g (eV)
0	1.55
7	1.56
14	1.56
21	1.56
28	1.53
33	1.55
42	1.53

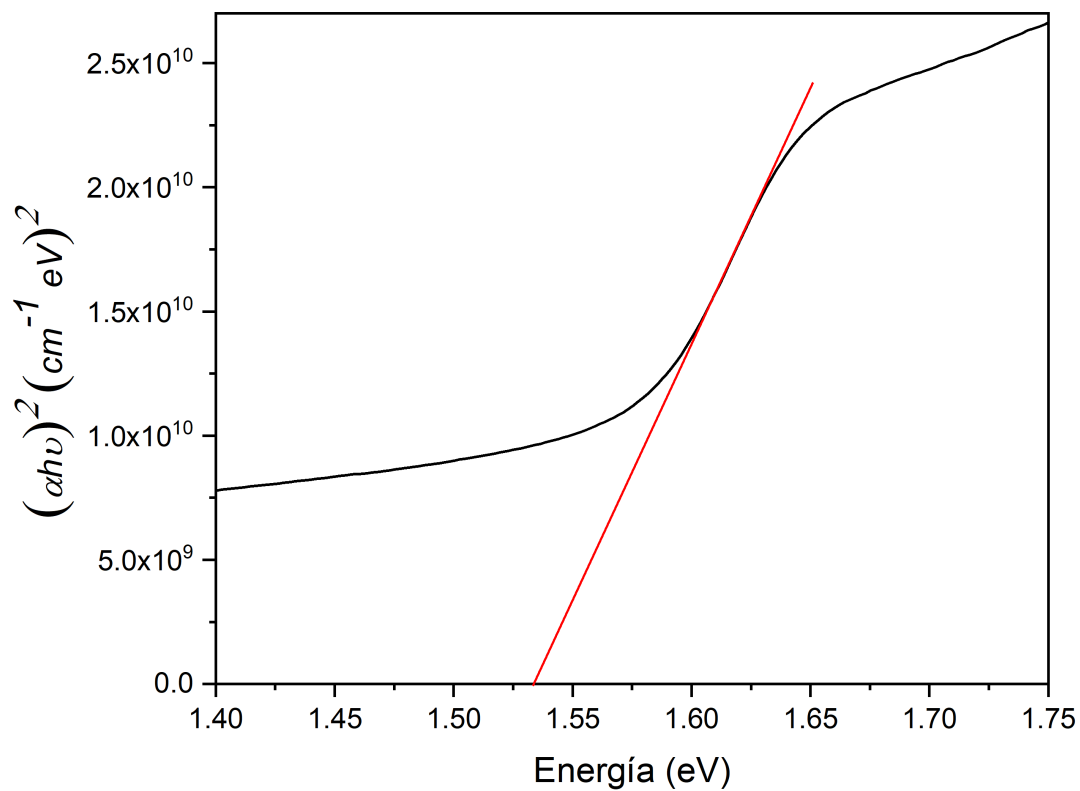


Figura 4.27: Energía de banda prohibida en el día 2 de síntesis de la perovskita dopada al 25%

