

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

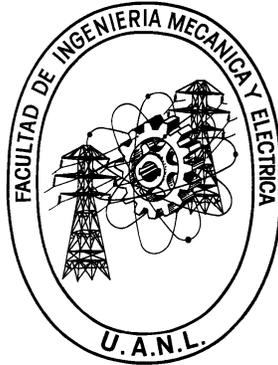
**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PEROVSKITAS HIBRIDAS
 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES**

**POR
DANIEL ARTURO ACUÑA LEAL**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

ENERO 2016

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



”Síntesis y caracterización de perovskitas híbridas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ para su aplicación en celdas solares“

Por:
DANIEL ARTURO ACUÑA LEAL

EN OPCION AL GRADO DE:
MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

ENERO 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “**Síntesis y caracterización de perovskitas híbridas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ para su aplicación en celdas solares**” realizada por el estudiante Daniel Arturo Acuña Leal, con matrícula 1377237, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

COMITÉ DE TESIS

Dra. Bindu Krishnan
Asesora

Dra. Shadai Lugo Loredo
Revisora

Dr. David Avellaneda Avellaneda
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Enero 2016

DEDICATORIA

Quiero dedicar esta tesis a mi madre: Laura Leal Moreno, a mi abuela Q.E.P.D: Bertha Moreno Viuda de Leal, y a mi tía: Yolanda Leal Moreno; ya que es gracias a todo su apoyo, todas sus enseñanzas, todo el amor que me dedicaron incondicionalmente cada día de mi vida y sus vidas, que yo puedo estar en estos momentos escribiendo la dedicatoria del trabajo que ustedes me inculcaron a sacar adelante, con esfuerzo, dedicación y responsabilidad. Es gracias a ustedes que ahora yo encontré la carrera que amo, y mi vocación en esta vida.

Por todo lo que yo soy ahora solo puedo decirles:

¡GRACIAS!

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecerle, primero que nada, a Dios, por haberme dado la vida, sabiduría y la oportunidad de haber llegado hasta este punto.

A mi madre: Laura Leal Moreno, a mi abuela Q.E.P.D.: Bertha Moreno Viuda de Leal, y a mi tía: Yolanda Leal Moreno, por ser mis ejemplos a seguir y por haberme educado.

A mi asesora: la doctora Bindu Krishnan, ya que gracias a sus comentarios, recomendaciones, apoyo y sabiduría, este trabajo salió adelante y con excelentes resultados.

A mi novia: Maricruz Arizpe Padilla, ya que gracias a su amor y a su apoyo y motivación este documento pudo terminarse a tiempo.

A CONACyT: por la beca adquirida para desarrollar este trabajo de tesis, a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica/Universidad Autónoma de Nuevo León por el lugar de trabajo para la realización de este proyecto y a CEMIE-sol proyecto 35 por el apoyo brindado para este trabajo.

A la doctora Selene Sepúlveda Guzmán: gracias por todo su apoyo al proporcionarme un espacio en su laboratorio para trabajar, su equipo de spin coating y su paciencia.

Al doctor Jorge Luis Menchaca: por haberme facilitado el microscopio de fuerza atómica para obtener las micrografías de las muestras

Al doctor Ricardo Obregón Guerra: por su apoyo en DRX en los momentos que más lo necesitaba.

A Lizeth Reyna Ovalle Flores: por ser siempre una gran amiga y apoyarme siempre en todo momento, no cambies nunca golda.

A Nallaly Berenice Mata Carrizal: por ser siempre una excelente consejera, amiga y una gran persona, por estar conmigo siempre desde la licenciatura.

A mis amigos y compañeros de aventuras de la maestría: ya que gracias a ellos, este desafío de la maestría fue una aventura. Con esas discadas improvisadas, las importadas, reuniones casuales y el café matutino y vespertino. Todos ustedes: Luna, Mata, Olivares, Wlfrano, Johanna, Douglas, Paco, Luis, Campos y el Señor Uriel. A todos ustedes: ¡Gracias por todo!

A mis amigos y compañeros de laboratorio: Dorian, Agustín, Iván, Lucio, Vanessa, Vineetha y Jacob. Gracias por sus ocurrencias y por hacer de los días en el laboratorio más amenos y agradables.

A mis amigos de doctorado: Ernesto, Gris, Isabel y Linda. Ya que con sus consejos, apoyo y amistad logré sacar adelante este trabajo.

A Shadai Lugo Loredó: por su amistad y sus grandes consejos y apoyo durante su estancia en FIME.

Contenido

Capítulo 1: Introducción.....	1
1.2. Antecedentes de yoduro de plomo metilamonio.....	3
1.3. Hipótesis.....	28
<i>1.3.1. Objetivo general.....</i>	<i>28</i>
<i>1.3.2. Objetivos específicos.....</i>	<i>28</i>
Capítulo 2: Síntesis de películas delgadas y técnicas de caracterización... 	31
2.1. Definición de película delgada.....	31
2.2. Métodos de síntesis.....	32
2.3. Spin coating.....	34
2.4. Técnicas de caracterización de películas delgadas.....	41
2.4.1. Difracción de rayos x.....	42
2.4.2. Espectroscopia de Uv-Vis.....	44
<i>2.4.2.1. Calculo del coeficiente de absorción y brecha de energía prohibida....</i>	<i>46</i>
2.4.3. Microscopía de fuerza atómica.....	47
2.4.4. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos x.....	49
2.4.5. Propiedades eléctricas.....	50
Capítulo 3: Metodología experimental.....	55
3.1. Síntesis de polvos de PbI_2.....	56
3.1.1. Síntesis de películas delgadas de PbI_2.....	57
3.2. Síntesis de películas delgadas de $CH_3NH_3PbI_3$.....	66
3.3. Caracterización de películas delgadas.....	70
Capítulo 4: Resultados y discusión.....	74
4.1. Películas de PbI_2.....	74
4.1.1. Caracterización estructural.....	74

4.1.2. Medición del espesor.....	79
4.1.3. Composición química.....	80
4.1.4. Morfología.....	84
4.1.5. Propiedades ópticas.....	91
<i>4.1.5.1. Calculo del coeficiente de absorción y brecha de energía prohibida....</i>	<i>93</i>
4.1.6. Propiedades eléctricas.....	99
4.2. Películas de CH₃NH₃PbI₃.....	101
4.2.1. Caracterización estructural.....	101
4.2.2. Medición del espesor.....	109
4.2.3. Composición química.....	110
4.2.4. Morfología.....	121
4.2.5. Propiedades ópticas.....	125
<i>4.2.5.1. Calculo del coeficiente de absorción y brecha de energía prohibida...126</i>	<i>126</i>
4.2.6. Propiedades eléctricas.....	128
Capitulo 5: Conclusiones y trabajo futuro.....	135

Capítulo 1: Introducción

En este capítulo, se abordará el tema de los materiales tipo perovskita, y en particular, se hablará acerca de las propiedades y el desarrollo en la investigación de los materiales $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y sus variantes, ya que en los últimos años, ha habido un gran auge en este y otros tipos de materiales para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Entre los ejemplos de tecnologías emergentes de celdas solares, se pueden citar las celdas multiunión, el material CZTS y las perovskitas híbridas.

1.1 Materiales tipo perovskita

Las perovskitas son compuestos que tienen la fórmula general ABX_3 , donde A y B son dos cationes de diferentes tamaños, y X es un anión que se enlaza con ambos. Son llamadas así por el compuesto CaTiO_3 cuya celda unitaria se muestra en la figura 1: el átomo A, que es el átomo de calcio, se encuentra en el centro de la celda unitaria, y está coordinado a 8 átomos B (Ti) en los vértices y a 12 átomos X (oxígenos) en las aristas [1].

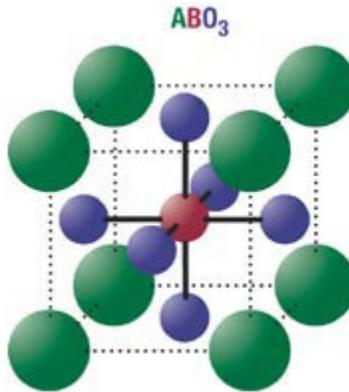


Figura 1.1: La celda unitaria de CaTiO_3 . Las esferas verdes representan al Ca, las esferas azules representan al O, mientras que la esfera roja representan al Ti.

La estructura tipo perovskita se relaciona con la estructura sal de roca: forman un arreglo compacto cúbico (ccp por sus siglas en inglés) con capas paralelas a la familia de planos $\{111\}$, como es descrito por la figura 2a. Los cationes Na y Ti ocupan los sitios octaédricos, sin embargo, en la estructura NaCl, todos los sitios

octaédricos están ocupados, mientras que en las estructuras tipo perovskita, solo un cuarto de estos sitios están ocupados (ver figura 2b). Las perovskitas también son consideradas como una estructura base de octaedros de TiO_6 que comparten los vértices y con calcio en intersticios de coordinación-12. La coordinación octaédrica se muestra en la figura 2a y 2c: cada uno de los oxígenos de este octaedro está compartido con otro octaedro, este acomodo es lineal, por lo que se unen en los vértices para formar hojas, y hojas vecinas se unen para formar una estructura tridimensional.

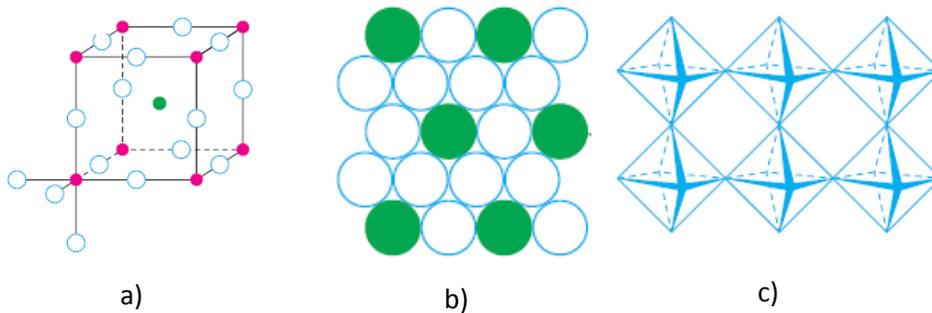


Figura 1.2: a) arreglo ccp y coordinación octaédrica de Ti con O. Las esferas rojas corresponden al Ti, mientras que las esferas azules corresponden al O y la esfera verde corresponde al Ca. b) sitios octaédricos en la estructura tipo perovskita. c) arreglo octaédrico de TiO_6 . Obtenidas de la referencia [2].

También existen estructuras tipo perovskitas no cúbicas, distorsionadas. La menor simetría ocurre al enfriar la estructura cúbica de alta temperatura, y el arreglo de octaedros podría estar ligeramente torcido o distorsionado. Esto se asocia con el requerimiento en tamaño de los sitios A coordinación-12 y los sitios B coordinación-6, y los ajustes requeridos para acomodar cationes de diferentes tamaños. Esto se explica utilizando el factor de tolerancia, t , definido como la razón de las longitudes de enlace entre los átomos A y O con los átomos B y O:

$$t = \frac{\sqrt{2}r_{A-O}}{2r_{B-O}} \quad (1.1)$$

Donde: r_{A-O} es la longitud del enlace entre los átomos A y O, y r_{B-O} es la longitud del enlace entre los átomos B y O. En una perovskita cúbica ideal, como las longitudes de enlace se relacionan con la celda unitaria, los valores de t se encuentran entre 0.9 y 1. Para valores de $t > 1$, el sitio B es mayor que el ideal. Si t es solo ligeramente mayor que 1.0, la estructura se distorsiona, pero sigue siendo una estructura tipo perovskita. Para desviaciones mayores que $t = 1.0$, el ion B exige un sitio más pequeño, de un número de coordinación menor, y la estructura cambia por completo. Para factores de tolerancia pequeños, entre 0.85 y 0.9, muchos tipos diferentes de distorsión estructural pueden ocurrir, debido a que el catión A es muy pequeño para este sitio. Estas distorsiones involucran, por lo general, una rotación o una inclinación de los octaedros BX_6 . Como consecuencia, algunos, o todos los enlaces B-X-B dejan de ser lineales, para parecerse a un enlace tipo zig-zag, lo cual tiene el efecto de reducir el sitio del catión A [2].

Las perovskitas cúbicas no son muy comunes; incluso la perovskita $CaTiO_3$ se encuentra ligeramente distorsionada. La perovskita $SrTiO_3$ no está distorsionada. A partir de ciertas rotaciones de octaedros, los huecos en ciertos tipos de estructuras pueden alcanzar empaquetamientos más densos, y los huecos en dichas estructuras pueden adaptarse al tamaño del sitio A de una perovskita. Estas inclinaciones de los octaedros permiten la variación del número de coordinación y la orientación de los poliedros que conforman la estructura. Como se mencionó anteriormente, las perovskitas distorsionadas poseen menor simetría, lo cual es de suma importancia en sus propiedades eléctricas y magnéticas [3].

1.2 Antecedentes del yoduro de plomo metilamonio ($CH_3NH_3PbI_3$)

Las perovskitas híbridas han ganado la atención de los investigadores desde el año 2009, cuando el grupo de Miyasaka y colaboradores produjeron el material $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) y $CH_3NH_3PbBr_3$ como un sensibilizador en una celda de unión líquida, obteniendo eficiencias (PCE por sus siglas en inglés) del 3-4% [4]. La figura 1.3 muestra las curvas I-V de las celdas obtenidas con dichos materiales y los espectros de eficiencia cuántica interna.

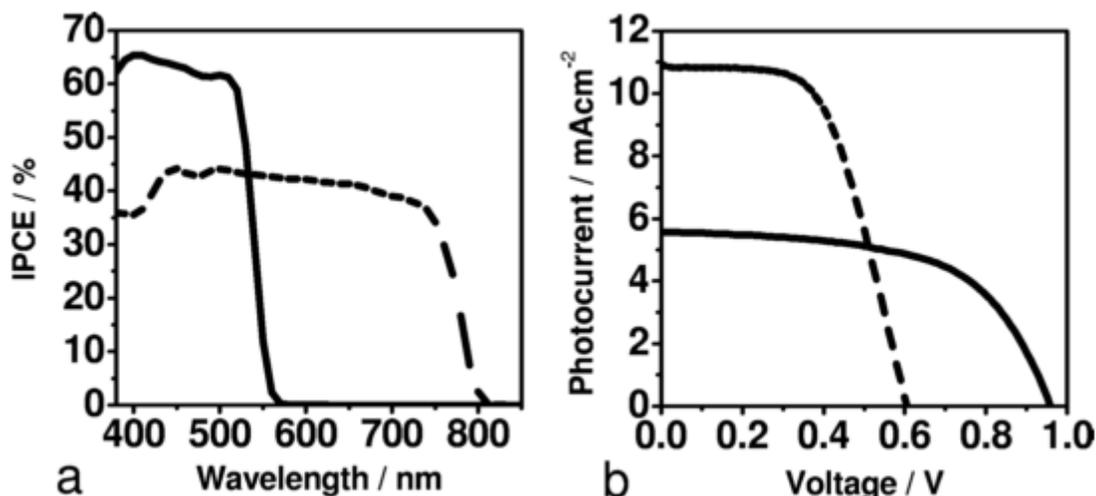


Figura 1.3: a) eficiencia cuántica interna y b) curvas I-V de, de los materiales $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (línea sólida) y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (línea punteada). Reimpreso con permiso de J. Am.Chem. Soc. Vol. 131, 17 [4], Copyright 2009, American Chemical Society.

Sin embargo, las primeras perovskitas de este tipo fueron reportadas por Weber en 1987 usando métodos de solución [5]. Así mismo, el grupo de Calabrese ha trabajado con perovskitas de cadenas más largas y con diferentes aniones [6].

Las perovskitas MAPbI_3 poseen una estructura cristalina pseudo-cúbica (tetragonal), la cual es una fase que se presenta a temperatura ambiente. La transición a la fase cúbica está acompañada de una ligera distorsión de los octaedros de PbI_6 alrededor del eje c. Los cationes CH_3NH_3^+ no pueden estar fijos en sus posiciones, por lo cual, sus posiciones son desordenadas coordinadas con 8 vecinos. Al reducir la simetría hasta obtener la fase ortorrómbica de baja temperatura, el catión CH_3NH_3^+ ya permanece fijo en sus posiciones correspondientes. Las fases de esta perovskita con sus respectivas temperaturas de transición son [5]:

- Fase cúbica: temperaturas mayores a 327.4 K
- Fase tetragonal: temperaturas entre 161.2 a 327.4 K
- Fase ortorrómbica: temperaturas menores de 162.2 K

Las propiedades ópticas de la perovskita MAPbI_3 son bastante interesantes. Los espectros de absorción a temperatura ambiente no muestran picos debido a

excitones, ya que la energía de enlace de estos es de 45 meV, la cual es mayor que la energía térmica a temperatura ambiente (25 meV). Al reducir la temperatura a 77 K, ya aparecen bandas de absorción óptica, las cuales son debidas al exciton. Estas bandas se forman debido a la transición de los orbitales $Pb^{2+}(6s)$ a los orbitales $Pb^{2+}(6p)$ [7]. La figura 1.4 presenta los espectros de absorción del $CH_3NH_3PbI_3$ y $CH_3NH_3PbBr_{3-x}Cl_x$.

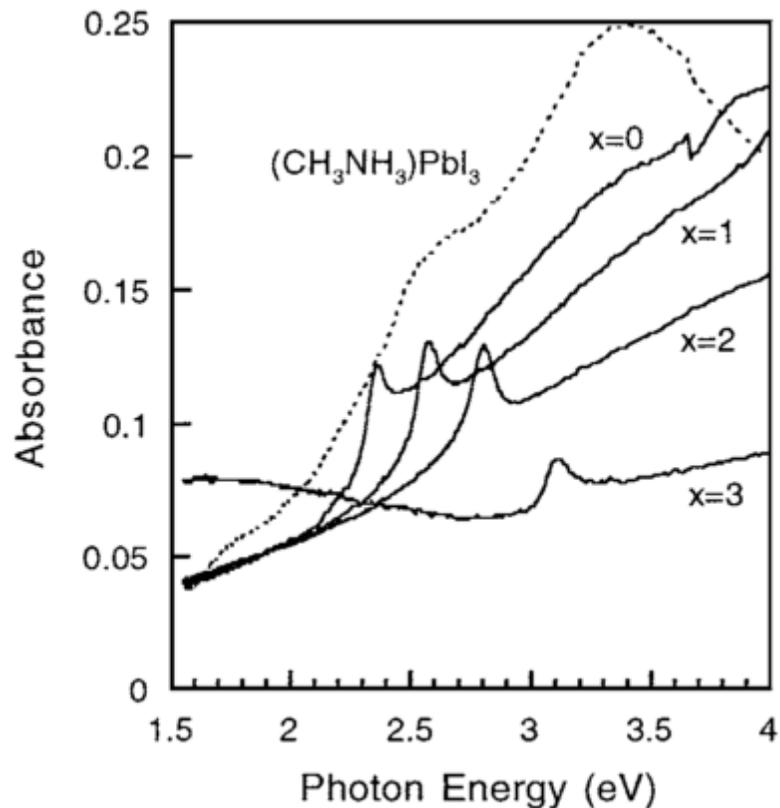


Figura 1.4: espectros de absorción del $CH_3NH_3PbI_3$ (línea punteada) y $CH_3NH_3PbBr_{3-x}Cl_x$ (línea sólida). Tomada de la referencia [7]. Reimpreso con el permiso de Journal of Materials Science, 2002, Vol. 37, 17. Springer Copyright 2002 [7].

Estas perovskitas poseen brechas de energía directas de 1.5 eV. Los niveles de energía de sus bandas de conducción y de valencia son: -3.93 y -5.43 eV respectivamente [8]. Los coeficientes de absorción en estas perovskitas son tan altos como 10^4 cm^{-1} [9]. La figura 1.5 presenta el coeficiente de absorción de puntos cuánticos de la perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ sensibilizando a una película de

TiO₂ en donde se demuestra que, incluso en forma de puntos cuánticos sensibilizando al TiO₂, las perovskitas alcanzan altos coeficientes de absorción, tan altos como 10⁴ cm⁻¹.

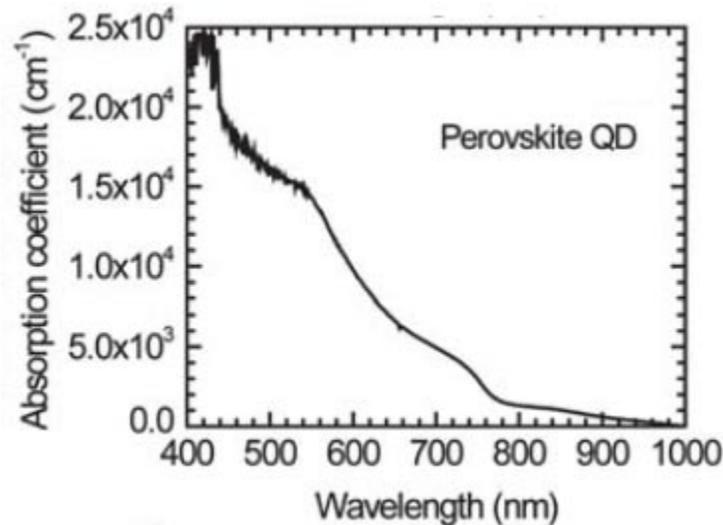


Figura 1.5: coeficiente de absorción de la perovskita CH₃NH₃PbI₃ sobre TiO₂. Reimpreso con el permiso de *Nanoscale*, 2011, 3, 4088-4093. Copyright 2011, Royal Chemical Society [9].