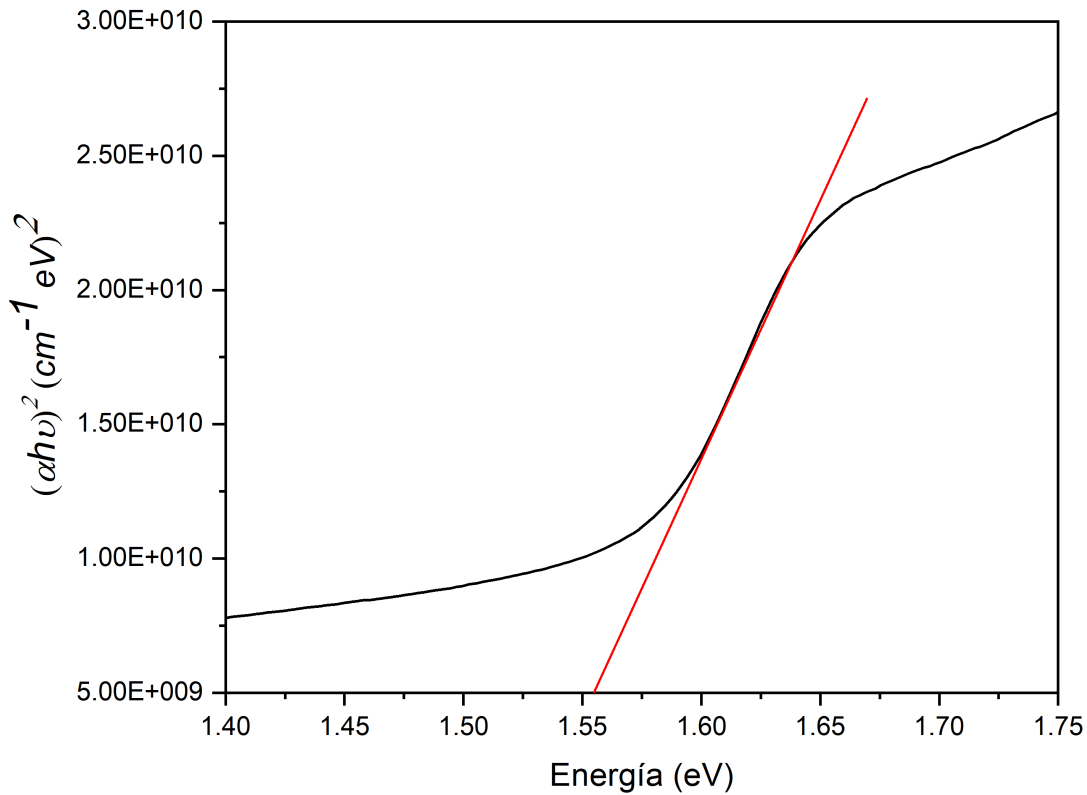


Figura 4.28: Energía de banda prohibida de la perovskita dopada al 25 % en el día 830

Tabla 4.9: Energía de banda prohibida de la perovskita dopada al 25 % en el transcurso de los días

Día	E_g (eV)
2	1.53
9	1.56
29	1.56
37	1.57
43	1.57
50	1.57
830	1.57

Todos los gráficos hechos con el modelo de Tauc, han mostrado un comportamiento

muy similar. En las Figuras 4.27 y 4.28 se muestran las gráficas de E_g de la perovskita dopada al %25 para el día 2 y el día 830 respectivamente, después de su síntesis, dichas gráficas no muestran ningún cambio significativo en puesto que el valor de E_g comienza con 1.53 eV para el día 2 después de la síntesis y termina con un valor de 1.57 eV para el día 830, mismo que se mantiene aproximadamente desde el día 9 (Tabla 4.9)

Las curvas de Tauc demostraron que las bandas de energía del material, son bandas directas permitidas, ya que utilizamos el exponente $n=2$ para el ajuste de la curva.

Las bandas de energía prohibida calculadas a partir de la extrapolación de la parte lineal de la curva Tauc, se mantuvieron en un rango de 1.51-1.57 eV, lo cual se asemeja al valor de 1.54 eV, correspondiente a E_g de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, que se encuentra dentro del rango ideal de E_g reportado en la literatura [27].

Conclusiones

Los distintos métodos de caracterización como la difracción por Rayos X, la espectrofotometría UV-Vis y la microscopía electrónica de barrido, han mostrado resultados para los compuestos con dopaje y el compuesto base muy similares.

Los difractogramas demostraron que los compuestos dopados presentan mayor estabilidad que el compuesto base, ya que este comienza a degradarse en el día 7, a diferencia de la perovskita con menor dopaje que comienza su degradación en el día 28 y la perovskita con mayor dopaje entre el día 50 y 830.

Por otro lado, nuestros resultados también nos indican que la introducción de una pequeña cantidad de SnCl_2 al compuesto base, no altera la estructura cristalina tetragonal que este presenta, puesto que no se muestran fases adicionales a las que se presentan en el difractograma del compuesto base, lo cual es favorable para el transporte de carga. Como antes se mencionó, la estructura tetragonal presenta mayor estabilidad en condiciones ambientales y mayor conductividad que la fase cúbica.