La ingeniería de brechas de energía en estos materiales es posible al cambiar los aniones por otros similares de la misma familia de la tabla periódica. Por ejemplo, para fabricar la variante CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x, se requiere de una energía de 160 meV para introducir los iones Cl dentro de la red y formar el material. Otra variante es la perovskita CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x, la energía requerida para introducir el átomo de Br en la red es 50 meV. El hecho de introducir otros aniones induce cambios estructurales y en las propiedades del material. Dependiendo de la cantidad de Br y Cl introducidas en la perovskita original, las brechas de energía pueden modificarse desde 1.5 eV para la perovskita CH₃NH₃PbI₃ hasta 2.32 eV y 3.1 eV para las perovskitas CH₃NH₃PbBr₃ y CH₃NH₃PbCl₃ respectivamente [10].

Las perovskitas poseen un carácter ambipolar, es decir, pueden tener conductividad tipo p o tipo n, dependiendo de las condiciones de síntesis y de los precursores usados. Además, las longitudes de difusión de las perovskitas MAPbI₃ son de 0.1 μm para ambos portadores de cargas [10].

A continuación, se citan los trabajos en los que se han sintetizado diversos tipos de perovskitas, así como los esfuerzos para mejorar sus propiedades.

Como ya se mencionó, el grupo de Miyasaka en el año 2009 fabricaron celdas solares electrolíticas utilizando los materiales MAPbI_3 y MAPbBr_3 . La obtención de las películas delgadas se llevó a cabo por un proceso de spin coating, en el cual, una solución al 20% en peso de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ y PbBr_2 disueltos en DMF se depositó sobre TiO_2 , de esta manera se obtuvieron películas delgadas de MAPbBr_3 . Las películas delgadas de MAPbI_3 se obtuvieron por un procedimiento similar, solo que utilizando una solución al 8% en peso de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y PbI_2 en γ -butirolactona (GBL). Durante el proceso de depósito, hubo un cambio de color durante el proceso de secado que se atribuye a la formación del compuesto en el estado sólido. Para la MAPbBr_3 fue de películas sin color a un color amarillo, mientras que para las películas de MAPbI_3 fue de un color amarillo a café oscuro. Los picos de difracción para el compuesto de bromo estuvieron presentes en ángulos 2θ de 14.77° , 20.97° , 29.95° , 42.9° y 45.74° que se asignan a los planos (100), (110), (200), (220) y (300) de una estructura de perovskita cúbica. Los picos de difracción para la perovskita MAPbI_3 corresponden con los ángulos 2θ 14.00° y 28.36° para los planos (110) y (220) de la estructura tetragonal. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran que ambos compuestos cristalizan como nanopartículas depositadas sobre el TiO_2 (tamaño aproximado: 2-3 nm). La espectroscopia de fotoelectrones reveló que la banda de valencia para el compuesto de yodo y bromo fue de 5.44 eV y 5.38 eV respectivamente [4].

En el año 2011, Park y colaboradores sintetizaron la perovskita MAPbI_3 al mezclar polvos de yoduro de metilamonio (MAI) y PbI_2 en una concentración equimolar en GBL. Se trabajaron diferentes concentraciones en peso se variaron desde el 10.05% hasta el 41.22% en peso (10.05, 20.13, 30.18, 40.26 y 41.22). Se dio un tratamiento térmico que va desde los 40°C hasta los 160°C por 30 minutos. Los patrones de difracción de rayos x revelan que la estructura de la perovskita es una estructura tetragonal. La figura 1.6 muestra un patrón de difracción de rayos X de dicha perovskita recién obtenida [9].

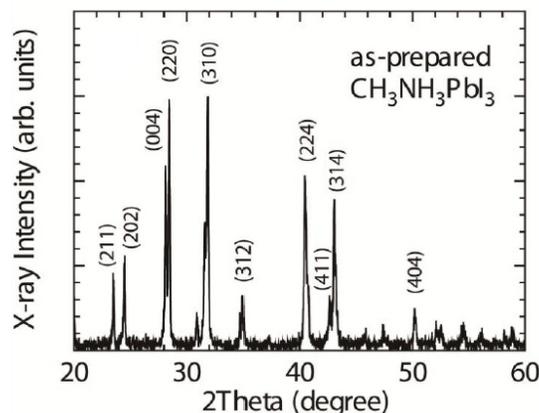


Figura 1.6: patrón de difracción típico de las perovskitas MAPbI_3 recién obtenidas. Poseen una estructura tetragonal. Tomada de la referencia [Nanoscale, 2011, 3, 4088; Reproducido con el permiso de la Royal Society of Chemistry]

Al cambiar la concentración de los precursores se presenta un cambio en la coloración de las películas, siendo amarillas en 10.05% en peso y cambiando gradualmente a negras hasta una concentración de 40.26% en peso. Los espectros de absorción de Uv-Vis muestran que conforme se incrementa la concentración, la intensidad de la absorción también se incrementa junto con el inicio de la absorción, lo cual explica el cambio en la coloración. Sin embargo, la brecha de energía del material no se ve afectada por el cambio en la concentración [9].

En el año 2012, el grupo de Etgar lograron fabricar una celda solar por la heterounión entre el TiO_2 y la perovskita MAPbI_3 . La síntesis de la perovskita se llevó a cabo como se muestra a continuación: al gotear una solución al 40% en peso de MAI y PbI_2 disueltas en GBL y mediante su posterior depósito como película delgada por spin coating (2000 r.p.m. durante 30 segundos) bajo condiciones de caja de guantes. La película cambió de color al secarla a temperatura ambiente indicando la formación de la perovskita en estado sólido. Las películas fueron horneadas en argón durante 15 minutos a 100°C . Las películas poseen una estructura tetragonal como lo revela difracción de rayos X [11].

En el año 2012, Kim y colaboradores obtuvieron una celda solar en estado sólido usando la perovskita MAPbI_3 como material absorbedor. Ellos presentan entre las caracterizaciones del material tipo perovskita, el espectro de reflectancia difusa, el cálculo del coeficiente de absorción óptica usando la función de Kubelka-Munk y la brecha de energía del material a partir de estos datos. Además, presentan el espectro de la banda de valencia usando espectroscopia de emisión de fotoelectrones. Los autores encontraron que la brecha de energía del material es de 1.5 eV y presenta una transición directa. El espectro de la banda de valencia muestra que la banda de energía está localizada a -5.43 eV con respecto al nivel de vacío. A partir de la brecha de energía y de la energía de la banda de valencia, se puede calcular la energía de la banda de conducción, encontrándose que es de -3.93 eV con respecto al nivel de vacío [8]. En la figura 1.7 se muestran los espectros de reflectancia difusa, las curvas Tauc, el espectro de banda de valencia y el diagrama de bandas que forma el material en la celda solar.

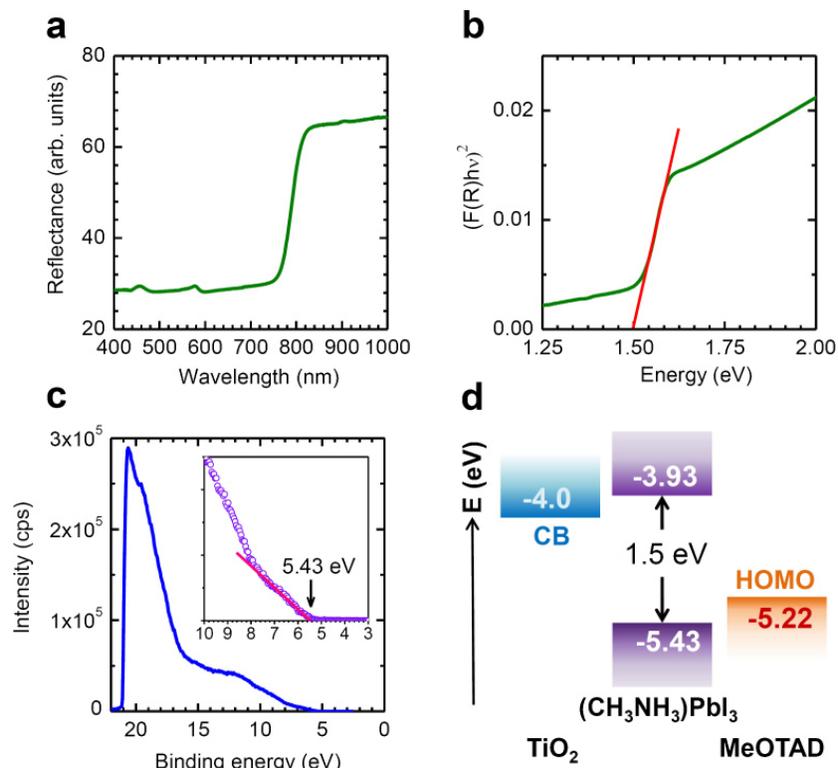


Figura 1.7: a) espectro de reflectancia, b) curva Tauc, c) espectro de la banda de valencia, d) diagrama de bandas del material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Tomado con permiso de Scientific Reports, 2: 591; copyright 2012, Nature Publishing Group [8].

El grupo de Park, en el año 2012, presentó la síntesis de una perovskita de cadena orgánica más larga. La perovskita $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ se obtuvo por una reacción directa entre $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$ y PbI_2 disueltos en GBL. Se preparó solución al 42.17% en peso, que contenía 2.234 g de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$ (12.9 mmol) y 6.016 g de PbI_2 (12.9 mmol) en 10 ml de GBL a 80°C por dos horas. Se dio un tratamiento térmico a 100°C por 15 minutos. Los patrones de rayos X indican que las reflexiones presentes se asocian a la celda unitaria ortorrómbica. La estructura puede ser descrita como una perovskita 2-H, que consiste en cadenas infinitas de octaedros PbI_6 que se comparten en las caras y que corren a lo largo del eje b de la celda unitaria. Estas cadenas se separan una de otra por los iones etilamonio. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión muestran que al depositar los reactivos por spin coating, se forman puntos cuánticos de aproximadamente 1.8 nm de diámetro. La espectroscopia de Uv-Vis y la espectroscopia de fotoelectrones ultravioleta muestran los espectros de reflectancia difusa de los polvos y los puntos cuánticos depositados sobre TiO_2 , y del espectro de la banda de valencia de la perovskita respectivamente. La brecha de energía del material se evaluó en 2.2 eV presentando una transición directa. La energía de la banda de valencia se estimó en 5.6 eV, y con estos datos se obtuvo la energía de la banda de conducción, siendo 3.4 eV [12].

En el año 2012, Snaith y colaboradores sintetizaron la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ al depositar por el método de spin coating una solución precursora disuelta en dimetilformamida (DMF). Los patrones de difracción de rayos X muestran picos a los ángulos 2θ de 14.20° , 28.58° y 43.27° que se asignan a los planos (110), (220) y (330) de una estructura tetragonal tipo perovskita. Estas perovskitas son muy estables en aire. El material presenta una alta absorción y es muy amplia, así como lo revelan los espectros de absorbancia obtenidos por espectroscopia UV-Vis [13].

En el año 2012, Burschka y colaboradores obtuvieron perovskitas mediante un método de depósito en dos pasos, el cual consiste en sumergir un sustrato que contenga una película delgada de PbI_2 en una solución que contenga la sal precursora orgánica disuelta en iso-propanol. Las estructuras que los autores utilizaron fueron las usuales: $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$. La concentración de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en iso-propanol fue de 10 mg/ml (0.063 M). Al sumergir las películas en la solución, cambiaron de color amarillas a café oscuro. La reacción se lleva a cabo completamente durante los primeros segundos de inmersión, dado que la absorción obtenida a 775 nm se incrementa después de los primeros 30 segundos. Aunado a esto, la fotoluminiscencia a 550 nm se reduce durante este mismo tiempo, lo cual indica la conversión completa del yoduro de plomo en perovskita. Los patrones de difracción revelan que se obtiene la fase tetragonal de la perovskita. Al depositarse sobre vidrio, la conversión del yoduro de plomo a perovskita no se lleva a cabo completamente, ya que en difracción de rayos X aparece el pico más intenso del mismo en el patrón. Esto es debido a que la inserción del yoduro de metilamonio no puede proceder más allá de la superficie de la película delgada de yoduro de plomo, por lo que la conversión completa requiere de varias horas. Cuando la perovskita se forma sobre el TiO_2 , el tamaño de cristal está confinado alrededor de 22 nm; sin embargo, al depositarse sobre vidrio, se tienen diversos tamaños de cristal, que van desde los 50 hasta los 200 nm. La morfología de este tipo de película adopta la misma que la del precursor de yoduro de plomo. Lo que permite la reacción entre los compuestos es la diferencia entre las energías de red para ambos materiales, y que la estructura cristalina inicial sirve como guía para la formación del compuesto. La gran energía de formación de la perovskita híbrida, combinada con la morfología nanoscópica del PbI_2 favorece la cinética de la reacción, lo que completa la reacción en segundos [14]. La figura 1.8 muestra la imagen de SEM de la sección transversal del TiO_2 infiltrado con PbI_2 , el cambio en la absorbancia a 550 nm de dicha película, el cambio en la fotoluminiscencia a 520 y 775 nm y los patrones de difracción de rayos X de la perovskita depositada sobre vidrio, sobre TiO_2 , el PbI_2 y el TiO_2 .

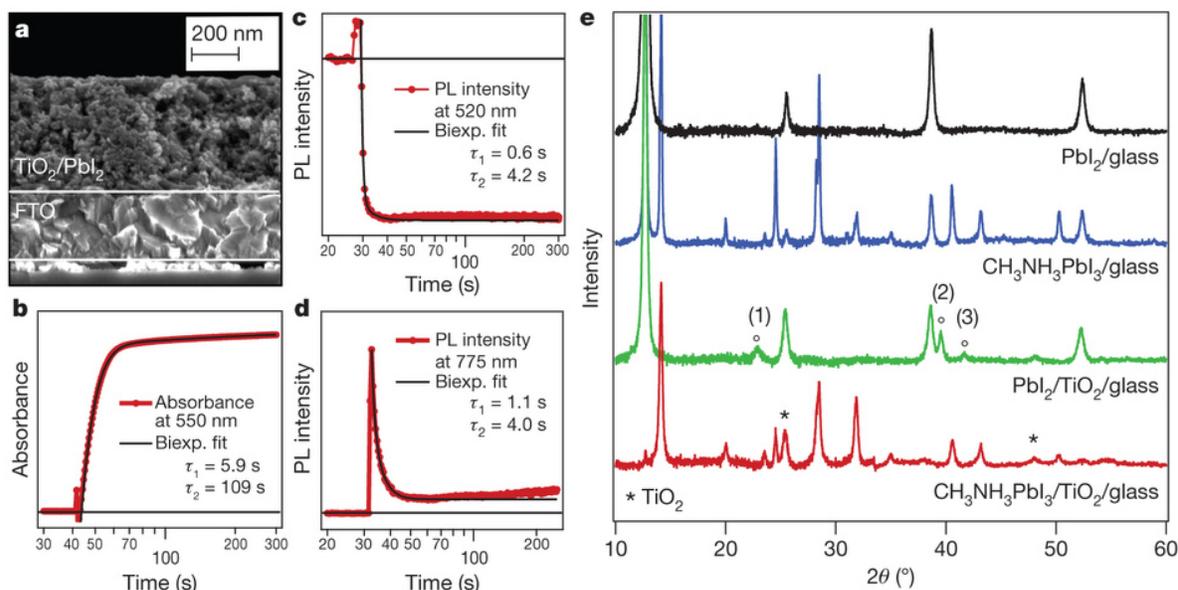


Figura 1.8: a) imagen de SEM de la sección transversal del $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$ depositada sobre FTO, b) cambio en la absorbancia medida a 550 nm durante el proceso de síntesis, c) cambio en la intensidad de fotoluminiscencia a 520 nm durante el proceso de síntesis, d) cambio en la intensidad de fotoluminiscencia medida a 775 nm durante el proceso de síntesis, e) patrones de difracción de rayos x de las muestras. La síntesis en todos los casos duró 60 segundos. Reimpreso con permiso de Nature, 499, 316-319, copyright 2012, Nature Publishing Group [14].

Hodes y colaboradores, en el año 2013, fabricaron celdas solares de heterounión utilizando como material absorbedor la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. La síntesis del material se llevó a cabo de la siguiente manera: cantidades equimolares de una solución a una concentración del 20% en peso de los precursores $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y PbBr_2 disueltos en DMF fueron depositadas sobre TiO_2 por spin coating a 1000 rpm durante 20 segundos. Los substratos fueron calentados en una plancha a 100°C durante 45 minutos para producir películas de color naranja. La brecha de energía fue evaluada con los patrones de transmitancia de la película. Se obtuvo una brecha de energía directa de 2.32 eV. El patrón de difracción de las muestras revela que la estructura cristalina del material es una estructura cúbica con picos de difracción en los ángulos 2θ : 15.2° , 21.4° , 25.6° , 30.4° , 33.9° , 34.4° , 37.9° , 43.4° y 46° , que corresponden a los planos (101), (121), (022), (220), (040), (141), (240) y (242) respectivamente [15].

Liu y colaboradores, en el año 2013, reportan la fabricación de una celda solar utilizando la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ depositada mediante un método de evaporación térmica utilizando dos fuentes simultáneamente. Se utilizan 500 mg de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y 100 mg de PbCl_2 . Los parámetros de depósito como la tasa de evaporación para ambos materiales, la temperatura de evaporación y el tiempo de depósito son controlados para obtener las mejores celdas. Los patrones de difracción de rayos X comparados con la perovskita obtenida por métodos de solución concuerdan con los patrones obtenidos por este método [16].

En el año 2013, Boix y colaboradores reportaron por primera vez la síntesis de un material tipo perovskita usando otro tipo de catión orgánico: el ion formamidinio $[\text{HC}(\text{NH}_2)_2]^+$. Estos autores reportan la síntesis del material mediante el siguiente procedimiento: PbI_2 es depositado como película precursora sobre el ya usual TiO_2 . Al secarlas, las películas son sumergidas en una solución que contiene $[\text{HC}(\text{NH}_2)_2]\text{I}$ con una concentración de 8 mg/ml durante 15 minutos, después fueron enjuagadas con isopropanol y luego se les hizo spin coating a 4000 rpm durante 30 segundos. Los espectros de absorción óptica muestran que la brecha de energía del material es de 1.47 eV con una transición directa. Los picos de difracción de rayos x muestran que, al ser depositada sobre vidrio, aparecen picos correspondientes al PbI_2 y a otro polimorfo de la perovskita. Estas perovskitas son más estables que las perovskitas de metilamonio, sin embargo, al estar en presencia de humedad, las películas delgadas se convierten de oscuras a amarillas. Esto se ve reflejado en el incremento en la intensidad de la reflexión que corresponde a dicho polimorfo de la perovskita. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran que las películas son bastante uniformes y muestran también una morfología uniforme sobre toda la película, además, su espesor es uniforme; a diferencia de las películas obtenidas por métodos de solución que muestran espesores bastante variables [17].

Pang y colaboradores, sintetizaron la perovskita $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_3$ (yoduro de plomo y formamidinio (FA)). Una película delgada de FAPbI_3 se formó al depositar una solución que contenía una solución al 40% en peso con una razón molar de 1:1.5 en DMF. Un tratamiento térmico a 100°C se dio posteriormente. Las

películas son de buena calidad, así como poseen una estructura cristalina trigonal, así como lo revela difracción de rayos x. La brecha de energía del material es directa de 1.43 eV. El principio en la absorción comienza a 870 nm. La energía de la banda de valencia se calculó a -5.38 eV, y a partir de este dato y de la brecha de energía, la energía de la banda de conducción se calculó en -3.95 eV. La película es estable hasta los 300°C. Si la temperatura de horneado se incrementa a 140°C, se puede decir que se tiene una completa cristalización del material. Al incrementar la temperatura a 160°C, aparece un pequeño pico de PbI_2 [18].

En el año 2014, Zhou y colaboradores lograron la síntesis de una película delgada tipo perovskita MAPbI_3 por un método asistido por vapor. En este método, una película delgada precursora de PbI_2 es colocada en una caja petri, en la cual, polvos de MAI son esparcidos alrededor de la misma. Se da un tratamiento térmico a 150°C en una atmósfera de nitrógeno durante cierto tiempo para producir películas delgadas de tipo perovskita. Los patrones de difracción de rayos X muestran la formación del compuesto y no muestran la presencia de picos de PbI_2 . La rugosidad de las películas es baja: 23 nm. Las películas muestran una completa cobertura. La conversión completa a perovskita se lleva a cabo en dos horas [19].

Kim y colaboradores lograron la síntesis de una perovskita dopada con cesio. Se mezclaron cantidades equimolares de $\text{CsI}:\text{MAI}$ y PbI_2 en una mezcla de solventes: DMF y GBL a una razón de 97:3 %v. La solución fue calentada y agitada a 60°C por 12 horas. Se deposita la solución precursora por el método de spin coating. Al obtener las películas, se calientan en una plancha a 110°C por 10 minutos. La perovskita $\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ se formó por este método. Los patrones de difracción fueron obtenidos con un contenido de "x" que va desde 0 hasta 1. Para pura MAPbI_3 , se observan picos a los valores de 2θ : 14.15°, 20.05°, 28.47°, 31.94°, 40.66° y 43.12°, que corresponden a los planos (110), (112), (220), (310), (224) y (314) del cristal tetragonal. Para puro CsPbI_3 , se observan picos de difracción a los ángulos: 9.82°, 13.07°, 22.27°, 25.7° y 26.39°, lo cual indica una estructura cristalina ortorrómbica. Existe poca diferencia en los patrones de difracción obtenidos para puro CsPbI_3 y $\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ con un contenido de Cs igual al 80%,

mientras que para contenidos de Cs entre 0 y 60% se presentan picos que corresponden a la fase MAPbI_3 . Las intensidades de los picos se incrementan para la fase CsPbI_3 y decrecen para la fase MAPbI_3 al incrementar el contenido de Cs. El ancho de los picos se incrementa al incrementar el contenido de Cs, lo cual indica que hay una reducción del tamaño de los dominios cristalinos al incorporarlo. Las propiedades ópticas de las películas fueron investigadas por espectroscopia de UV-Vis al variar la composición. Puro MAPbI_3 y CsPbI_3 absorben la luz en el rango visible y el UV respectivamente, debido a las diferencias entre las brechas de energías prohibidas de ambas fases. Al incrementar el contenido de Cs, la absorción se incrementa en el rango de 300-400 nm y lo reduce en el rango de 450-800 nm. Al tener más del 30% de Cs, aparece un pico de absorción a 420nm característico del CsPbI_3 . La brecha de energía del material cambia conforme se incrementa el contenido en Cs, yendo desde 1.52 eV para $x=0$, hasta 2.05 eV para $x=1$. La morfología de las películas muestran cristalitas de perovskita para diferentes contenidos de Cs [20].