Además, la banda de energía prohibida, calculada a partir de mediciones UV-Vis para compuestos híbridos dopados, confirman que el dopaje controlado nos permite obtener un compuesto más estable sin cambios significativos, puesto que la banda de energía prohibida para el compuesto con dopaje al 25 % se mantuvo alrededor de 1.56 eV hasta el día 830, bastante similar al compuesto base. Lo anterior nos indica que este semiconductor de banda directa se mantuvo estable durante más de dos años gracias a la introducción de SnCl_2 .

Esto se debe a que el cloro estabiliza la estructura, ya que efectivamente se cumple la hipótesis de este trabajo al observar que el estaño y el cloro logran sustituir adecuadamente al plomo y al yodo respectivamente, puesto que el peso atómico de cada muestra, presenta la estequiometría calculada teóricamente.

Con base a los resultados presentados anteriormente, se puede decir, que el material es un semiconductor con una brecha de energía prohibida entre los 1.51 y 1.57 eV, que posee una transición directa permitida y que además posee un alto coeficiente de absorción, con un valor de 10^4 .

Perspectivas a futuro

Existen distintas maneras de mejorar la estabilidad de la estructura de la perovskita base ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), ya sea variando la cantidad y/o calidad de los precursores, utilizando diferentes parámetros de depositación o hasta un segundo solvente que permita una cristalización favorable para el uso fotovoltaico. En el caso de las perovskitas de este trabajo, que fueron dopadas con SnCl_2 , puesto que si se observó una mayor estabilidad gracias al proceso de cristalización y la obtención de películas uniformes, se tiene como objetivo continuar trabajando con el compuesto dopado y agregar un segundo dopaje de CsCl .

La energía de formación calculada para la separación de fases aumenta cuando el ion de CH_3NH_3 (MA) se reemplaza por Cs y, por lo tanto, la sustitución de Cs disminuye la inestabilidad química intrínseca de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Por otro lado, se ha informado el aumento de la estabilidad térmica del compuesto CH_3NH_2 por el dopaje de Cs, debido a que el Cs incorporado, suprime los defectos de estado relacionados con las vacancias del haluro durante el tratamiento térmico [30]. Dicho lo anterior, agregar un precursor de CsCl puede derivar en una mayor estabilidad que el compuesto solamente dopado con 25 % de SnCl_2 , puesto que el Cl también juega un papel importante al retardar la formación de la perovskita teniendo como consecuencia una cristalización preferencial, disminuyendo así los sitios de nucleación y un mejor transporte de carga gracias a la electronegatividad del Cl, por otro lado, es importante considerar la cantidad de dopante que se introduce y que cambios se presentan en los parámetros de red.

Bibliografía

- [1] Neamen, D. (1992). Semicnductor physics and devices. Nueva York: McGraw-Hill.
- [2] Jäger, K et al. (2014). Solar Energy Fundamentals, Technology, and Systems. Delft University of Technology, Delft.
- [3] Oyola, J., Gordillo G, G. (2007). Estado del arte de los materiales fotovoltaicos y de la tecnología solar fotovoltaica. PROSPECTIVA, 5, 11.
- [4] Luque, A., Viacheslav, A. (2007). Concentrator Photovoltaics. Berlin: Springer-Verlag.
- [5] Moises, C., Martínez, A. et al. (2020). Estado actual de los sistemas fotovoltaicos basados en perovskitas. CienciaAcierta, 61, 2230.
- [6] Oku, T. (2015). Crystal Structures of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells. Solar Cells: New Approaches and Reviews, InTech, Rijeka, 7, 77.
- [7] Diana, M. (2016). Películas Orgánico-Inorgánicas con Estructura Perovskita como Capa Activa en Dispositivos Fotovoltaicos [Tesis de Licenciatura]. Centro de Investigaciones Ópticas, León Guanajuato.
- [8] Sha, W. E. I., Ren, X., Chen, L., and Choy, W. C. H (2015). The efficiency limit of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells. Applied Physics Letters, 106, 221104.
- [9] Shi, T., Yin, W.-J. et al. (2015). Unipolar self-doping behavior in perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Applied Physics Letters, 106, 103902.