En el año 2014, Cahen y colaboradores fabricaron celdas solares utilizando el absorbedor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$. Una solución al 40% en peso de PbCl_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ en una proporción molar de 3:1 en DMF fue preparada como precursor del material. La solución fue depositada por spin coating en dos etapas: primero a 500 rpm por 5 segundos, luego a 1500 rpm por 30 segundos. El substrato fue calentado en una plancha a 150°C por 60 minutos, el substrato se tornó naranja después de esto. Cabe aclarar, que el material fue depositado sobre vidrio para su caracterización por rayos X y sobre alúmina para formar la celda y medir el resto de las propiedades. Los patrones de difracción de rayos x muestran que los picos de difracción son iguales que los picos de la fase $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ están corridos a ángulos de Bragg menores, debido a que el cloro es de menor tamaño que el bromo y por ende se recorren a distancias interplanares mayores. Las muestras que contienen la fase de bromo poseen una mayor transmisión que las muestras en el rango de 350-525 nm que la fase mixta, que se puede atribuir a la no uniformidad de la película. Ambos materiales poseen brechas de energías muy similares. La presencia de Cl^- y/o el exceso de CH_3NH_3^+ en la solución da como

resultado un cristalito de menor tamaño, los cuales cubren la superficie más densamente, a comparación de no tener este exceso, y lleva a una mejor absorción de la luz. El cloro está presente en la superficie de la película o muy cerca de la misma [21].

Snaith y colaboradores realizaron un estudio sobre el control de la morfología en la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ depositada sobre alúmina en el año 2014. Los estudios revelan, que al no existir alúmina, la perovskita tiene una cobertura del 75% de la capa protectora, y se incrementa al incrementar el espesor de la capa de alumina, aunque no se puede llegar a tener una total cobertura debido a que existen huecos en la capa protectora. Se puede deducir entonces que, la alúmina mesoporosa tiene la función de controlar la formación de la película de tal manera que se pueda tener una amplia cobertura de la capa de perovskita. Se realizó un estudio sobre TiO_2 variando el tiempo de horneado en atmósfera de nitrógeno. La perovskita recién depositada muestra una alta cobertura, con solo algunos poros sobre su superficie, sin embargo, al dar un tratamiento térmico de 100°C durante 10 minutos, se incrementa el tamaño de los poros. Una vez que se alcanza una cristalización completa, la evolución de los poros ya no sigue debido a que la evaporación y el transporte de masa ya no son energéticamente favorables. Al hornearse en aire, la morfología de las películas es diferente debido a que la presencia de la humedad en el mismo ataca la superficie de las películas, al ser el catión metilamonio soluble en agua. La formación de los poros en principio depende de la minimización de la energía superficial de los mismos. Mientras se incrementa la temperatura de horneado, el número de los poros en la película se incrementa y la morfología de la película se transforma de capas continuas hasta islotes discretos de perovskita. El espesor de la perovskita también modifica la cobertura (manteniendo fija la temperatura de horneado a 95°C), al incrementar el espesor, los poros son más grandes pero hay menos poros por unidad de área [22].

Utilizando estos mismos resultados, el mismo autor fabricó celdas solares semi transparentes al modificar los parámetros con los cuales hay una menor cobertura de la perovskita en la celda. Al soportar un secado de las películas, se pueden

formar arreglos microestructurales de perovskitas que forman islas. Estas islas son lo suficientemente gruesas para absorber toda la luz visible, mientras que las regiones secas son visiblemente transparentes. Al variar que tanto se seca de las perovskitas, se puede controlar la transparencia de la película, lo cual da como resultado celdas solares controlables y eficientes. Los parámetros que se varían para lograr el secado de las películas se varía la atmósfera en la cual las películas fueron depositadas y horneadas: se usa nitrógeno o aire. Las temperaturas de horneado se varían entre 90°C y 130°C, así como la presión de vapor del solvente usado (DMF, dimetilsulfóxido, n-metil-2-pirrolidona), de esta manera la superficie de cobertura se puede variar entre el 50% y el 100%. La solución precursora fue preparada al hacer una mezcla no estequiométrica de yoduro de metilamonio y cloruro de plomo (razón molar 3:1, concentraciones finales de 0.88 M de cloruro de plomo y 2.64 M de yoduro de metilamonio). Dicha solución fue depositada por spin coating a 2000 rpm [23]. La figura 1.9 muestra la micrografía de SEM y una fotografía de la película delgada sintetizada por este método.

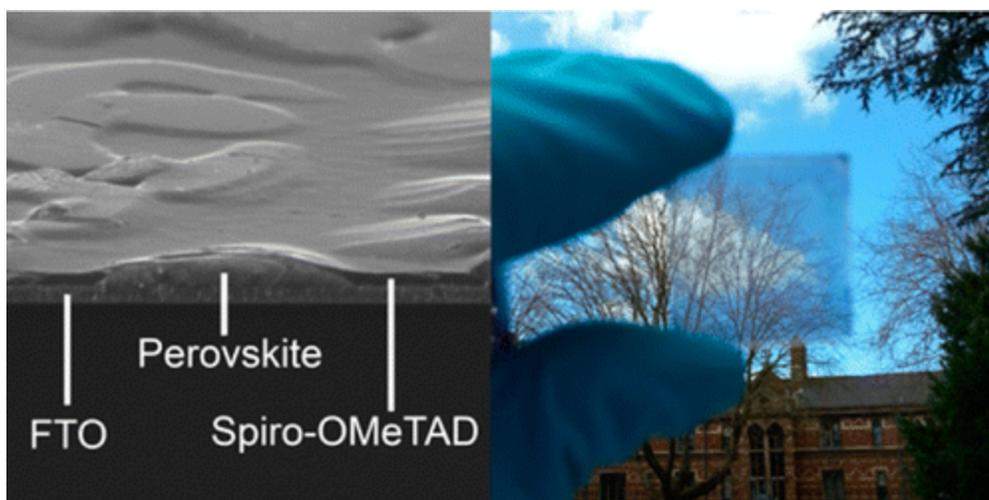


Figura 1.9: micrografía de SEM y fotografía de las películas delgadas sintetizadas por el método de la referencia [23]. Reimpreso con el permiso de ACS Nano, 2014, (8) 1, 591-598. Copyright 2014, American Chemical Society.

En el año 2014, Fu y colaboradores investigaron el proceso de cristalización en la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y como esto afecta a sus propiedades ópticas,

cristalográficas y morfológicas, al variar la concentración del precursor cuando este es depositado sobre TiO_2 . La preparación de la perovskita se realizó de la siguiente manera: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y PbI_2 se mezclaron a razón equimolar de 1:1 en GBL a 70°C con agitación continua durante 12 horas. La concentración de la solución fue variada de 40%, 30%, 20% y 10% en peso. Dicha solución fue depositada por spin coating en atmósfera de nitrógeno y luego calentada a 100°C por 30 minutos. La perovskita depositada sobre TiO_2 utilizando una solución al 40% en peso forma una capa de alrededor de 170 nm. Se forman aglomerados de perovskita sobre el TiO_2 , que varían desde los 100 hasta los 300 nm en tamaño. Variar la concentración de la perovskita tiende a variar el espesor de la misma cuando se deposita por spin coating. Al tener una solución al 10% y 20% en peso, no se tiene la formación de los aglomerados de perovskita sobre el TiO_2 , sin embargo, a partir del 30% en peso, se aprecia la formación de dichos aglomerados. Incrementar la concentración hasta un 40% en peso fomenta la formación de más aglomerados e incrementa el espesor de la película de perovskita. Los espectros de absorbancia de UV-Vis revelan que al incrementar la concentración del precursor, se observa una mayor absorbancia. La solución que contenía 40% en peso de precursor, posee el principio de la absorción a longitudes de onda menores. La fotoluminiscencia de las perovskitas, usando láseres de longitud de onda de 532 nm, revela que el pico de fotoluminiscencia cubía de 760 nm hasta los 777 nm mientras la concentración se incrementa del 10 al 40% en peso. El ancho del pico es menor a mayores concentraciones. Al variar el ángulo de incidencia del láser, se pueden apreciar diferencias en los picos de fotoluminiscencia, lo cual indica que existen diferentes tipos de cristales al variar la concentración del precursor. Los picos de difracción de las perovskitas depositadas sobre vidrio concuerdan bien con lo reportado. Conforme la concentración del precursor se incrementa, existe un cambio en los picos de difracción a ángulos de difracción mayores, lo cual es debido a que hay distancias interplanares menores, por lo cual existe un menor parámetro de red correspondiente. El variar la concentración tiende a variar el parámetro de red y el volumen de la celda unitaria. A concentraciones muy grandes, el parámetro de red se vuelve más pequeño, así como el volumen de la

celda unitaria [24]. La figura 1.10 muestra las imágenes de SEM donde se varía la concentración de la solución precursora, así como los espectros de absorbancia y fotografías de las muestras a varias concentraciones.

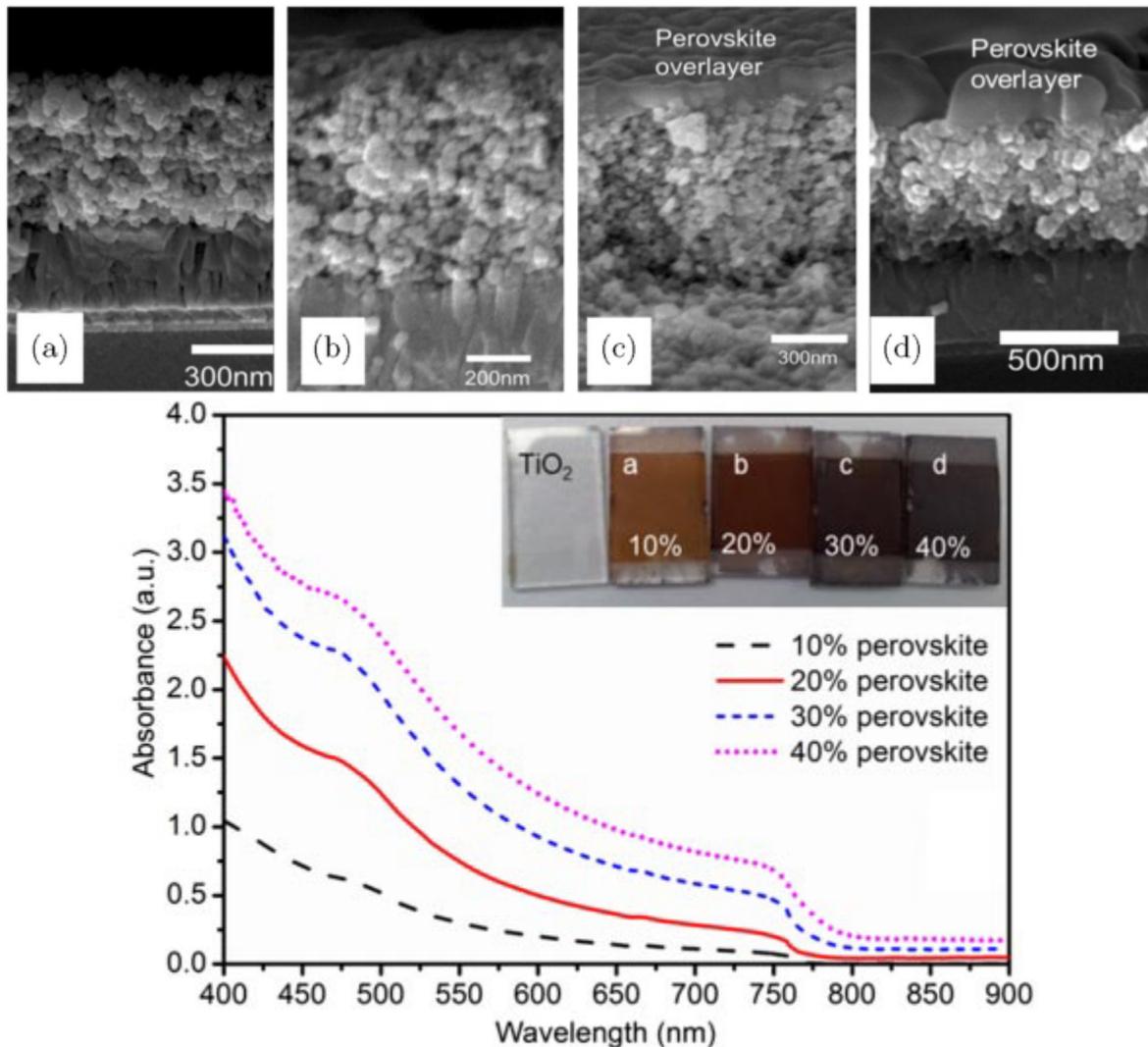


Figura 1.10: micrografías de SEM y espectros de absorbancia junto a fotografías de las muestras con concentraciones de solución precursora de: a) 10% en peso, b) 20% en peso, c) 30% en peso y d) 40% en peso. Tomada de la referencia [24].

En el año 2014, Cheng y colaboradores modificaron el método de depósito para las perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, en el cual un flujo argón fue inyectado mientras se hacia el depósito por spin coating a 6500 rpm. El flujo de gas fue inyectado durante 2 segundos y se utilizó una presión de 60 psi. La concentración de la

solución precursora fue de 45% en peso de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y PbI_2 disueltas en DMF. Estas películas fueron depositadas sobre TiO_2 . Las películas fueron calentadas a diferentes temperaturas (35-100°C) durante 10 minutos en una plancha durante diez minutos, y enfriadas a temperatura ambiente sobre un sustrato de acero. El uso del flujo de argón promueve la evaporación del solvente y la supersaturación de la solución. Después de ser horneadas a 100°C, las películas preparadas por el método asistido por gas se vuelven más oscuras que aquellas preparadas por el método convencional. El patrón de difracción de rayos x de las muestras asistidas por gas y horneadas a 100°C muestran que los tres picos más intensos aparecen a los ángulos 2θ : 14.1 28.4 y 31.8, que corresponden a los planos (110), (220) y (310), además, se presentan dos picos menores en los planos (112) y (211) lo cual indica que las películas poseen la fase tetragonal. Estas películas se componen de granos densamente empaquetados con tamaños entre 200-500 nm. Para poder producir películas uniformes y con gran cobertura, es deseable que un gran y bien distribuido número de núcleos se forme en la matriz del solvente antes de que el crecimiento cristalino rápido ocurra. Esto se puede lograr al inyectar el flujo de argón durante el proceso de crecimiento. El proceso de secado rápido indujo un gran número de núcleos en la solución y como consecuencia se produjo una película densa de granos compactados. Cuando la película fue horneada a 100°C, el cristal de la perovskita creció. El efecto del tratamiento térmico a diferentes temperaturas se investigó. A temperaturas bajas (35°C) el tamaño de grano fue mucho menor que el obtenido a 100°C. Conforme la película fue preparada por el método de precipitación rápida, un gran número de núcleos es formado y simultáneamente crecen en cristales de tamaños similares cuando se da el tratamiento. Al incrementar la temperatura, el tamaño de grano se incrementa debido al Añejamiento tipo Ostwald. El espectro de UV-Vis revela que las películas tratadas a mayor temperatura tienen una mejor absorción de la luz debido a la completa cristalización de la perovskita [25].

Park y colaboradores, en el año 2014, lograron la síntesis de las perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, al depositar por el método de spin coating el precursor de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. El método consiste en lo siguiente: una solución de

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en 2-propanol es depositada sobre películas delgadas de PbI_2 , que fueron depositadas previamente por el método de spin coating. La concentración del precursor orgánico fue variada desde 0.038 M hasta 0.063 M. Antes del depósito, un tiempo de carga de 20 segundos fue requerido antes del depósito de spin coating. Después del depósito, las películas son tratadas térmicamente a 100°C para formar la perovskita. Este método da pie a morfologías cúbicas de las perovskitas, cuyas formas y tamaños varían según la concentración: a menores concentraciones, los cubos están distorsionados y son grandes, mientras que a concentraciones grandes los cubos son más definidos y pequeños. Los tamaños van desde los 800 hasta los 100 nm. Los cubos de perovskita son más grandes que las nano partículas de TiO_2 , por lo tanto, esta perovskita no es una capa de película delgada que cubre al TiO_2 . Como la perovskita se forma a partir del PbI_2 , y el depósito de esta última película forma una capa que cubre al TiO_2 y se infiltra en los poros del mismo, la perovskita también se forma en los poros del TiO_2 y sobre el mismo, como lo confirma difracción de rayos X al no aparecer el pico principal del PbI_2 . El crecimiento y la nucleación de los cubos fue monitoreado al observar las perovskitas por microscopía electrónica de barrido las películas a diferentes tiempos de carga: 1, 5, 10 y 20 segundos. Una vez terminado el tiempo de carga, la perovskita fue depositada por spin coating a 4000 rpm durante 20 segundos, para después ser horneadas a 100°C por 5 minutos. El crecimiento del cristal a concentraciones menores (0.038 M), mientras que no hubo crecimiento aparente a concentraciones mayores (0.063 M). Para la solución a 0.063 M, el crecimiento del cristal es posible debido a la baja concentración, debido a que los cristales semilla están dispersos. Esto también señala que hay una nucleación localizada, un crecimiento subsecuente es imposible a mayores concentraciones ya que la nucleación y el crecimiento están completos en el estado inicial (1 segundo). El color se volvió de café claro a café oscuro para la concentración de 0.038 M, pero no hubo cambio en el color para la concentración de 0.063 M. La absorción cerca de la brecha de energía se incrementa con el tamaño de los cubos [26]. La figura 1.11 es una micrografía de las muestras obtenidas utilizando varias concentraciones del precursor orgánico.

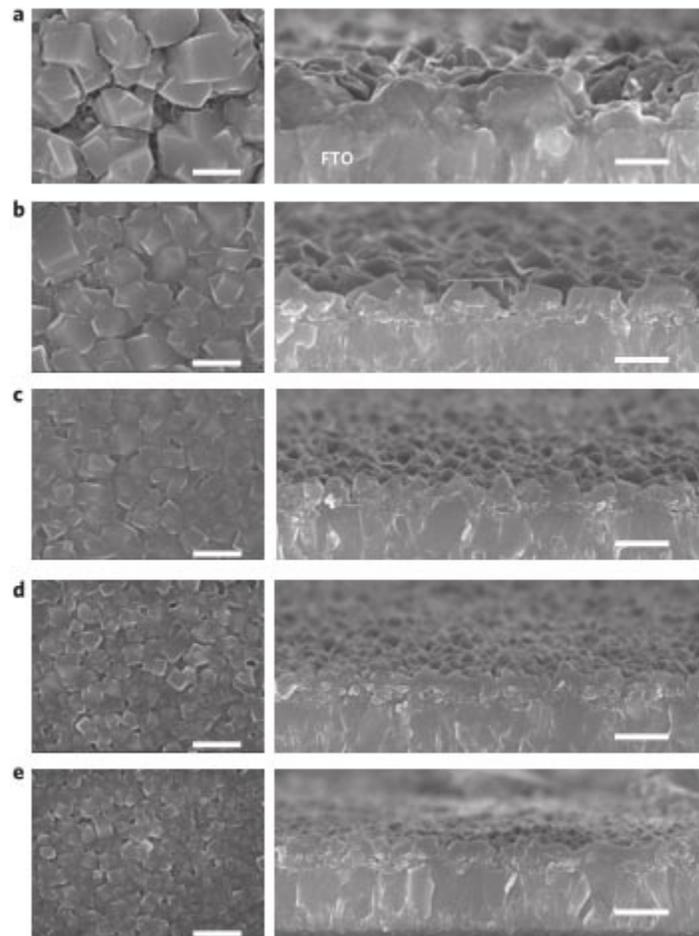


Figura 1.11: micrografías de SEM de las películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a las concentraciones de precursor orgánico de: a) 0.044 M, b) 0.05 M, c) 0.057 M, d) 0.063 M, e) barras de escala 500 nm. Reimpresa con permiso de Nature Nanotechnology 9, 927-932, copyright 2014, Nature Publishing Group [26].

Kulkarni y colaboradores lograron modificar las brechas de energía utilizando el método del depósito secuencial, al sumergir películas de PbI_2 en una solución que contenía una mezcla de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y $\text{CH}_3\text{MH}_3\text{Br}$ disueltos en iso-propanol (mezcla %V/V). Existen dos aproximaciones experimentales que estos autores presentan para la síntesis de las perovskitas: fijar la razón molar de los precursores y dipear las películas a diferentes tiempos, o variar la concentración molar y dejar fijo un tiempo de dipeo. Al dipear las películas de PbI_2 en una mezcla de los precursores orgánicos a una razón molar 1:1 durante varios tiempos (30 segundos hasta 20

minutos). Al sumergir las películas de PbI_2 en una solución de solo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, la brecha de energía permanece invariante. Para una mezcla a una razón 1:1 molar, la brecha de energía del material varía desde 1.69 hasta 1.82 eV para varios tiempos de inmersión. La brecha de energía se estabiliza a 1.75 eV después de 20 minutos de inmersión. Esto se debe a la relativa estabilidad de la perovskita que se forma a ese intervalo de tiempo en particular, lo cual depende de la contribución del anión, así como de su posición en los octaedros. Otro factor a considerar es la relativa solubilidad de la perovskita en el solvente. Un cambio al azul en la absorción cerca de la brecha de energía en una solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ a diferentes tiempos. Para películas preparadas con estas condiciones, los tiempos de inmersión fueron 30 segundos, 5, 10 y 20 minutos, con las brechas de energía observadas de 1.89, 1.92, 1.98, y 2.23 eV, respectivamente. Se observa también, que una inmersión de 15-20 minutos es requerido para completar la transformación de la perovskita a una composición estable. Para un tiempo de inmersión fijo (20 minutos) y varias concentraciones, se observa que el principio de la absorción cambia a energías mayores al incrementar el contenido de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ en la solución, desde 1.57 eV (puro $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) hasta 2.23 eV (para altos contenidos en bromo). Esto da como resultado el cambio de color de las perovskitas: de negro a rojo y naranja. Los patrones de difracción de rayos X revelan que en verdad se producen perovskitas en solución sólida ya que los parámetros de red varían apropiadamente al insertar el anión Br^- y sustituirlo por el anión I^- y esto es corroborado ya que las reflexiones (004) y (220) de la fase tetragonal se fusionan con la reflexión correspondiente a la fase cúbica (200) alrededor de $x=0.2$. También se puede apreciar el pico característico del PbI_2 , lo cual indica una transformación incompleta de la perovskita. El intercambio entre el yoduro y el bromuro está en ajuste con la ley de Vegard, sin embargo, existe una pequeña desviación de esta tendencia a mayores contenidos de bromo, lo cual sugiere que hay un hueco de miscibilidad, un sitio preferencial para el bromo en los octaedros, o variaciones en la simetría conforme el bromuro sustituye al yoduro. Los tamaños de cristal fueron calculados entre 20 y 30 nm [27]. La figura 1.12 muestra los espectros de eficiencia cuántica externa y las fotografías de las

películas delgadas conforme se varía la concentración de los precursores orgánicos.

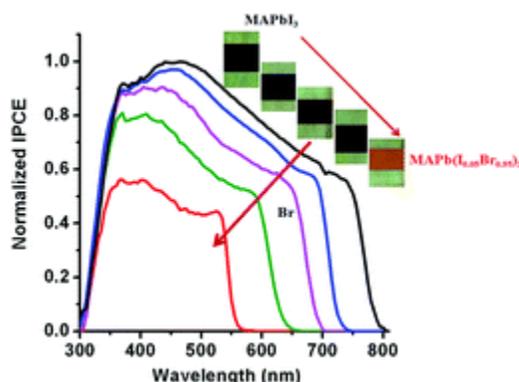


Figura 1.12: espectros de eficiencia cuántica externa y fotografías de las películas delgadas de perovskita conforme se varía la concentración de los precursores orgánicos. Tomado con permiso de *J. Mater. Chem. A*. 2014, 2, 9221-9225 [27].

En el año 2014, el grupo de Snaith, sintetizó la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$. Con este trabajo, ellos demostraron que se puede reemplazar al Pb en la perovskita y aun así obtener celdas solares eficientes con perovskitas en base a Sn. La poca estabilidad del catión Sn^{+2} hace muy difíciles las mediciones y la síntesis del material bajo condiciones normales, por lo que todas las mediciones y la síntesis se llevo a cabo en una caja de guantes llena de nitrógeno. Se disuelven cantidades equimolares de SnI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en DMF degasificada. La solución se depositó por spin coating a 2000 rpm por 45 segundos sobre TiO_2 y alúmina. Una película oscura de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ se formó después de esto y no se requiere de un calentamiento posterior para alcanzar su cristalización. Si las películas se sacan de la caja de guantes a la atmósfera, las películas se degradan por completo en segundos, al observarse una decoloración de las películas. Esto es debido a que el ion Sn^{+2} se oxida rápidamente a Sn^{4+} en condiciones ambientales, lo cual destruye la neutralidad de la carga en la estructura de la perovskita lo cual provoca su colapso, que trae como consecuencia la formación de óxidos e hidróxidos de estaño y yoduro de metilamonio. Los patrones de difracción de rayos X muestran que la perovskita obtenida es efectivamente $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$. Se tiene un alto

coeficiente de absorción: 10^4 cm^{-1} y su brecha de energía se calculó en 1.23 eV. Se tiene una amplia absorción a aproximadamente 1000 nm y un pico ancho de fotoluminiscencia a 980 nm. Como esta perovskita cristaliza directamente sin la necesidad de tratamientos térmicos posteriores, la formación de una película uniforme es difícil. Al depositarse sobre una capa de TiO_2 de 80nm de espesor, se forman grandes placas cristalinas de perovskita sobre su superficie, en adición al material formado en los poros. Al incrementar el espesor del TiO_2 , la capa que cubre al material ya no está presente, lo cual indica que todos los cristales de la perovskita están contenidos en los poros del TiO_2 [28].

Todas estas propiedades hacen que las perovskitas MAPbI_3 sean candidatos óptimos para su aplicación en celdas solares. De hecho, es bien sabido que la energía que llega del sol en una hora es mucho mayor que la que la humanidad consume en un año. Los dispositivos fotovoltaicos pueden proveer una manera de convertir eficientemente la energía solar a eléctrica. Sin embargo, se requeriría que las tecnologías fotovoltaicas redujeran los costos en manufactura, además de que tengan un gran avance científico y tecnológico para que sean fácilmente escalables y eficientes [29].

Es deseable que las celdas solares no posean espesores muy grandes, dado a requerimientos de costos y manufactura. Los absorbedores tipo perovskita cumplen con estos requerimientos para la fabricación de celdas solares, ya que ofrecen una absorción muy fuerte en rangos de longitudes de onda bastante grandes en películas tan delgadas como 500 nm para celdas sensibilizadas con colorantes. Incluso para otros tipos de tecnologías de celdas solares, las perovskitas ofrecen las mismas ventajas [30].

A continuación, en forma de resumen, se enlistan los métodos de obtención de perovskitas aplicadas a celdas solares:

- Proceso de solución en uno o dos pasos.
- Método asistido por vapor
- Evaporación térmica mutua de los precursores [31]

Todos estos métodos ofrecen diferentes ventajas y modifican las propiedades de las perovskitas obtenidas.

El método de proceso de solución en un paso consiste en mezclar los precursores de la perovskita deseada en algún solvente adecuado (como dimetilformamida o dimetilsulfóxido), para después ser depositado sobre un sustrato por spin coating. Se procede a dar un tratamiento térmico para inducir la cristalización del material [4].

El método de proceso de solución en dos pasos, consiste en primero depositar una película de yoduro de plomo (PbI_2) sobre un sustrato adecuado por el método de spin coating, para después, por el mismo método, depositar una capa del precursor yoduro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) disuelta en 2-propanol, y al final dar un tratamiento térmico para obtener la perovskita deseada [14]. La figura 1.13 resume estos métodos de forma visual.

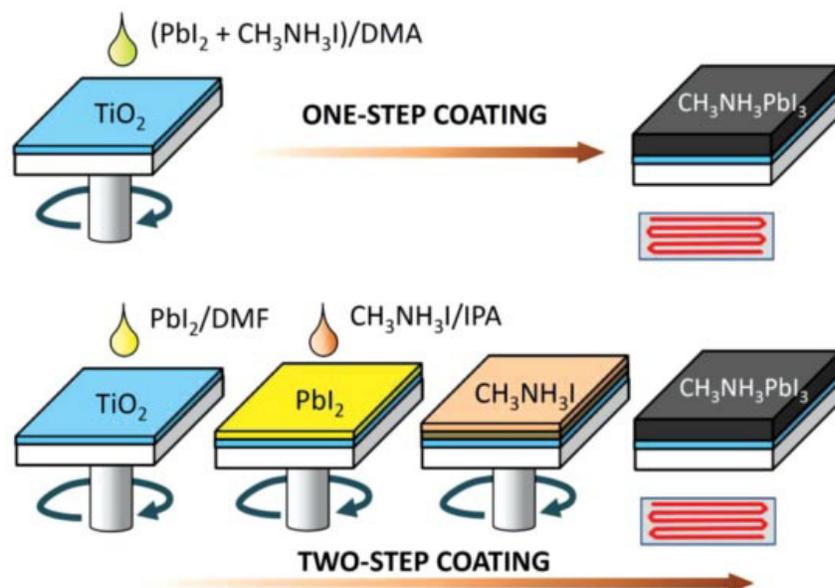


Figura 1.13: método de depósito de perovskitas híbridas por el método en un solo paso y en dos pasos. Tomada de la referencia [31]

El método asistido por vapor consiste en hacer crecer películas delgadas de perovskitas por una reacción in situ de una película delgada de PbI_3 con vapor de MAI. El método evita la co-deposición de especies orgánicas e inorgánicas, y toma ventaja de la reactividad cinética del MAI y de la estabilidad termodinámica de la perovskita durante el proceso de crecimiento, para obtener películas con una

estructura de grano bien definida, buena cobertura superficial, y poca rugosidad. En este método, las películas de PbI_2 son horneadas en un vapor de MAI a 150°C con una atmósfera de nitrógeno por dos horas para formar la perovskita. Los cristales presentan una estructura ortorrómbica. La figura 1.15 muestra esquemáticamente el proceso de depósito [19].

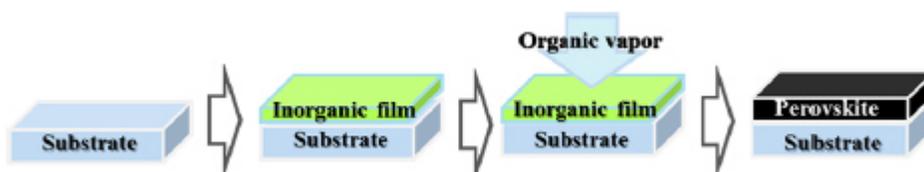


Figura 1.15: esquema del método asistido por vapor orgánico. Reproducido con permiso de J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 622–625; Copyright 2014 American Chemical Society

Por último, mencionamos el método de la evaporación térmica de los dos precursores para formar la perovskita. El método es básicamente una evaporación térmica convencional, sólo que se usan dos fuentes de material para formar la perovskita; el cuál se ha usado para fabricar la solución sólida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. El método provee cristales ortorrómbicos de dicho material, con una muy pequeña impureza de PbI_2 y una de sus ventajas es que provee de un espesor relativamente uniforme, a diferencia de los métodos de solución que no tienen espesores uniformes, además, la morfología de la película es uniforme y la cobertura es mayor. Sin embargo, al ser un método que requiere vacío, el costo de este método puede ser alto [16].

La figura 1.16 muestra un esquema del método.

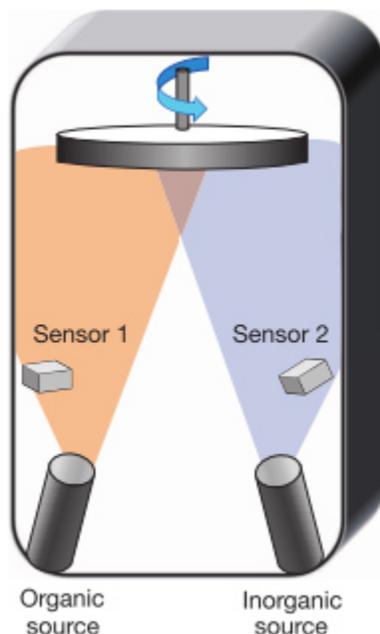


Figura 1.16: método de evaporación térmica de ambos precursores. Reproducido con permiso de Nature, Vol 501, 2013, 395; Nature Publishing Group

1.3. Hipótesis.

Se obtienen películas delgadas tipo perovskita del material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, a partir de un método de solución, que consiste en sumergir películas delgadas de PbI_2 depositadas a diferentes condiciones por spin coating, en una solución precursora de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$.

1.3.1. Objetivo general

Obtener películas delgadas del material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sobre substratos de vidrio cuyas propiedades físicas sean apropiadas para su aplicación en celdas solares.

1.3.2. Objetivos específicos

- Síntesis y caracterización de películas delgadas de PbI_2 por el método de spin coating, utilizando varias condiciones de síntesis.
- Tratamiento térmico de las películas delgadas de PbI_2 .

- Síntesis y caracterización de películas delgadas de PbI_2 por un método de depósito en dos pasos: sumergiendo la película delgada precursora de PbI_2 en una solución que contenga diferentes concentraciones del precursor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ durante varios periodos de tiempo.
- Tratamiento térmico posterior a las películas delgadas de perovskita y su subsecuente caracterización.

Referencias

- [1] L.E. Smart & Moore, Solid State Chemistry: An Introduction, Taylor & Francis Press, 2005.
- [2] A.R. West, Solid State Chemistry, Wiley, 2014.
- [3] U. Muller, Inorganic Structural Chemistry, Wiley, 1994.
- [4] A. Kojima, et.al., J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 6050–6051.
- [5] A. Poglitsch, D. Weber, J. Chem. Phys. 87 (1987) 6373.
- [6] J. Calabrese, et.al., J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 2328–2330.
- [7] N. Kitazawa, et.al., J. Mater. Sci. 7 (2002) 3585–3587.
- [8] H.S. Kim, et.al., Sci. Rep. 2 (2012) 591.
- [9] J.H. Im, et.al., Nanoscale. 3 (2011) 4088–4093.
- [10] S. A. Bretschneider, et.al., APL Mater. 2 (2014) 040701.
- [11] L. Etgar, et.al., J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 8–11.
- [12] J. Im, et.al., Nanoscale Research Letters, 13 (2012) 1–7.
- [13] M.M. Lee, et.al., Science, 338 (2012) 643–647.
- [14] J. Burschka, et.al., Nature. 499 (2013) 316–319.
- [15] E. Edri, et.al., J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013) 897–902.
- [16] M. Liu, et.al., Nature. 501 (2013) 395–398.

- [17] T.M. Koh, et.al. *J. Phys. Chem.* (2013).
- [18] S. Pang, et.al. *Chem. Mater.* 26 (2014) 1485-1491.
- [19] Q. Chen, et.al., *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 622–625.
- [20] H. Choi, et.al., *Nano Energy.* 7 (2014) 80–85.
- [21] E. Edri, et.al., *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 429–433.
- [22] G. E. Eperon, et.al., *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 151–157.
- [23] G. E. Eperon, et.al., *ACS Nano.* 8 (2014) 591–598.
- [24] K. Fu, et.al., *Nano.* 09 (2014) 1440003.
- [25] F. Huang, et.al., *Nano Energy.* (2014).
- [26] J. H. Im, et.al., *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 927–932.
- [27] S. A. Kulkarni, et.al., *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 9221.
- [28] N. K. Noel, et.al., *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3061–3068.
- [29] N. S. Lewis, *Science.* 315 (2007) 798–801
- [30] H. J. Snaith, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 3623–3630.
- [31] H. S. Jung, N. G. Park, *Small.* (2014) 10–25.

Capítulo 2: Síntesis de películas delgadas y técnicas de caracterización

En este capítulo, se desarrolla de manera detallada la teoría de spin coating, y en qué consiste un experimento típico. Se tratan además, de manera breve, otras técnicas de depósito de películas delgadas. Se detallan las técnicas de caracterización que se utilizaron en el transcurso de este proyecto.

2.1. Definición de película delgada

El término “película” es usado para referirse a la materia condensada que está restringida a crecer en una sola dimensión. Las películas se depositan sobre sustratos, los cuales se definen como una fase condensada que físicamente soporta la película.

Una película está definida como una película cuyas fronteras se representan por planos ideales paralelos. La figura 2.1 es una representación de una película.

El espesor de la película se define como la distancia que hay entre estos dos planos.

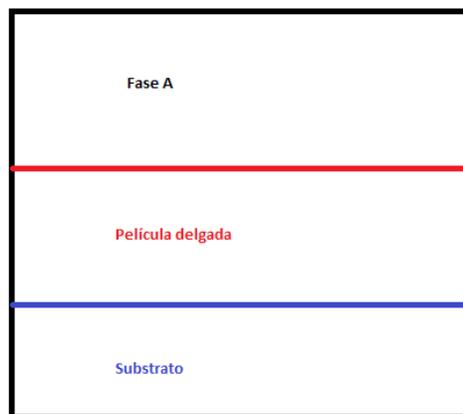


Figura 2.1: representación de una película delgada. Las líneas rojas y azules representan los planos ideales que conforman la película.

Las películas pueden ser clasificadas en términos de sus espesores. Las películas ultra delgadas poseen espesores entre 0.1 a 100 nm. Las películas delgadas

poseen espesores entre 0.1 a 100 μm . Mientras que las películas gruesas poseen espesores entre 0.1 a 100 mm [1].

Sin embargo, al utilizar solo el espesor de las películas como clasificación, pueden surgir diversas ambigüedades. Esto es debido a que la formación de las películas delgadas es un proceso termodinámico de no equilibrio, por lo cual, un mismo sistema puede presentar diferentes mecanismos de crecimiento bajo diferentes condiciones de síntesis. Esto trae como consecuencia que las propiedades de las mismas sean dependientes de la técnica de depósito utilizada. Las propiedades de las películas también pueden ser dependientes de su espesor. Por lo tanto, es conveniente definir a la película delgada en función de su proceso de manufactura [2].

2.2. Métodos de depósito para películas delgadas

Los métodos para depositar películas delgadas se pueden clasificar de acuerdo al método que se utilice para llevar a cabo el depósito:

- Métodos físicos.
- Métodos químicos [3].

El método de deposición física de vapor (PVD por sus siglas en inglés) es el proceso o la transferencia de especies de crecimiento desde una fuente o target, y su depósito sobre un sustrato para formar la película. Este proceso procede de manera atómica y por lo general no involucra reacciones químicas. Los espesores de estas películas pueden variar desde algunos cuantos angstroms hasta los milímetros.

Los métodos físicos, en general, se clasifican en:

- Evaporación.
- Sputtering.

En los métodos químicos, los precursores son transportados hacia la superficie del sustrato, en donde reaccionan y forman la película [4]. Algunas técnicas son:

- Depósito de vapor químico (QVP por sus siglas en inglés).

- Rocío pirolítico.
- Depósito por baño químico.
- Depósito por capa atómica (ALD por sus siglas en inglés)
- Recubrimiento por centrifugación (spin coating).

Uno de los métodos de solución más utilizados y simples para el depósito de películas delgadas es el método de baño químico. El método se refiere al depósito de películas sobre un sustrato sólido a partir de una reacción que ocurre en una solución. Tomando como ejemplo el CdS, una sal de cadmio en solución puede convertirse a CdS al añadir iones sulfuro; el CdS se precipitaría inmediatamente a menos que la solución esté muy diluida. Otra forma de producir CdS es la descomposición de Cd-tio complejo, es decir, un compuesto que enlaza al Cd a través de un átomo de azufre. La idea del método del baño químico es controlar estas reacciones de manera que ocurran lo suficientemente lento para permitirle al CdS formarse gradualmente sobre el sustrato o crecer sobre el mismo o sobre más CdS sin alcanzar la precipitación en bulto.

Dicho control puede ser logrado al variar la temperatura del baño, la concentración de los iones (que puede lograrse mediante el uso de agentes complejantes que liberen de manera lenta y gradual los iones en solución) y del pH de la solución. [5]

Los sustratos sobre los cuales se pueden hacer los depósitos son variados y por lo general dependen de la aplicación de la película en cuestión. Prácticamente, el depósito puede llevarse a cabo sobre un sustrato de cualquier material, siempre y cuando sea químicamente estable. El tipo de sustrato más comúnmente usado es el vidrio, debido a que el vidrio posee grupos hidroxilos que lo hacen reactivo para que el depósito pueda llevarse a cabo. Diferentes tipos de vidrios pueden comportarse de diferentes maneras. De hecho la adherencia de las películas puede ser diferente al añadir diferentes elementos, como Pb o Zn. Muchos plásticos también pueden servir como sustratos, y diferentes tratamientos superficiales pueden modificar la adherencia de las películas. La presencia de mono capas puede afectar la superficie del plástico. Incluso las propiedades cristalográficas de la película pueden ser manipuladas dependiendo del tipo de sustrato usado [6].

En la siguiente sección se desarrolla de manera detallada el método de depósito de películas delgadas por spin coating, en donde se dan detalles experimentales de la técnica, así como el modelo matemático que describe el proceso.

2.3. Spin coating

El método de spin coating para el depósito de películas delgadas es un método simple y barato para su depósito. Por lo general, es un método usado para depositar películas poliméricas [7], pero también es usado para depositar otro tipo de compuestos, como películas de sílica [8], ZnO [9], Cu_2SnS_3 [10], entre otros.

Básicamente, el método consiste en colocar una pequeña cantidad de solución que contenga los precursores, o el compuesto deseado, para después expulsarlo debido a una fuerza centrífuga causada por la rotación del substrato. Esto deja una película delgada líquida sobre el substrato.

El proceso de spin coating tiene dos procesos importantes que ocurren al mismo tiempo: un flujo radial de líquido (el cual es consecuencia de la fuerza centrífuga) y la evaporación del solvente. Ambos procesos tienen la consecuencia de reducir el espesor de la película líquida. La figura 2.2 es una representación esquemática del proceso de spin coating [11].

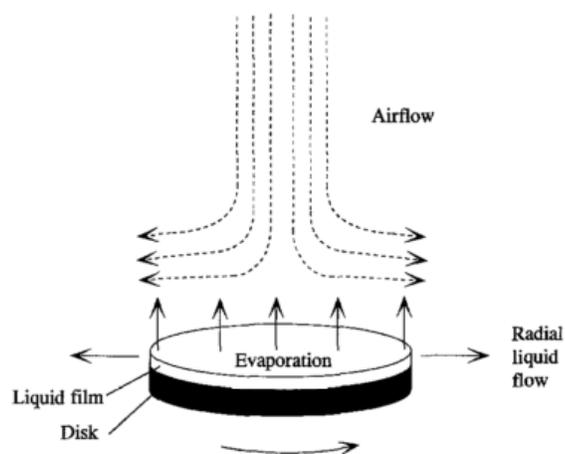


Figura 2.2: representación esquemática del proceso de spin coating. Tomado de la referencia *Applied Surface Science 84 (1995), 339-346. Copyright 1995, Elsevier [11]*.