- [10] Wang, P., Zhang, X., Zhou, Y. et al. (2018). Solvent-controlled growth of inorganic perovskite films in dry environment for efficient and stable solar cells. *Nat. Commun.* 9, 2225.
- [11] Torres-Martínez, D. Y., Millán, M., Aguilar, B., Navarro, O. (2020). Synthesis and characterization of $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite thin films obtained in one step. *Physica B: Condensed Matter*, 585, 412081.
- [12] Acuna, D. (2016). Síntesis y caracterización de perovskitas híbridas $CH_3NH_3PbI_3$ para su aplicación en celdas solares [Tesis de maestría]. Universidad Autónoma de Nuevo León Facultad de Ingeniería Mecánica y eléctrica.
- [13] Niemann, R., Kontos, A. et al. (2016). Halogen Effects on Ordering and Bonding of $CH_3NH_3^+$ in $CH_3NH_3PbX_3$ (X = Cl, Br, I) Hybrid Perovskites: A Vibrational Spectroscopic Study. *The Journal of Physical Chemistry*. 120, 2509.
- [14] Atta, N. F., Galal, A. et al (2016). Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications. *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*. 4, 1280.
- [15] Tilley, R. (2006). *Crystals and crystal structures*. Inglaterra: John Wiley and Sons.
- [16] Kittel, C. (1997). *Introducción a la física del estado sólido*. Nueva York: John Wiley and Sons.
- [17] Goldstein, J. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Nueva York: Kluwer Academic.
- [18] Martínez, A. (2010). Microanálisis de energías por dispersión de Rayos-X (XEDS). Universidad de Málaga Recuperado de <https://www.uma.es/sme/nueva/Documentos/EDXS.pdf>
- [19] Ipohorski, M., Bozzano, P. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e investigación*, 63, 43.

- [20] Torres, D. (2009). Estudio de las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de películas delgadas de SnO_2 obtenidas por la técnica Sol-Gel [Tesis de Maestría]. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Querétaro.
- [21] Owen, T. (2000). Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy. Waldbronn: Agilent Technologies.
- [22] Moreno, J. (2018). Determinación de la energía de brecha prohibida de compuestos presentes en mezclas de polvos: sistemas bifásicos [Tesis de Licenciatura]. Facultad de ingeniería química de la Universidad Autónoma de Puebla.
- [23] Kojima, A. (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. American Chemical Society, 131, 6050.
- [24] Aguilar, B., Navarro, O. et al. (2022). Stability Improvement of $CH_3NH_3PbI_3$ hybrid perovskite through tin and chlorine doping. Rev. Mex. Fis, 69, 5.
- [25] Tai, E. G., Wang, R. T., Chen, J. Y., Xu, G. (2019). A Water-Stable Organic-Inorganic Hybrid Perovskite for Solar Cells by Inorganic Passivation. Crystals, 9, 83.
- [26] Jeon, N. J., Noh, J. H., Yang, W. S., Kim, Y. C. et al. (2015). Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. Nature, 517, 476.
- [27] García, L., Andrade, L. (2015). Influencia de los parámetros de fabricación en la eficiencia de celdas de perovskita y caracterización por espectroscopía de impedancias. Universidad de los Andes.
- [28] Zhang, B., Zhang, M., Pang, S. et al. (2016). Carrier Transport in $CH_3NH_3PbI_3$. Films with Different Thickness for Perovskite Solar Cells. Advanced Materials Interfaces, 3, 1600327.
- [29] Tong, J., Gong, J. et al. (2021). High-performance methylammonium-free ideal-band-gap perovskite solar cells, Matter, 4, 1365.

- [30] Fan, Y., Qin, H., Ye, W., Liu, M., Huang, F., Zhong, D. (2018). Improving the stability of methylammonium lead iodide perovskite solar cells by cesium doping. *Thin Solid Films*, 667, 40.