Existen varios parámetros que están involucrados durante el proceso de spin coating: volumen dispensado, velocidad final de giro (ω), espesor final de la película, concentración de la solución (c), tiempo de giro, entre otros. Existen casos en los cuales solventes orgánicos con temperaturas de ebullición cercanas a los 200°C a niveles de concentraciones entre 10 y 20% en peso, en donde los efectos de fluidos no Newtonianos no pueden ser despreciados. Esto implica que el modelo matemático que describa el proceso de spin coating debe incluir estos efectos. Sin embargo, en nuestros experimentos no se llegan a tales extremos por lo que el modelo matemático que se desarrollará más adelante no incluirá dichos efectos

La física del proceso puede ser descrita en cuatro pasos: depósito, giro, centrifugación y evaporación de los solventes. Los primeros tres son secuenciales, pero la centrifugación (flujo controlado) y la evaporación (evaporación controlada) por lo general ocurren al mismo tiempo. Estos últimos dos tienen el mayor impacto sobre el espesor final. La figura 2.3 es una representación esquemática de dichos pasos.

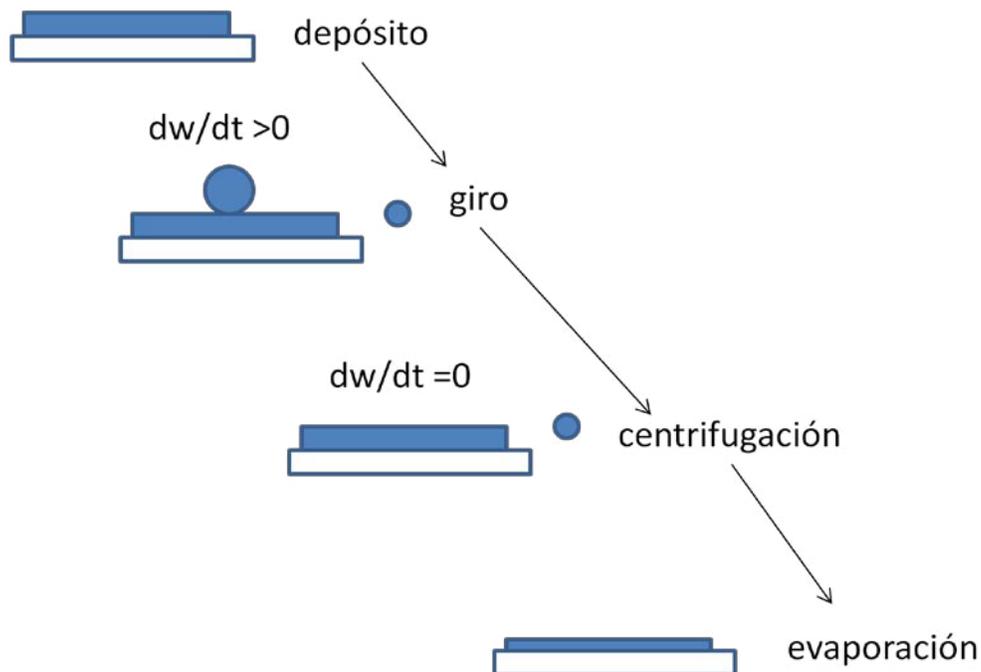


Figura 2.3: representación esquemática de los procesos involucrados en spin coating.

- Depósito: se refiere a la fase en la cual la solución es transferida al sustrato, para después acelerarlo a la velocidad final deseada. La dispersión de la solución se lleva a cabo por una fuerza centrífuga y la altura se reduce hasta una cierta altura crítica. Una porción de la solución cubre por completo al sustrato, mientras que el resto es expulsado del mismo. Todo exceso es expulsado y la fase termina cuando se deja de añadir solución al sustrato.
- Giro: fase en la cual el sustrato es acelerado a su velocidad final deseada. Se caracteriza por una expulsión agresiva del fluido. Debido a la profundidad inicial del fluido en el sustrato, se pueden presentar vórtices durante esta fase, que se forman debido al movimiento cortante causado por la inercia en la superficie del fluido mientras el sustrato gira cada vez más rápido. Eventualmente, el fluido es lo suficientemente delgado para girar al mismo tiempo que el sustrato, y cualquier diferencia en el espesor del fluido desaparece. Por último, el sustrato alcanza la velocidad final y el fluido es lo suficientemente delgado como para que el arrastre cizallante viscoso sea igual a la aceleración rotacional.
- Centrifugación: cuando el sustrato gira a una razón constante y fuerzas de fluido viscoso dominan el adelgazamiento de la película. El adelgazamiento es gradual y uniforme, aunque al haber solventes volátiles es posible observar patrones de interferencia que se degradan, y lo hacen cada vez más lento conforme el fluido se adelgaza. Efectos de la orilla incluyen diferencias en el espesor cerca del final del sustrato, que dependen de la formación de gotas que se expelen durante el giro. La formación de estas gotas depende de la tensión superficial, viscosidad, tasa de rotación, etc.
- Evaporación: el flujo centrífugo termina y el subsecuente adelgazamiento es debido a una pérdida de solvente, lo cual forma la película delgada en el sustrato. La evaporación depende de dos factores: la diferencia en la presión parcial de cada especie de solvente (potencial químico) entre la superficie libre de la capa de líquido y el bulbo del gas fluyendo cerca. El sólido en suspensión o disuelto puede estar tan concentrado en la interface

del líquido que puede tomar alta viscosidad, una capa de baja difusividad o una capa sólida.

A continuación, se presenta una deducción de un modelo matemático que explica el proceso de spin coating [12]:

Se usarán coordenadas cilíndricas para el análisis. Sean (r, θ, z) las coordenadas de un punto en el substrato, con origen en el centro de rotación, z perpendicular al plano, r y θ rotando con velocidad angular ω , el balance entre la fuerza viscosa y la fuerza centrífuga por unidad de volumen del fluido Newtoniano es:

$$-\eta \left(\frac{d^2 v}{dz^2} \right) = \rho \omega^2 r \quad (2.1)$$

Donde: η es la viscosidad absoluta (kg/m*s), ρ es la densidad del fluido (kg/m³), v es la velocidad (m/s) en la dirección de r (m) y ω es la velocidad angular (rad/s).

Al integrar (2.1) y aplicando la condición de no fuerzas de corte en la superficie libre: $\left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)_{z=h}$

$$v(z) = \frac{1}{\eta} \left(-\frac{1}{2} \rho \omega^2 r z^2 + \rho \omega^2 r h z \right)$$

El flujo radial “q” por unidad de longitud de la circunferencia está dado por:

$$q = \int_0^h v(z) dz = \frac{\rho \omega^2 r h^3}{3\eta} \quad (2.2)$$

La ecuación de continuidad está dada por:

$$r \left(\frac{\partial h}{\partial t} \right) = - \frac{\partial(rq)}{\partial r} \quad (2.3)$$

Al sustituir (2.2) en (2.3) nos da como resultado:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K \frac{1}{r} \left(\frac{\partial(r^2 h^3)}{\partial r} \right) \quad (2.4)$$

Siendo $K = \frac{\rho \omega^2}{3\eta}$

Entonces, al desarrollar la derivada parcial del lado derecho de la ecuación (2.4) nos da como resultado:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -2Kh^3 + 3Krh^2 \frac{\partial h}{\partial r} \quad (2.5)$$

Primero, consideremos el caso en que la ecuación (2.5) solo depende del tiempo.

En este caso, la derivada $\frac{\partial h}{\partial r} = 0$, por lo que tenemos:

$$\frac{dh}{dt} = -2Kh^3 \quad (2.6)$$

Al integrar la ecuación (5) con los límites apropiados (en $t = 0$, $h = h_0$; al tiempo t , $h = h_t$):

$$h_t = \frac{h_0}{(1+4h_0^2 \rho \omega^2 t / 3\eta)^{1/2}} \quad (2.7)$$

Buscamos ahora la solución general a la ecuación (4). Al tomar la derivada total:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial h}{\partial r} \frac{dr}{dt}, \text{ se tiene que: } \frac{\partial h}{\partial t} = -2Kh^3 \text{ y } \frac{dr}{dt} = 3krh^2$$

Al sustituir el valor de h_t de la solución dependiente del tiempo en dr/dt :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{3Kh_0^2 r}{1+4Kh_0^2 t} \quad (2.8)$$

Integrando y despejando el valor de r de la ecuación (2.9):

$$r = r_0(1 + 4Kh_0^2t)^{3/4} \quad (2.9)$$

Al considerar un contorno Gaussiano y un contorno inicial uniforme, tenemos que:

$$\frac{h_0}{a} = e^{-\alpha^2 r_0^2} \quad (2.10)$$

Lo cual trae como consecuencia un adelgazamiento debido al término exponencial cuando se incrementa el tiempo.

Al incluir la tasa de evaporación del solvente Φ , en la ecuación (2.6):

$$\frac{dh}{dt} = -2Kh^3 - \Phi \quad (2.11)$$

Las unidades de Φ son: m/s.

Cuando una solución es centrifugada, la evaporación del solvente da como resultado un incremento en la concentración del soluto en la interfaz vapor/líquido, y en la generación de perfiles de concentración del soluto y el solvente a través de la película líquida. Para el caso de polímeros, esto está acompañado de un decremento en la concentración del solvente que puede inducir efectos no lineales en la evaporación y en las propiedades del solvente. Sin embargo, para el caso de sales inorgánicas diluidas, las difusividades de las mismas son tan grandes que la concentración del solvente en la interfaz C_v^i permanece casi constante y equivalente a la del valor en bulto C_v^0 , y la viscosidad y la densidad de la solución son influenciadas muy poco por el incremento en la concentración del soluto. La figura 2.4 muestra gráficamente dicho proceso [11].

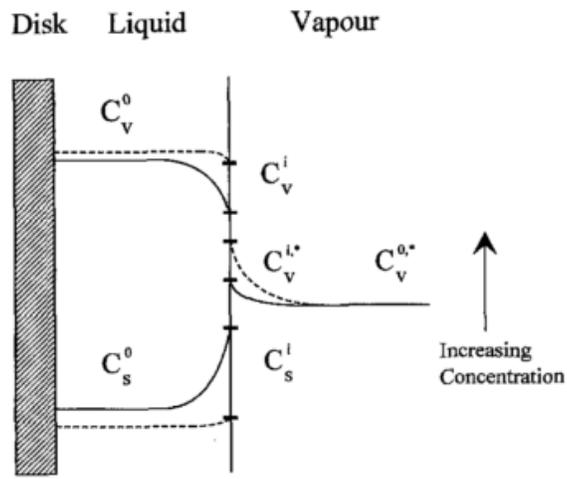


Figura 2.4: perfiles de concentración de soluto y solvente (C_s y C_v) generados durante la evaporación del solvente. La flecha indica el incremento en la concentración. La línea punteada indica el caso de sales inorgánicas, mientras que la línea sólida representa polímeros. C^0 representa la concentración en bulto, mientras que las concentraciones en la interfaz están representadas por C^i . Las concentraciones de solvente en la fase vapor están indicadas con un *. Reproducida con permiso de: Applied Surface Science 84 (1995) 339-346. Copyright 1995, Elsevier [11].

La evaporación del solvente se puede dividir en 3 procesos:

1. Transferencia de masa del solvente en la fase líquida hacia la interfaz vapor/líquido.
2. La evaporación del solvente en la interfaz.
3. Transferencia de masa en la fase vapor.

En el caso de sales diluidas y solventes, el determinante en la velocidad del proceso es, ya sea una transferencia de fases en la interfaz o una transferencia de masa en la fase vapor. Para el caso de sales inorgánicas concentradas, el proceso determinante está dado por una transferencia de masa del solvente en la película líquida. [11]

Si la transferencia de masa en la fase vapor es el proceso limitante, la tasa de evaporación está dada por:

$$\Phi = k_g (C_v^{i*} - C_v^{0*}) \quad (2.12)$$

En donde k_g es el coeficiente de transferencia de masa, C_v^{i*} es la concentración del solvente en la interfaz y C_v^{0*} es la concentración del solvente en el bulto. Si hay un flujo laminar, entonces k_g es proporcional a $\omega^{1/2}$.

La carga después del centrifugado, es decir, cuando la tasa de evaporación iguala al flujo radial, se puede encontrar al conocer la tasa de evaporación y es proporcional a la concentración inicial de soluto C_0 : [11]

$$m = C_0 \sqrt[3]{\frac{3\eta\Phi}{2\rho\omega^2}} \quad (2.13)$$

Conocida la tasa de evaporación, se puede integrar la ecuación (2.11) para conocer como varía el perfil de alturas en función del tiempo.

En base a la teoría presentada hasta el momento, se puede concluir que el método de spin coating para el depósito de películas delgadas es una excelente técnica para producir películas delgadas con gran facilidad y bajo costo. Los parámetros de depósito, que se utilizan para controlar el espesor de las películas delgadas, son fácilmente modificables, y por ende, pueden obtenerse películas delgadas de alta calidad sin dificultad. Debe tenerse especial cuidado con las propiedades del solvente usado, ya que bajo las asunciones que se realizaron en el modelo matemático que predice el espesor de las películas, puede haber fuentes de error al no considerar ciertas propiedades de los solventes usados.

2.4. Técnicas de caracterización de películas delgadas

En esta sección, se describirá de manera breve las técnicas de caracterización usadas durante este trabajo, con el fin de obtener información relacionada a las propiedades de cada una de las muestras, tales como: cristalinidad, morfología,

composición química, propiedades ópticas y eléctricas. Las técnicas que se presentan son:

- Difracción de rayos X: técnica que permite conocer las fases presentes en el material. El equipo usado durante este trabajo es el difractómetro Rigaku miniflex. El experimento se realizó en condiciones normales, con un ángulo de paso de 0.16° con un tiempo de paso de 0.4 s. Para el PbI_2 , los ángulos fueron de 10 a 60° , mientras que para la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fueron de 10 a 55° .
- Microscopio de fuerza atómica: técnica que se utiliza para obtener una imagen en alta resolución de la topografía de la muestra. El equipo utilizado fue el NT-MDT en el modo semi contacto utilizando un área de $5 \times 5 \mu\text{m}$.
- Espectroscopia de UV-Vis: esta técnica nos permite conocer las propiedades ópticas del material, tales como su transmitancia, reflectancia, coeficientes de absorción y brechas de energía prohibidas. El equipo utilizado fue el Shimadzu UV 1800.
- Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X: con esta técnica podremos conocer la composición química del material y el estado de oxidación de cada elemento. El equipo usado fue un Thermo Scientific XPS (K-Alpha).
- Caracterización eléctrica: utilizando un picoamperímetro digital y pintando contactos eléctricos con pintura conductora de plata sobre las muestras, es posible aplicar un voltaje entre los contactos eléctricos para así obtener las curvas características I-V del material, con las cuales se puede calcular la conductividad del mismo. Además, de que se obtuvieron las curvas de fotorespuesta de la perovskita. El equipo usado fue un Keithley 6487.

2.4.1. Difracción de rayos X

En un cristal, al considerar que los átomos están acomodados en un arreglo periódico infinito, se puede considerar que cada átomo actúa como un centro de dispersión. La condición necesaria para que exista interferencia constructiva en este arreglo de átomos es conocida como la ley de Bragg, la cual indica que el

camino óptico recorrido por las ondas dispersadas debe ser un número entero de longitudes de onda. La expresión matemática de la Ley de Bragg es:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (2.14)$$

Donde: λ es la longitud de onda utilizada en el experimento de difracción, n es el orden de la difracción, d_{hkl} es la distancia interplanar de los planos de átomos y θ es el ángulo de Bragg el cual indica el ángulo al cual ocurre la dispersión. La distancia interplanar está en función de los índices de Miller de los planos difractados y del parámetro de red. Si la Ley de Bragg no se cumple, la interferencia será destructiva por lo que producirá un rayo difractado de muy baja intensidad [13]. La figura 2.5 esquematiza el proceso de difracción por un cristal.

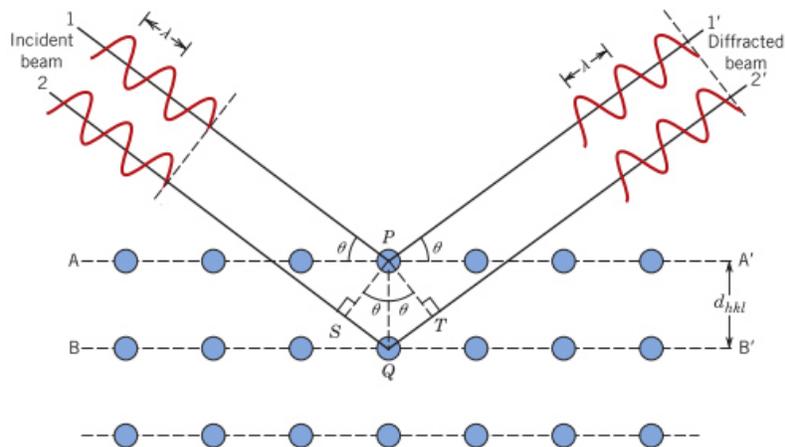


Figura 2.5: proceso de difracción de rayos X en un cristal perfecto. La distancia entre planos de átomos se le conoce como distancia interplanar. El ángulo de difracción θ es el ángulo de Bragg.

Tomado de la referencia [13].

En una muestra policristalina, como las que obtenemos mediante nuestros experimentos, contienen un gran número de granos y los cristales están orientados al azar. Entonces, por cada familia de planos (hkl) hay un gran número de granos que están en la posición de Bragg y por lo tanto difractan. En el cristal, hay muchas familias de planos con diferentes orientaciones pero con la misma distancia interplanar. Por ende, difractan simultáneamente y por lo tanto

contribuyen a la intensidad del pico en cuestión, por lo tanto, la intensidad del pico dependería, entre otras cosas, de cuantos planos difractan en la dirección en particular [14].

En películas delgadas policristalinas, es probable que ciertos planos cristalográficos ocurran con mayor frecuencia que otros. A este fenómeno se le llama orientación preferencial o textura. Esto tiene el efecto de incrementar la intensidad de ciertos picos de difracción. El ensanchamiento de los picos se debe a la dimensión finita de los dominios de dispersión. En muestras policristalinas, se presentan variaciones en el tamaño del cristal con granos que incluyen redes de dislocaciones, defectos de apilamiento, planos gemelos y algunos otros defectos de red. Estas distorsiones pueden complicar la interpretación de la atenuación de los picos de difracción. El tamaño del cristal "D" en función del ancho del pico $\beta_{2\theta}$ se relaciona mediante la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{2\theta} \cos\theta} \quad (2.15)$$

Aquí: D es el tamaño promedio del cristal, K es una constante que depende de la geometría del cristal, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X utilizada, $\beta_{2\theta}$ es el ancho del pico y θ es el ángulo de Bragg [15].

2.4.2. Espectroscopia de UV-Vis

En esta técnica de caracterización se mide la cantidad de luz absorbida y transmitida de una muestra, ya sea sólida o líquida, en el rango de longitudes de onda de 190-900 nm. El principio de funcionamiento de un espectrofotómetro de UV-Vis trabaja bajo la ley de Lambert-Beer, que indica que la transmitancia, que es la razón de las intensidades de un haz de luz antes de interactuar con una muestra (llamado I_0) y después de interactuar con una muestra (llamada I). La figura 2.6 muestra esquemáticamente esta situación [16].

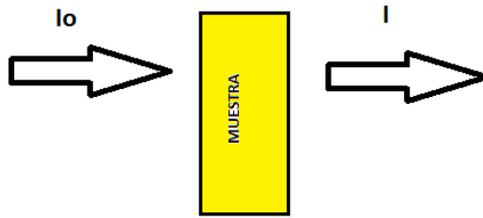


Figura 2.6: esquema de la ley de Lambert-Beer.

La expresión matemática de la ley de Lambert-Beer está dada por:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.16)$$

Donde:

T es la transmitancia del material.

I_0 es la intensidad del haz incidente.

I es la intensidad del haz transmitido.

La absorción de la luz en un medio óptico está cuantificada por el coeficiente de absorción. La relación entre el coeficiente de absorción, la transmitancia y el espesor del material está dada por:

$$T = e^{-\alpha t} \quad (2.17)$$

Donde:

T es la transmitancia del material.

t es el espesor del material.

α es el coeficiente de absorción del material. Sus unidades son cm^{-1} .

La reflectancia del material se define como la reflexión de la luz en las superficies de los materiales. Se denota por el símbolo R. La relación entre transmitancia y reflectancia está dada por [17]:

$$T + R = 1 \quad (2.18)$$

2.4.2.1. Cálculo del coeficiente de absorción y brechas de energía prohibida

Para hacer el cálculo del coeficiente de absorción, primero consideraremos que un material de espesor t , se le hace incidir un rayo de luz. La luz es transmitida a través del material y justo cuando llega a la frontera del mismo sufre una reflexión. Este rayo reflejado viaja de nuevo en sentido contrario hasta toparse otra vez con la frontera del material, una parte del haz es transmitida de nuevo y reflejada por la frontera. Esta situación se le llama modelo de múltiples reflectancias y por lo general ocurre en películas delgadas. Bajo estas condiciones, el coeficiente de absorción se puede estimar mediante la siguiente ecuación [17]:

$$\alpha = \ln \frac{1}{t} \left[\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2}}{2TR} \right] \quad (2.19)$$

Para conocer la brecha de energía prohibida, es necesario conocer el coeficiente de absorción del material. Una vez calculado, se puede conocer la brecha de energía al utilizar la siguiente relación:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2.20)$$

Donde: n es una constante que vale 2, $1/2$, $2/3$ para las transiciones directa permitida, indirecta permitida, o directa prohibida respectivamente, A es una constante, $h\nu$ es la energía del fotón y E_g es la brecha de energía del material. Al trazar la gráfica de $(\alpha h\nu)^n$ vs energía del fotón, se puede obtener la brecha de

energía al extrapolar la parte lineal de la misma hasta el eje de energía del fotón. A dicha gráfica se le llama curva Tauc [18].

2.4.3. Microscopia de fuerza atómica

La microscopia de fuerza atómica (AFM) proporciona información acerca de la superficie de los materiales. Puede analizar superficies rígidas, ya sea que estén en aire o inmersos en algún líquido. Algunos microscopios pueden controlar la temperatura de la muestra e incluso pueden venir equipados con un microscopio invertido para observar las muestras a través de técnicas ópticas avanzadas. Incluso puede analizar muestras no conductoras [19].

Una punta es usada para sondear la muestra y tomar una imagen de la topografía de la misma. La punta se monta sobre un cantiléver, el cual pone la punta en contacto cercano con la muestra, y da lugar a la imagen a través de las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra. El AFM tiene dos modos principales de funcionamiento dependiendo de las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra: modo estático y modo resonante. La figura 2.7 muestra los modos de funcionamiento en función de las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra [19].

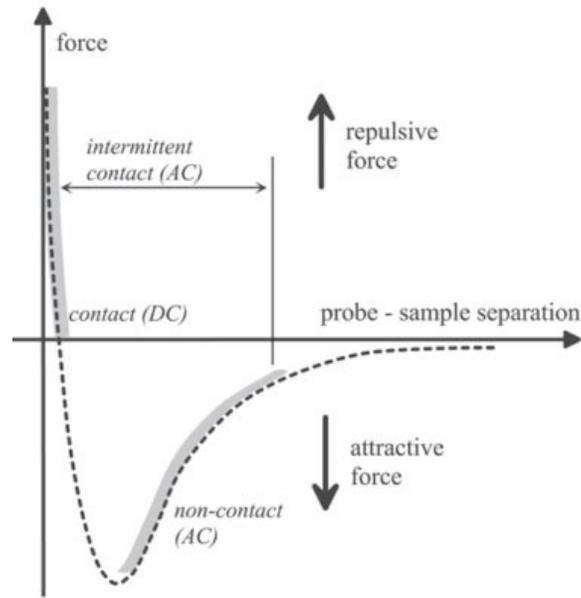


Figura 2.7: modos de funcionamiento del AFM en función de las fuerzas de interacción.

En modo estático, la deflexión estática del cantiléver es medida. En modo estático, uno de los modos de operación del AFM es el modo contacto. Aquí, la punta es llevada hasta la muestra para que haga contacto con la superficie de la misma y la deflexión del cantiléver es mantenida constante durante el escaneo. El contraste de la imagen depende de la fuerza aplicada, la cual a su vez depende de la constante de resorte del cantiléver. Como la punta siempre está en contacto con la muestra, se puede dañar la misma por la fuerza cortante que se produce al momento del escaneo [18].

En el modo resonante, la señal de retroalimentación tratará de mantener a un valor fijo la deflexión y la amplitud de oscilación de cantiléver mientras escanea la superficie. Se pueden trabajar con dos modos de trabajo diferentes en este esquema: modo no contacto y modo intermitente. En modo no contacto, una sonda oscilante se lleva a la proximidad de la muestra sin tocarla y siente las fuerzas atractivas de Van der Waals que inducen un cambio en la frecuencia de resonancia del cantiléver. Las imágenes se toman al mantener un cambio en la frecuencia constante y esto se logra al monitorear la amplitud de oscilación del cantiléver a una frecuencia constante mediante una señal de retroalimentación. Las interacciones entre la muestra y la punta son pequeñas por lo que se tiene

una buena resolución vertical, mientras que la resolución lateral es menor que en otros modos. Este modo solo puede usarse con muestras secas. Para el modo intermitente, la manera en que se toma la imagen es muy similar al modo no contacto, solo que durante la oscilación, la punta toca la superficie de la muestra de tal manera que hay un amortiguamiento en la amplitud de oscilación del cantiléver. La amplitud de oscilación del cantiléver es mayor que para el modo no contacto. La resolución vertical es muy buena junto con la resolución horizontal [19].

2.4.4. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) es una técnica usada para investigar la composición química de la superficie de las muestras. Está basado en el efecto fotoeléctrico para hacer las mediciones pertinentes, primero, un haz de rayos X se hace incidir sobre la superficie de la muestra, si la energía de los rayos X es mayor que la energía de enlace de los electrones de los átomos, pueden excitarlos a energías mayores de tal manera que sean expulsados del átomo con una cierta energía cinética. A partir de la ley de la conservación de la energía en el proceso de fotoemisión por XPS se llega a la siguiente ecuación:

$$h\nu = E_{bind}^{vac} + E'_{kin} + V_{char} + V_{bias} = E_{bind}^{fermi} + \varphi_{spec} + E_{kin} + V_{char} + V_{bias} \quad (2.21)$$

Donde: $h\nu$ es la energía del fotón incidente, E_{bind}^{vac} es la energía de enlace de un electrón relativa al nivel de vacío, E'_{kin} es la energía cinética de un electrón emitido justo cuando sale de la muestra, E_{kin} es la energía cinética del electrón medida por el equipo (la cual puede ser diferente de la primera por una pequeña diferencia de potencial de contacto si la muestra es sólida), E_{bind}^{fermi} es la energía de enlace relativa al nivel de Fermi, φ_{spec} es la función trabajo del espectrofotómetro, V_{char} es un potencial de carga posible que la muestra pudiera hacer si el fotoelectrón emitido y la corriente de electrones secundarios no está compensada por un flujo de la tierra, V_{bias} es un potencial de retardamiento dependiente del tiempo que

puede ser colocado entre la muestra y el equipo, con un signo de tal manera que un potencial positivo actúe para alentar los fotoelectrones [20].

La energía de enlace se considera como la diferencia de energía entre el estado inicial y el estado final después de que el fotoelectrón ha dejado el átomo. Como hay una gran variedad de estados finales posibles de los iones para cada tipo de átomo, hay una gran variedad de energías cinéticas para los electrones emitidos. Los niveles p, d y f se desdoblan al momento de la ionización, lo cual deja vacancias en los orbitales $p_{1/2}$, $p_{3/2}$, $d_{3/2}$, $d_{5/2}$, $f_{5/2}$ y $f_{7/2}$. La razón del desdoblamiento spin-orbita es 1:2 para los niveles p, 2:3 para los niveles d, y 3:4 para los niveles f. Ya que cada elemento tiene un único conjunto de energías de enlace, el XPS puede ser utilizado para determinar la concentración de elementos en la superficie, las variaciones en las energía de enlace elementales (los llamados cambios químicos) se dan debido a diferencias en el potencial químico y la polarizabilidad de los compuestos. Por lo tanto, los cambios químicos se pueden utilizar para identificar el estado químico de las muestras. Las fuentes principales de excitación son rayos X suaves mono energéticos de radiación Mg K α (1253.6 eV) o de Al K α (1486.6 eV). El poder de penetración de estos rayos X es de 1-10 micras [21].

Para remover impurezas de la superficie de la muestra se puede utilizar pulverización por iones. Uno de los métodos más comunes es utilizar iones de argón para decapar la muestra. También puede ser utilizado para obtener información de la composición de la muestra en función del tiempo de decapado. Debido a que el decapado puede inducir cambios en la química de la superficie del material, la identificación de cambios en los estados químicos con la profundidad no necesariamente reflejaría la verdadera composición [21].

2.4.5. Propiedades eléctricas

La resistencia eléctrica de un material, denotada por R, se define como la oposición al flujo de corriente eléctrica. La ley de Ohm indica que la corriente

eléctrica es directamente proporcional al voltaje e inversamente proporcional a la corriente [3].

$$I = \frac{V}{R} \quad (2.22)$$

Donde: I es la corriente, V es el voltaje, R es la resistencia.

La manera de obtener la resistencia de un material es midiendo su curva característica I-V, después se obtiene el inverso de la pendiente de esta curva y esa es la resistencia del material. Para realizar dicha medición, se pintan contactos eléctricos sobre el material utilizando para ello pintura conductora de grafito o plata. La resistencia depende de la longitud del conductor, lo que hace necesario introducir el término resistividad, denotado por ρ , que se define como el grado de dificultad que encuentran los electrones a su paso. La resistividad es una característica inherente de cada material; si un material tiene alta resistividad se dice que es un mal conductor eléctrico, si tiene una baja resistividad se dice que es un buen conductor eléctrico [3].

La fórmula que relaciona la resistencia del material con su resistividad está dada por:

$$R = (\rho) \left(\frac{l}{A} \right) \quad (2.23)$$

Donde: R es la resistencia del material, ρ es la resistividad del material, l es la longitud del conductor y A es el área de sección transversal.

El área de la sección transversal se relaciona con el espesor y el ancho del conductor, denotados por b y t respectivamente. Al hacer esta sustitución en la ecuación 2.23 da como resultado:

$$\rho = \frac{(R)(b)(t)}{l} \quad (2.24)$$

Donde: ρ es la resistencia del material ($\Omega\text{-cm}$), b es el ancho del conductor (cm), t es el espesor del material (cm), l es la longitud del conductor (cm).

La medición de la resistividad del material necesita de un contacto óhmico con las pinturas antes mencionadas. La figura 2.8 es un esquema de cómo deben pintarse los electrodos [3].

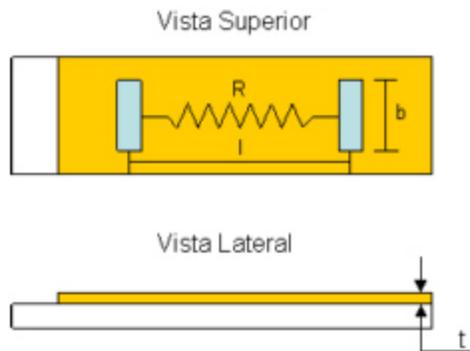


Figura 2.8: esquema de los electrodos pintados sobre un material de película delgada para la medición de la resistividad. Se muestran la vista superior y la vista lateral. Tomada de la referencia [3].

Habiendo desarrollado una teoría que fundamente la técnica usada para el depósito de películas delgadas y habiendo descrito las técnicas de caracterización que se van a utilizar y que información se obtiene de las mismas, se está ahora en posición de definir el arreglo experimental sobre el cual se va a trabajar en el proyecto para corroborar la hipótesis planteada en el capítulo 1.

Referencias

- [1] I. Union, O.F. Pure, A. Chemistry, INTERNATIONAL UNION OF PURE THIN FILMS INCLUDING LAYERS : TERMINOLOGY IN RELATION TO THEIR Thin films including layers : terminology in relation to their preparation and, 66 (1994) 1667–1738.
- [2] K.L. Chopra, et.al., Prog. Photovoltaics Res. Appl. 12 (2004) 69–92.

- [3] J. O. González, Desarrollo de estructuras fotovoltaicas tipo CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂ por medio de técnicas de baja toxicidad y costo. (2013).
- [4] C.G. (University of Washington), Nanostructures & Nanomaterials, 2004.
- [5] G. Hodes, Chemical solution deposition of semiconductor films, Marcel & Dekker, (2002)
- [6] G. Hodes, Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 2181–2196.
- [7] D.B. Hall, et.al., Polymer Engineering and Science 38 (1998) 2039–2045.
- [8] Y.Y. Huang, et.al., Ceram. Int. 29 (2003) 485–493.
- [9] V. Kumar, et.al., J. Colloid Interface Sci. 428 (2014) 8–15.
- [10] H. Dahman, et.al., Vacuum. 101 (2014) 208–211.
- [11] R.M. Van Hardeveld, et.al., Applied Surface Science 84 (1995), 339-346.
- [12] N. Sahu, et.al., Indian J. Phys. 83 (2009) 493–502.
- [13] W. Callister, D. Rethwisch, Materials science and engineering: an introduction, 2007.
- [14] R. Guinebretière, X-ray diffraction by polycrystalline materials, 2010.
- [15] M. Birkholz, Thin Film Analysis by X-Ray Scattering, Wiley.
- [16] Skoog, Principios de análisis instrumental, Wiley
- [17] M. Fox, Optical properties of solids, Wiley.
- [18] J.G. Garza, et.al., Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 10834–10838.

- [19] P.C. Braga, D. Ricci, Atomic Force Microscopy - Biomedical Methods and Applications, *Methods Mol. Biol.* 242 (2004).
- [20] C.S. Fadley, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 178-179 (2010) 2–32.
- [21] W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.*

Capítulo 3: Metodología experimental

En este capítulo, se describirá de manera detallada los experimentos que se realizaron para la elaboración de películas delgadas de PbI_2 y de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Se da a conocer las condiciones de síntesis que se variaron y se detalla las condiciones a las cuales se llevaron a cabo las técnicas de caracterización descritas en el capítulo anterior. Se dan además, las reacciones químicas que se llevaron a cabo durante las síntesis de las películas delgadas.

Para la elaboración de las películas delgadas de perovskita, se siguen los siguientes pasos: primero se sintetizan los polvos del precursor de PbI_2 , después estos polvos son depositados sobre sustratos de vidrio utilizando el método de spin coating para obtener películas delgadas. Finalmente, las películas delgadas de PbI_2 se sumergen en una solución precursora de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ para obtener la perovskita. La figura 3.1 es un breve esquema de cómo se realiza este proceso

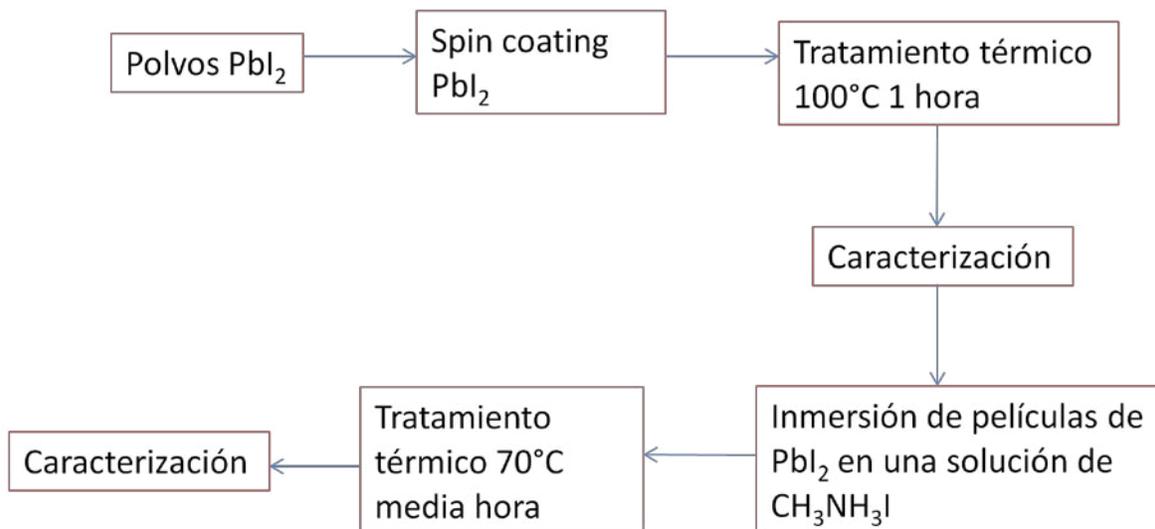
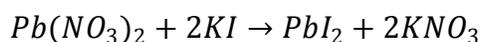


Figura 3.1: Breve esquema que describe el proceso de obtención de películas delgadas de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

3.1. Síntesis de polvos de PbI_2

Los polvos de PbI_2 pueden ser sintetizados de la siguiente manera: se preparan soluciones de $Pb(NO_3)_2$ (Fermont) y KI (Fermont) a una concentración de 1 M. 25 ml de solución son preparadas pesando 8.28 g y 4.15 g de cada reactivo y mezclándolos para formar un precipitado amarillo el cual se identifica como PbI_2 . El sólido se lava 3 veces con agua desionizada y se deja filtrar por 24 horas, para después secarlo en una estufa de aire durante 30 minutos a $50^\circ C$. El sólido amarillo se almacenó y se utilizó para los depósitos de películas delgadas de este material

El sólido se forma de acuerdo a la siguiente reacción:



El compuesto PbI_2 se forma por precipitación, mientras que el KNO_3 se forma en solución acuosa. La figura 3.2 es una fotografía de los polvos obtenidos por este método.



Figura 3.2: fotografía de los polvos de PbI_2 obtenidos al mezclar soluciones de $Pb(NO_3)_2$ y KI a las concentraciones de 1 M cada una.

3.1.1. Síntesis de películas delgadas de PbI_2

Películas delgadas de PbI_2 son preparadas por el método de spin coating.

Entre los antecedentes que corresponden al PbI_2 se pueden mencionar los siguientes: El PbI_2 es un semiconductor que, debido a sus propiedades ópticas y eléctricas, es usado por lo general en aplicaciones de imágenes obtenidas por rayos X [1], aplicaciones en imágenes para medicina [2], y en detectores nucleares. [3]

El PbI_2 es un semiconductor de brecha de energía amplia. Posee brechas de energía prohibidas (band gaps) con valores entre 2.3 y 2.5 eV. Está compuesto por elementos de un alto número atómico ($Z_{Pb}=81$, $Z_I=53$) y una resistividad en oscuridad a temperatura ambiente de aproximadamente $10^{12} \Omega\text{-cm}$. Su bajo punto de fusión le permite ser depositado sobre una amplia variedad de sustratos (punto de fusión: alrededor de 406°C). [4]

La estructura básica del PbI_2 consiste en un plano de átomos de plomo (Pb) intercalado entre dos planos de átomos de yodo (I), siendo el sándwich I-Pb-I la unidad que se repite para formar su estructura. Cada átomo de Pb está rodeado por 6 átomos de I formando una unidad casi octaédrica $[PbI_6]^{4-}$. Las interacciones entre los planos de átomos no son del todo iónicas. La densidad de electrones entre los sándwiches es muy baja, lo cual resulta en interacciones muy débiles entre ellos. Esto trae como consecuencia la existencia de varios politipos y de complicados cambios de fase entre los diversos politipos. Estas interacciones son meramente interacciones del tipo Van der Waals. Entre los sándwiches de átomos que conforman la estructura del PbI_2 , es posible colocar impurezas, vacancias y moléculas intercaladas de forma controlada para introducir niveles energéticos en la brecha de energía del material puro y así controlar su brecha de energía efectiva del mismo. [5]

La figura 3.3a muestra el arreglo cristalino del PbI_2 (politipo 2H), el cual consiste en dos planos de átomos de yodo, que están intercalados entre sí por un plano de átomos de plomo, formando una celda unitaria hexagonal. Debido a esto, el politipo es llamado 2H. La figura 3.3b muestra los dos planos que conforman a esta estructura.

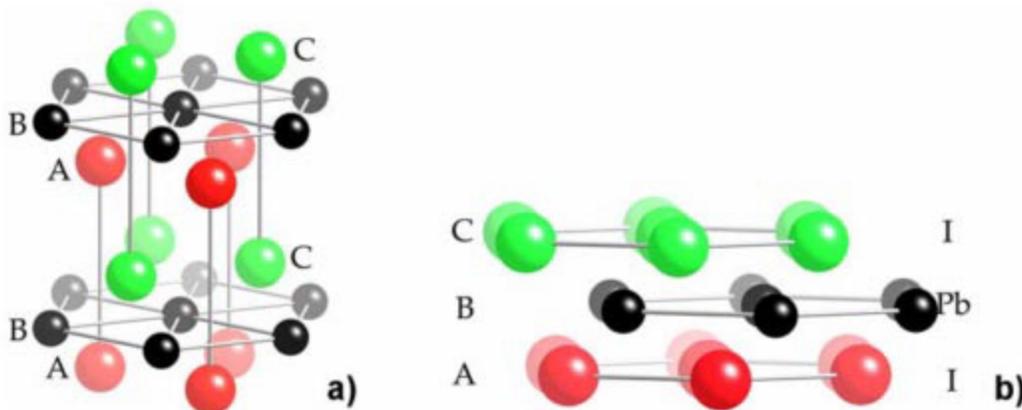


Figura 3.3: estructura cristalina del PbI_2 . Los átomos de Pb son las esferas negras, mientras que las esferas rojas y verdes representan los átomos de I. La estructura cristalina del material es una estructura hexagonal. Figura 3b: representación del empaquetamiento de planos atómicos en el PbI_2 . Tomadas de la referencia [5]

El PbI_2 puede obtenerse comercialmente como polvos o sintetizarse en el laboratorio por métodos de solución. Uno de estos métodos consiste en hacer reaccionar una solución de 0.01 M de $Pb(NO_3)_2$ de algún solvente apropiado (metanol, etilenglicol, glicerol o mezcla de estos) en una solución acuosa de 0.05 M de KI. La reacción produce clusters de nanopartículas de diferentes tamaños, dependiendo del solvente. El tamaño promedio de partícula en metanol fue de 18 nm, en etilenglicol fue de 12 nm mientras que en glicerol fue de 12 nm. Las espectroscopias de absorción Uv-Vis revelan bandas de absorción que se presentan a 314 nm y 270 nm en metanol, 270 nm en etilenglicol y glicerol. Las brechas de energía de estos clusters de nano partículas son mayores que el que se presentan en bulto (2.5 eV) debido a un efecto de confinamiento cuántico. [6]

Puntos cuánticos de este material también pueden ser obtenidos por la reacción en solución acuosa de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y NaI o KI en agua [7].

Monocristales de PbI_2 se pueden obtener a partir del método de Bridgman-Stockbarger, en el cual, una ampulla con polvos de PbI_2 y un cristal que funciona como semilla es calentado por arriba de su punto de fusión, y luego es enfriado lentamente en uno de los extremos para producir dicho monocristal. [8]

Por su parte, las películas delgadas de PbI_2 pueden ser obtenidas por una gran variedad de métodos físicos como químicos y de solución. A continuación, se mencionan algunos de estos métodos para la síntesis de películas delgadas.

En 1982, Chaudhuri y colaboradores sintetizaron películas delgadas de PbI_2 a partir de películas delgadas de PbS obtenidas por baño químico. Dichas películas se colocan en una cámara oscura que contiene cristales de yodo en el fondo. Al mantener la cámara a diferentes temperaturas, los vapores de yodo convierten las películas de PbS a PbI_2 en función del espesor de la película inicial, la humedad de la cámara y la presión parcial de los vapores de yodo. Los patrones de difracción de rayos X revelan picos de difracción localizados a los ángulos 2θ de: 12.7° , 25.55° , 38.7° y 52.5° que corresponden a las reflexiones (001), (002), (003) y (004) respectivamente del PbI_2 . Bajo ciertas condiciones, es posible encontrar algunas reflexiones correspondientes a PbS sin reaccionar. El valor de la brecha de energía obtenida por los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas fue de 2.34 eV. Existe una fuerte absorción cerca de los 510 nm en el espectro de transmitancia, así mismo, una pequeña protuberancia cerca de los 490 nm en dicho espectro es completamente normal para el PbI_2 [9].

En el año 2003, Bhavsar y Saraf prepararon cristales de PbI_2 dopados con Zn a partir de un método de solución. En este método, una solución de silicato de sodio que está mezclada con ácido acético (1 N) y acetato de plomo (0.5 N) y varias concentraciones de acetato de cinc (0.1-1 N) es permitida gelificar en un baño de recirculación. Una vez con el gel preparado, se añade una solución de yoduro de potasio (1 N) sobre el gel, con lo cual, los cristales de PbI_2 crecen en la parte de abajo del gel. Estos cristales luego son evaporados térmicamente para preparar las películas delgadas de PbI_2 . Los patrones de difracción para las muestras sin

dopar, muestran reflexiones que corresponden a las reflexiones (002), (003) y (004) del cristal hexagonal de PbI_2 . Al incrementar el contenido en Zn, las intensidades de los patrones de difracción se incrementan. Estas películas poseen un alto coeficiente de absorción (10^5cm^{-1}) lo cual indica una transición directa. Al incremental la concentración de los dopantes, la absorción se recorre a longitudes de onda mayores, y la absorción se vuelve más amplia. Las brechas de energía de las películas delgadas dopadas se reducen con respecto de las películas de puro PbI_2 (2.56 eV) [10].

En el año 2005, Zheng y colaboradores prepararon películas delgadas de PbI_2 por un crecimiento epitaxial al colocar una pieza de lámina de plomo con 0.1 g de polvos de yodo y 15 ml de etanol (o propanol) en un autoclave. El autoclave se mantuvo a 160°C durante 24 horas y se enfrió a temperatura ambiente en aire. Dependiendo del solvente usado, es el tipo de cristal obtenido; más sin embargo, para ambos sistemas, los cristales obtenidos tienen una estructura tipo hexagonal. Diferentes tipos de planos cristalográficos difractan para ambos tipos de solventes. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran que la morfología de las películas son cristales hexagonales para el etanol. En el caso del propanol, los cristales crecen de manera perpendicular al sustrato [11].

En el año 2007, Condeles y colaboradores prepararon películas delgadas de PbI_2 por el método de rocío pirolítico. Polvos de PbI_2 comerciales fueron usados como precursor. El solvente que se utilizó fue dimetilformamida (DMF). Las películas fueron depositadas en sustratos de vidrio en un rango de temperaturas que van desde los 175°C hasta los 250°C . Agua desionizada también se utilizó como disolvente para los polvos de PbI_2 . Los patrones de difracción de rayos X revelan que ambos solventes dan como resultados películas delgadas de PbI_2 , sin embargo, la utilizar la DMF como solvente, la cristalinidad de las películas se incrementa. Los principales picos de difracción que se presentan son los planos (001), (101), (003) y (202) del cristal hexagonal. El incrementar la concentración del solvente tiende a incrementar el espesor de las películas delgadas debido a efectos de la viscosidad del solvente y de sus tasas de evaporación [12].

En el 2009, Mousa y Al-rubaie sintetizaron películas delgadas por un método de solución que consiste en disolver PbI_2 en agua hasta el límite de solubilidad a 100°C (4.2 g/L). Después, dicha solución se enfría lentamente hasta los 20°C para que se precipiten pequeños cristales sobre un sustrato de vidrio. Los espesores de las películas son variables (entre 3 y $17\mu\text{m}$). Los patrones de difracción de rayos X revelan que hay reflexiones en los ángulos 2θ : 12.72° , 25.5° , 38.63° y 53.58° que corresponden con los planos (001), (002), (003) y (004), respectivamente, del cristal hexagonal. Las conductividades del material obtenidas por este método son del orden de 10^{-9} S/cm . [13]

En el año 2010, Ponpon y Amann demostraron que, al incorporar una cierta cantidad de CdI_2 en la solución del método anterior, la resistividad del material puede incrementarse, hasta alcanzar valores de $10^{15}\ \Omega\ \text{cm}$. La resistividad también presenta efectos anisotrópicos, al tener diferentes valores al medirla en diferentes geometrías de electrodos. [14]

En el año 2011, Mulato y Caldeira Filho evaporaron térmicamente polvos de PbI_2 para formar películas delgadas de dicho material. Al variar la altura entre la fuente de material y el sustrato se pueden obtener películas delgadas de diferentes orientaciones cristalinas. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran que la morfología de las películas son hojuelas verticales. Para todos los experimentos, el pico más intenso corresponde al plano (110) del cristal hexagonal. Conforme la distancia de la fuente al sustrato se reduce, aparecen picos satelitales a ángulos de difracción menores. Se encontró que la resistividad del material es de alrededor de $10^8\ \Omega\ \text{cm}$. [15]

En el año 2012, Mousa y colaboradores sintetizaron películas delgadas de PbI_2 dopándolas con Ba y Ho mediante el método de precipitación de los polvos de PbI_2 . Las muestras son muy fotoconductoras. Para espesores de $6.6\ \mu\text{m}$ y voltajes aplicados menores a 80 V, la fotosensibilidad es de 100. La corriente se incrementa al incrementar el espesor de las películas. Al dar tratamientos térmicos, la fotosensibilidad de las películas se ve incrementada hasta los 100°C , pero luego baja al incrementar la temperatura del tratamiento térmico por arriba de

los 100°C. El efecto de añadir los elementos dopantes en las propiedades eléctricas del material es de reducir la fotosensibilidad del mismo. [16]

Como se mencionó en el capítulo anterior, spin coating ofrece una manera fácil y sencilla de obtener películas delgadas a partir de la evaporación y expulsión de un solvente volátil fuera de la superficie de un sustrato. Los parámetros para controlar el espesor, refiérase a el tiempo y la velocidad final de centrifugado, pueden ser controlados fácilmente para obtener películas de diferentes espesores. Las películas son depositadas sobre sustratos de vidrio comercial. Los vidrios fueron lavados utilizando detergente neutro y agua destilada, enjuagados con agua común y secados con aire caliente; y fueron cortados en segmentos de 1 cm de ancho por 1.5 cm de largo. Después, se disolvieron polvos de PbI_2 utilizando dimetilformamida (DMF, J.T. Baker), se utilizaron 0.922 g de polvos de PbI_2 disueltos en 10 ml de DMF lo cual equivale a una solución de 0.8 M de PbI_2 .

Una vez preparada dicha solución, utilizando una micropipeta, se colocaron 150 μl de dicha solución sobre los sustratos de vidrios colocados sobre un spin coating Instras Scientific PCD-2. Un método similar se utilizó por el grupo de Mitzi y colaboradores para preparar películas delgadas precursoras de PbI_2 para la síntesis de perovskitas [17].

El depósito se realizó en tres pasos: primero se coloca la solución sobre el sustrato estacionario y se comienza con bajas velocidades de depósito (1000 rpm) durante 5 segundos. Esto con el objetivo de esparcir uniformemente la solución sobre el sustrato. Después, se hicieron girar los sustratos a 2500 rpm durante 6 segundos para comenzar con el proceso de secado. Por último, se alcanza la velocidad final deseada y se deja girando durante cierto tiempo para alcanzar el espesor final de la película.

Se realizaron pruebas a dos diferentes condiciones: tiempo de depósito constante y velocidad de depósito constante. Con el tiempo de depósito constante de 25 segundos, se varió la velocidad de depósito a partir de 3000 rpm hasta las 7000 r.p.m. variando la velocidad final de 1000 en 1000 rpm, siendo así, se tiene el siguiente set de muestras: 3000 rpm durante 25 segundos, 4000 rpm durante 25

segundos, 5000 rpm durante 25 segundos, 6000 rpm durante 25 segundos y 7000 rpm durante 25 segundos. Este set de muestras se etiquetó como: SS3000, SS4000, SS5000, SS6000 y SS7000, respectivamente. Las pruebas realizadas a velocidad de depósito constante se realizaron a 7000 rpm, variando el tiempo de depósito a partir de los 15 segundos hasta los 35 segundos en pasos de 5 segundos por prueba. Se tiene el siguiente set de muestras: 7000 rpm durante 15 segundos, 7000 rpm durante 20 segundos, 7000 rpm durante 25 segundos, 7000 rpm durante 30 segundos y 7000 rpm durante 35 segundos. Este set de muestras se llamó DT15, DT20, DT25, DT30 y DT35, respectivamente. La figura 3.4 muestra una fotografía del spin coating utilizado.



Figura 3.4: fotografía del spin coating utilizado durante los experimentos.

Las películas recién depositadas se colocan en cajas Petri de vidrio y se llevan a tratamiento térmico a 100°C durante una hora en vacío de 7×10^{-3} Torr para remover cualquier exceso de solvente que esté presente en las mismas. Después las películas delgadas son llevadas a caracterización. El método que se acaba de describir aquí se resume de manera gráfica en la figura 3.5 y la figura 3.6 muestra una fotografía de las películas terminadas.

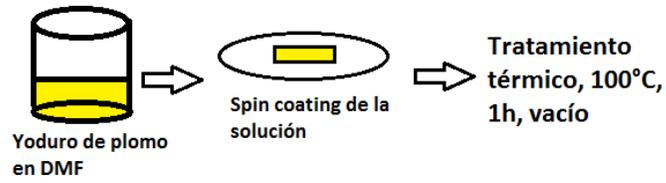


Figura 3.5: metodología experimental de las películas delgadas de PbI_2

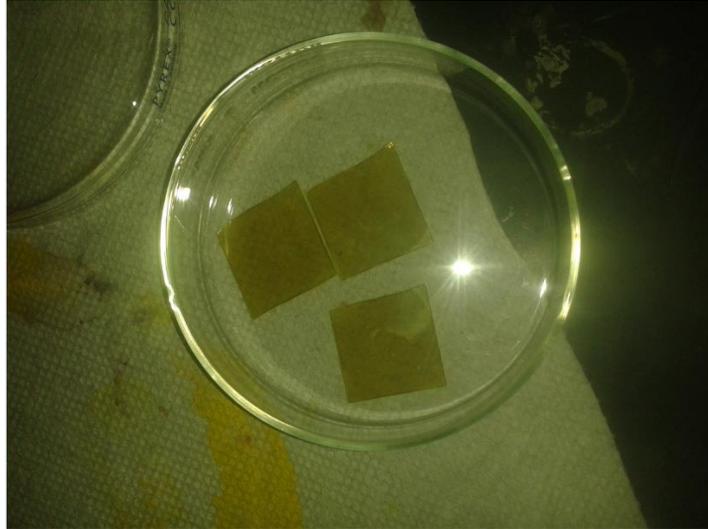


Figura 3.6: fotografía de las películas de PbI_2 ya terminadas. Las películas aquí mostradas corresponden a 7000 r.m durante 35 segundos.

La siguiente tabla resume de manera breve las condiciones a las cuales se realizaron los experimentos para obtener películas delgadas de PbI_2 .

Tabla 1: Experimentos y condiciones de síntesis de películas delgadas de PbI_2

Experimento	Condición	
	Velocidades (rpm)	Tiempo (s)
SS3000	1000	5
	3500	6
	3000	25
SS4000	1000	5
	3500	6
	4000	25
SS5000	1000	5
	3500	6
	4000	25
SS6000	1000	5
	3500	6
	6000	25
SS7000	1000	5
	3500	6
	7000	25
DT15	1000	5
	3500	6
	7000	15
DT20	1000	5
	3500	6
	7000	20
DT25	1000	5
	3500	6
	7000	25
DT30	1000	5
	3500	6
	7000	30
DT35	1000	5
	3500	6
	7000	35

3.2. Síntesis de películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Una vez preparadas las películas delgadas de PbI_2 se puede proceder a preparar las películas delgadas de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. El método escogido para la síntesis de dichas películas es el método de depósito en dos pasos por inmersión de las películas delgadas de PbI_2 . Como ya se mencionó, este método fue propuesto primero por Burschka y colaboradores en el 2013 para obtener celdas solares con eficiencias de hasta el 15% [18]. Es conocido que este método para preparar películas delgadas ofrece morfologías no muy uniformes, pero también proporciona altas eficiencias, además de que la transformación del PbI_2 a perovskita se lleva a cabo prácticamente de inmediato. La cristalización se logra mediante tratamientos térmicos cortos y de baja temperatura [19], [20].

Las buenas propiedades ópticas y eléctricas del material: su brecha de energía de 1.55 eV, longitudes de difusión superiores a 100 nm, altas movilidades y conductividades del orden de 10^{-6} S/cm las hacen materiales óptimos para aplicarse a dispositivos fotovoltaicos [21].

El método de depósito en dos pasos por inmersión ofrece una manera fácil y rápida de obtener películas delgadas de perovskita. Por estas razones es que se escogió este método para obtener las películas delgadas.

El método consiste en lo siguiente: se disuelve una cantidad de la sal precursora orgánica $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (Solaronix) en alcohol isopropílico (IPA por sus siglas en inglés, Fermont), después, las películas de PbI_2 obtenidas previamente se sumergen en dicha solución para obtener las perovskitas. Durante los experimentos, se pueden apreciar cambios de coloración en las películas delgadas en función de la concentración de la sal orgánica. El tiempo de depósito no parece afectar en esta característica. Muy altas o bajas concentraciones del precursor orgánico no da lugar a la transformación completa de las películas. Esto se discutirá a detalle en el capítulo 4.

Se prepararon dos sets de muestras: uno en donde se mantiene la concentración constante y se varía el tiempo de inmersión, y otro en donde se mantiene fijo el

tiempo de inmersión y se varía la concentración del precursor orgánico. Para el primer set de muestras: la concentración se mantuvo fija a 0.06 M al disolver 100 mg de la sal orgánica en el IPA. Después las películas delgadas de PbI_2 se sumergieron en dicha solución durante 30 segundos, 1, 5, 30 minutos y una hora.

Para el segundo set de muestras se realizó lo siguiente: el tiempo de inmersión se fijó a una hora. La concentración del precursor orgánico se estuvo variando desde 0.04 M hasta 0.1 M, siendo estas: 0.04 M, 0.08 M y 0.1 M. Se pesaron 0.0635 g, 0.127 g y 0.1589 g de sal orgánica para cada una de las concentraciones, respectivamente.

Una vez preparadas las soluciones de precursor orgánico, se sumergen las películas delgadas de PbI_2 en dichas soluciones para transformarlas a la perovskita deseada.

Se tomaron fotografías de los experimentos realizados para cada set de muestras. Como se mencionó anteriormente, al variar el tiempo de inmersión, no se nota un cambio apreciable en la coloración de las películas delgadas. La figura 3.7 muestra la fotografía de una película delgada inmersa en solución de sal orgánica a una concentración de 0.06 M durante 30 minutos. La concentración se escogió en base al trabajo de Burschka y colaboradores [2].

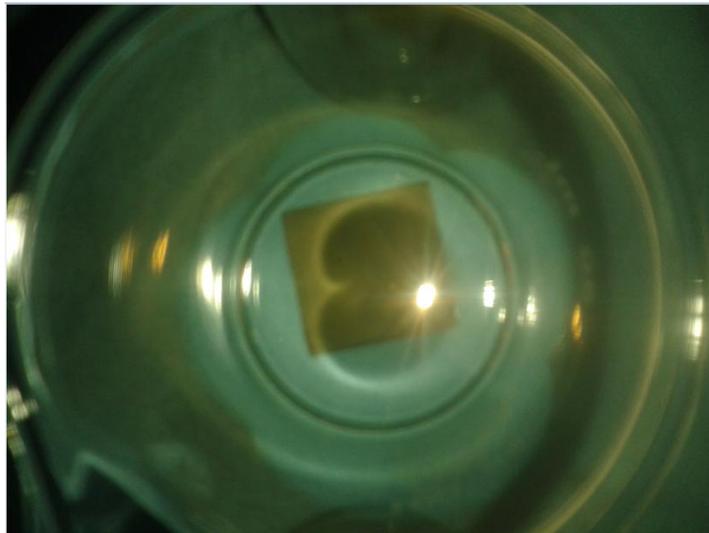


Figura 3.7: fotografía de una película delgada de PbI_2 inmersa en una solución de sal orgánica a una concentración de 0.06 M durante una hora.

Por su parte, las películas inmersas a diferentes concentraciones por el mismo periodo de tiempo si presentan un cambio en la coloración. La figura 3.8, 3.9 y 3.10 son fotografías de películas delgadas de PbI_2 inmersas en soluciones de sal orgánica a concentraciones de 0.04 M, 0.08 M y 0.1 M respectivamente, durante un periodo de tiempo de una hora cada una.



Figura 3.8: fotografía de una película delgada de PbI_2 inmersa en una solución de sal orgánica a una concentración de 0.04 M durante una hora.

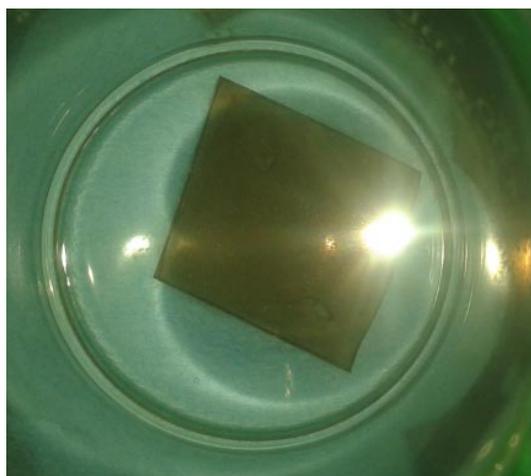


Figura 3.9: fotografía de una película delgada de PbI_2 inmersa en una solución de sal orgánica a una concentración de 0.08 M durante una hora.

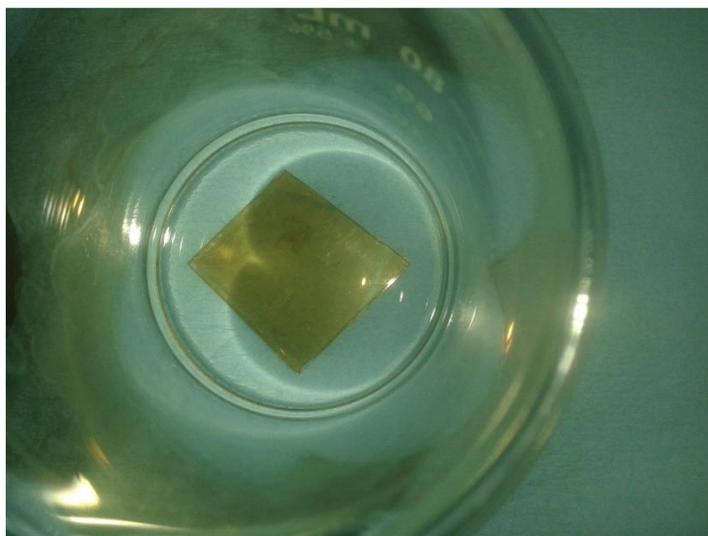


Figura 3.10: fotografía de una película delgada de PbI_2 inmersa en una solución de sal orgánica a una concentración de 0.1 M durante una hora.

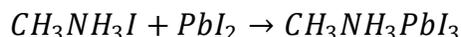
A partir de las figuras, se puede apreciar un cambio notable en la coloración de las películas delgadas en función de la concentración del precursor orgánico. La discusión de este fenómeno se tratará a detalle en el capítulo 4.

Una vez realizado lo mencionado anteriormente, las películas delgadas de perovskita son retiradas de la solución orgánica, enjuagadas con IPA y secadas en una plancha de calentamiento convencional a 60°C durante 5 minutos. Posteriormente, las películas delgadas fueron llevadas a un horno de vacío, en donde se les proporcionó un tratamiento térmico a 70°C en un vacío de 7×10^{-3} Torr durante 30 minutos, con el objetivo de alcanzar la cristalización del material. Este tratamiento térmico se escogió en base al trabajo de Kumar y colaboradores [22]. Después de enfriarse, las películas delgadas fueron llevadas a su respectiva caracterización.

La reacción que sigue al transformarse la película delgada de PbI_2 al momento de estar en contacto con la solución orgánica es un proceso de difusión de los cationes orgánicos de metilamonio (CH_3NH_3^+) entre las capas de PbI_2 . Estos

cationes distorsionan la estructura de PbI_2 para formar la perovskita. De nuevo, la cristalización se lleva a cabo por el tratamiento térmico. Una situación similar ocurre al depositar por spin coating la solución orgánica sobre la película delgada de PbI_2 [23].

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



La siguiente tabla resume las condiciones de síntesis de las películas delgadas de perovskita

Tabla 2: Experimentos y condiciones de síntesis de películas delgadas de perovskita

Experimento	Condición
Variando concentración del precursor orgánico y manteniendo fijo el tiempo de inmersión	0.04 M por 1 hora
	0.08 M por 1 hora
	0.1 M por 1 hora
Variando el tiempo de inmersión y manteniendo fija la concentración	0.06 M por 30 seg
	0.06 M por 1 minuto
	0.06 M por 5 minutos
	0.06 M por 30 minutos
	0.06 M por 1 hora

3.3. Caracterización de películas delgadas

A continuación se van a describir de manera breve los equipos que se utilizaron para caracterizar las películas delgadas obtenidas y las condiciones a las cuales se realizaron los experimentos.

Difracción de rayos X: para evaluar la estructura cristalina de las películas delgadas, se utilizó un difractor de rayos X Rigaku Miniflex D, siendo el

experimento realizado a condiciones normales de presión y temperatura. Para las películas delgadas de PbI_2 , el rango 2θ escogido fue de 10° hasta 60° , mientras que las películas delgadas de perovskita, el rango escogido de 2θ fue de 10° hasta 55° .

Composición química: para determinar la composición química de las películas delgadas de ambos materiales, se utilizó un espectrofotómetro de fotoelectrones de rayos X Thermo Scientific XPS K-Alpha.

Imágenes de AFM: para evaluar la morfología de los materiales trabajados, se obtuvieron imágenes de microscopía de fuerza atómica utilizando un microscopio NT-MDT. En ambos casos de las películas delgadas, las imágenes se obtuvieron en modo semi-contacto utilizando un área de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.

Espesores: para medir el espesor de las películas delgadas, se utilizó un perfilómetro modelo KLA-Tencor utilizando una fuerza de 5 mg

Propiedades ópticas: los espectros de transmitancia y reflectancia de ambos materiales fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro de UV-Vis Shimadzu UV 1800. Para ambos casos, se trabajó en el rango de 400 nm a 1100 nm. A partir de los espectros de transmitancia y reflectancia, se obtuvieron los coeficientes de absorción y las brechas de energía prohibida de ambos materiales.

Propiedades eléctricas: las curvas I-V características de ambos materiales y las curvas de fotorespuesta de las perovskitas fueron obtenidas utilizando un micro amperímetro Keithley 6487. La conductividad de los materiales se obtuvo a partir de las curvas I-V de los mismos. En el caso de las películas delgadas de PbI_2 , las curvas I-V se obtuvieron utilizando voltajes de 20 V hasta 200 V en pasos de 20 V. Para las películas delgadas de perovskita, las curvas I-V se obtuvieron utilizando voltajes de 10 V a 50 V en pasos de 5 V. Para las curvas de fotorespuesta, se utilizó una lámpara común de 75 watts para realizar la medición. Primero, se mide la corriente en ausencia de luz durante 20 segundos, para después aplicar la luz de la lámpara durante 20 segundos, posteriormente se retira la fuente luminosa y se continúa con la medición durante 20 segundos más. Estas mediciones fueron realizadas a voltajes constantes de 10 V.

Referencias

- [1] Y. Lee, et.al., J. Instrum. 7 (2012) C04019–C04019.
- [2] J. F. Condeles, et.al., J. Non. Cryst. Solids. 338-340 (2004) 81–85.
- [3] J. P. U. Ponpon, M. Amann, Thin Solid Films 394 (2001) 277–283.
- [4] X. Zhu, et.al., Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 691 (2012) 10–15.
- [5] P. A. Beckmann, Cryst. Res. Technol. 45 (2010) 455–460.
- [6] A. Roy, D.D. Sarma, A.K. Sood, Spectrochimica Acta 48A (1992) 1779–1787.
- [7] R. Mu, et.al., et.al., J. Phys. Chem 100 (1996) 19927–19932.
- [8] S.S. Novosad, et.al., Inorganic Materials 38 (2002) 1058–1062.
- [9] T. K. Chaudri, H. N. Acharya, Bulletin of Materials Science 17 (1982) 279–286.
- [10] D.S. Bhavsar, K.B. Saraf, Materials Chemistry and Physics 78 (2003) 630–636.
- [11] Z. Zheng, et.al., J. Mater. Chem. 15 (2005) 4555.
- [12] J.F. Condeles, et.al., J. Mater. Sci. 43 (2007) 525–529.
- [13] A.M. Mousa, N.J. Al-rubaie, Texture, Stress. Microstruct. 2009 (2009) 1–7.
- [14] J.P. Ponpon, M. Amann, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 623 (2010) 1009–1013.
- [15] A. M. Caldeira Filho, M., Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 636 (2011) 82–86.
- [16] A.M. Mousa, S.S. Jamil, J.P. Ponpon, Effect of Doping and Post Annealing on Pbl 2 Photoconductivity, 2 (2012) 215–219.
- [17] K. Liang, et.al., 4756 (1993) 403–411.
- [18] J. Burschka, et.al., Nature. 499 (2013) 316–319
- [19] P.P. Boix, et.al., Mater. Today. 17 (2014) 16–23.

- [20] H.S. Jung, N.G. Park, *Small*. (2014) 10–25.
- [21] S. S. Bretschneider, et.al., *APL Mater.* 2 (2014) 040701.
- [22] B. Tripathi, et.al., *Solar Energy Materials & Solar Cells* 132 (2015) 615–622.
- [23] J.H. Im, et.al., *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 927–932.

Capítulo 4: Resultados y discusión

En este capítulo, se dan a conocer los resultados obtenidos durante toda la serie de experimentos planteados en el capítulo anterior. Una extensa y detallada discusión de los mismos es presentada. La evaluación de la estructura cristalina, la composición química, la morfología y las propiedades físicas de las películas precursoras de PbI_2 y perovskita es presentada.

4.1. Películas delgadas de PbI_2

Las películas delgadas de PbI_2 en el capítulo anterior fueron caracterizadas. Su estructura cristalina es evaluada, así como su composición química. Micrográficas de la morfología para cada uno de los experimentos son presentadas, así como la evaluación de sus propiedades ópticas y eléctricas. Esto es importante, ya que con estos datos nos proporciona información acerca de las películas precursoras, por lo que al obtener las perovskitas, se puede tener un punto de referencia para determinar si hubo en realidad un cambio en las películas precursoras.

4.1.1. Caracterización estructural

Los patrones de difracción de rayos x obtenidos para el set de muestras en el cual se hicieron variaciones en la velocidad de depósito se muestran en la figura 4.1:

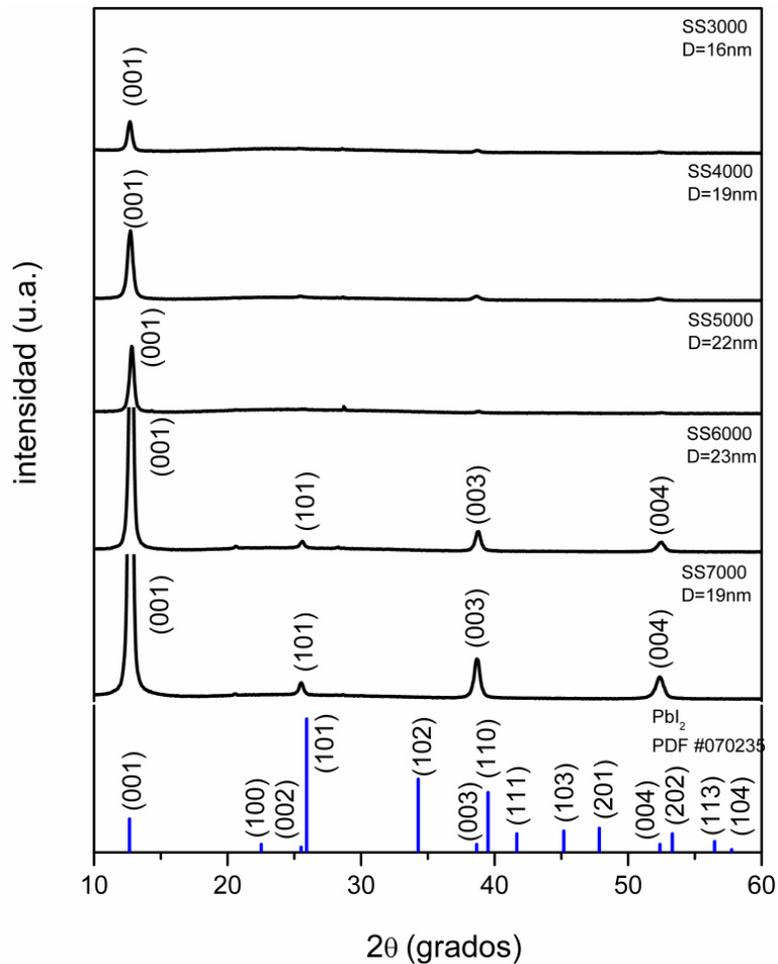


Figura 4.1: patrones de difracción de rayos x para el set de muestras en el que se varió la velocidad de depósito. En la figura, se muestran los tamaños de cristal obtenidos por la Formula de Scherrer, así como la carta a la cual se asignan los picos de difracción.

Se puede apreciar de la figura, que en todos los casos, el pico más intenso aparece en el ángulo 2θ de 12.68° . Otros picos de difracción aparecen a ángulos mayores: 25.52° , 38.66° y 52.35° ; sin embargo, estas reflexiones no aparecen en todas las muestras; dichas reflexiones comienzan a aparecer a velocidades de depósito igual o mayores que 6000 r.p.m. Dichos picos de difracción pueden ser asignados a la estructura hexagonal del PbI_2 (PDF 070235) y corresponden a los planos cristalinos: (001), (101), (003) y (004) respectivamente. La intensidad de los picos decrece conforme aumenta el ángulo 2θ , la única excepción al este caso

sería el plano (101), que corresponde a la reflexión con menor intensidad de todas las que aparecen. En general, se puede observar que la intensidad de los picos se incrementa conforme se incrementa la velocidad de depósito de las películas. Esto puede atribuirse a que existen una mayor cantidad de planos que están contribuyendo a las reflexiones, y por este motivo los picos se ven más intensos.

El tamaño de cristal promedio fue calculado utilizando la Formula de Scherrer, discutida previamente en el capítulo 3. Para hacer esto, se obtuvo el ancho del pico (FWHM por sus siglas en inglés) a partir del pico más intenso de los patrones de difracción. Los tamaños de cristal obtenidos para las muestras SS3000, SS4000, SS5000, SS6000 y SS7000 son 16 nm, 19 nm, 22 nm, 23 nm y 19 nm respectivamente. Se puede apreciar, que el tamaño de cristal se incrementa conforme se incrementa la velocidad de depósito, a excepción de la muestra SS7000, cuyo tamaño de cristal se reduce en comparación con la muestra SS6000. Esto puede explicarse en base a la cristalización de coloides mediante spin coating. Durante este proceso, al usar concentraciones relativamente altas de partículas coloidales y bajo condiciones en las cuales la volatilidad del solvente es baja, se tienen arreglos cristalinos de largo alcance. Sin embargo, cuando la volatilidad del solvente se incrementa, se ve que el grado de ordenamiento es reducido [1]. Como la tasa de evaporación del solvente depende de la velocidad de giro, así como se discutió en el capítulo 2, al incrementar la velocidad de depósito tiende a incrementar la tasa de evaporación, con lo cual se modifica que tan rápido se evapora el solvente, trayendo como consecuencia una reducción en el tamaño de cristal del material.

Los patrones de difracción que corresponden al set de muestras en donde el tiempo de depósito fue variado se presentan en la figura 4.2.

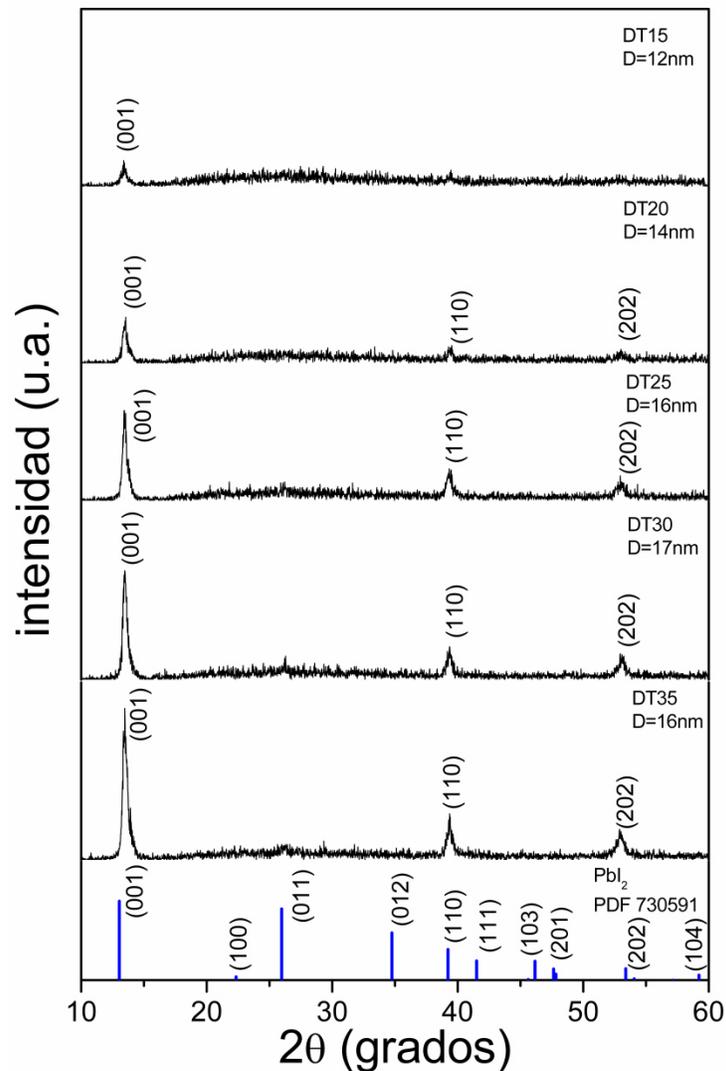


Figura 4.2: patrones de difracción de rayos x de las muestras de PbI_2 en las cuales se varió el tiempo de depósito. En la figura, se muestran también los tamaños promedio de cristal calculados con la Formula de Scherrer

Se puede apreciar de la figura, que hay picos de difracción situados a los ángulos 2θ de: 13.48° , 39.3° y 52.9° . Se puede notar también, que así como en el caso anterior de las películas depositadas variando la velocidad final de giro, los picos se vuelven más intensos conforme se incrementa el tiempo de depósito, además que los picos menos intensos comienzan a aparecer conforme se incrementa el tiempo de depósito. Así, se tiene que los picos que aparecen a 39.3° y 52.9°

aparecen a partir de tiempos de depósito de 20 segundos, y estos se vuelven más intensos conforme el tiempo de depósito se incrementa. La intensidad de ν incrementada debido a que existen un mayor número de planos que contribuyen a las reflexiones que producen el patrón de difracción de rayos x. La reflexión más intensa en todos los casos corresponde a aquella que ocurre a 13.48° . Los picos de difracción corresponden a una estructura cristalina hexagonal (PDF: 730591) y se indexan a los planos (001), (110) y (202) respectivamente.

El tamaño promedio de cristal fue calculado nuevamente utilizando la Formula de Scherrer. Los tamaños promedios de cristal se muestran también en la figura. Para las muestras DT15, DT20, DT25, DT30 y DT35, los tamaños de cristal calculados fueron 12 nm, 14 nm, 16 nm, 17 nm y 16 nm respectivamente. Así como en el caso anterior, se aprecia que el tamaño de cristal se incrementa conforme se incrementa el tiempo de depósito, a excepción de cuando el tiempo de depósito se incrementa hasta 35 segundos; aquí el tamaño de cristal baja un poco. Se sabe que la cristalización se lleva a cabo en etapas tempranas del proceso de spin coating, y que depende de las fuerzas cortantes existentes sobre la superficie del sustrato y de la tasa de evaporación del solvente, después se produce una reestructuración de los coloides en la interfaz solvente-aire [2]; como se incrementa la tasa de evaporación al incrementar el tiempo de depósito y la velocidad de depósito, esta etapa puede llevarse a cabo antes, con lo que se produce la baja reducción del tamaño de cristal. Los resultados presentados aquí con respecto a la estructura cristalina de las películas delgadas de PbI_2 y a su orientación cristalográfica están en buen acuerdo con resultados obtenidos por otros grupos de trabajo en los cuales se obtuvieron películas delgadas de PbI_2 por otros métodos de síntesis como rocío pirolítico [3], precipitación controlada [4] y evaporación térmica [5].

4.1.2. Medición del espesor

Los espesores de las películas delgadas se realizaron utilizando perfilometría. Para realizar la medición, utilizando un poco de ácido clorhídrico diluido, se removió una pequeña porción de la película delgada. Esta porción removida funcionó como referencia para realizar la medición del espesor. Los espesores obtenidos para todos los casos estuvieron en el orden de los 50-100 nm, por lo que se puede ver que los espesores de las películas obtenidas por el método de spin coating son bastante delgadas. Para el set de muestras SS3000, SS4000, SS5000, SS6000 y SS7000 es decir, aquellos en donde la velocidad de giro se varió, se obtuvieron los siguientes espesores: 107 nm, 81 nm, 69 nm, 61 nm, 53 nm respectivamente. Para el set de muestras DT15, DT20, DT25, DT30 y DT35, es decir, aquellas en donde se varió el tiempo de depósito, se obtuvieron los siguientes espesores: 97 nm, 80 nm, 73 nm, 63 nm, 45 nm respectivamente.

Se puede apreciar a partir de los resultados, que el espesor de las películas delgadas va disminuyendo conforme se incrementa el tiempo de depósito y/o la velocidad de giro. Este comportamiento es el habitual en este tipo de experimentos [6] ya que la evaporación del solvente hace que el espesor final de la película delgada se alcance por la eliminación del mismo solvente [2]. Al incrementar el tiempo de giro, se le da más tiempo al solvente para evaporarse para reducir el espesor final. A su vez, como la tasa de evaporación es dependiente de la velocidad de giro, incrementar la velocidad de giro incrementa la tasa de evaporación, por lo que esto tiende a reducir el espesor final de la película delgada.

La siguiente tabla resume de manera breve los resultados descritos en esta sección, incluyendo además las condiciones bajo las cuales se obtuvieron las películas delgadas. En la tabla, se mostrará la condición que se mantuvo fija durante los experimentos entre paréntesis.

Tabla 3: resultados de las mediciones de espesores de las películas delgadas por perfilometría

Velocidad (25 s)	Espesor (nm)	Tiempo (7000 rpm)	Espesor (nm)
3000 rpm	107	15 s	97
4000 rpm	81	20 s	80
5000 rpm	69	25 s	73
6000 rpm	61	30 s	63
7000 rpm	53	35 s	45

4.1.3. Composición química

La composición química de las muestras se analizó mediante la técnica XPS. En esta prueba en particular y para estos experimentos, al no haber variado la concentración de los polvos de PbI_2 en solución, solo se analizaron las muestras que poseían las mejores características cristalinas, es decir, las muestras SS6000 y DT35. La figura 4.3 muestra un espectro tipo survey de una muestra típica de películas delgadas de PbI_2 .

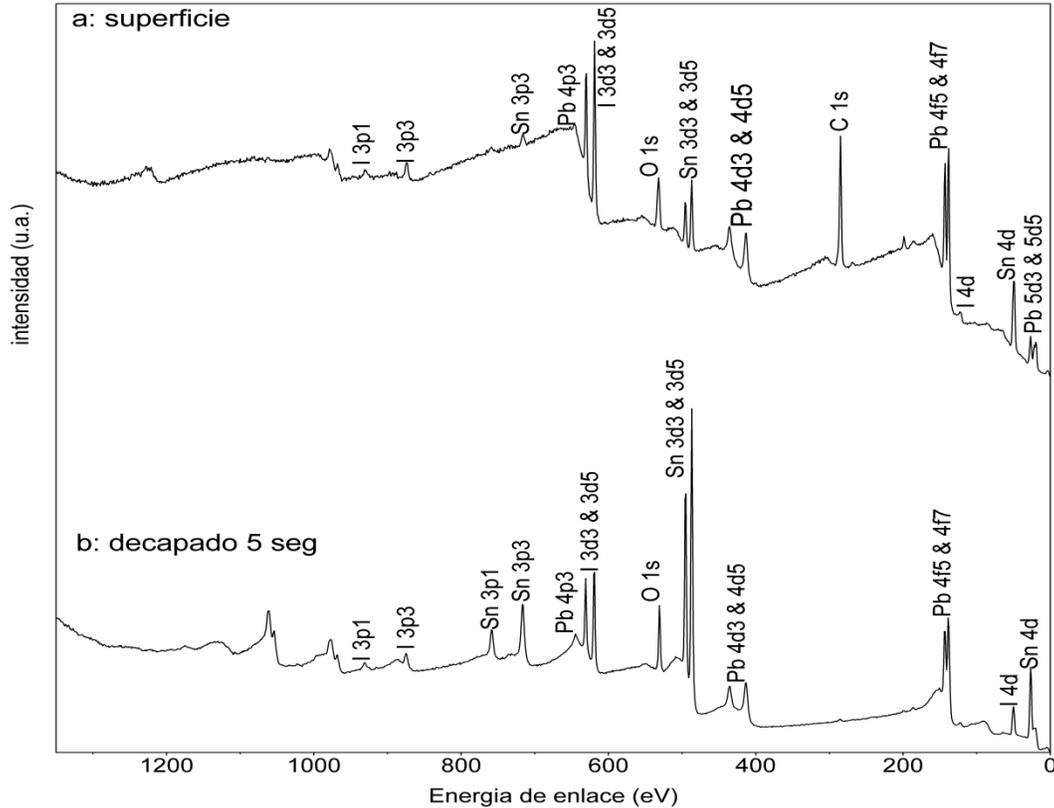


Figura 4.3: survey de una muestra típica de PbI_2 obtenida por el método de spin coating. En el apartado a) se muestra el survey de la superficie de la muestra. En el apartado b) se muestra el survey después de un decapado con iones de argón realizado durante 5 segundos

En la figura anterior, se pueden apreciar los picos correspondientes a las señales de los niveles atómicos del yodo y el plomo, con lo cual se corrobora la presencia de estos elementos en la superficie de la muestra. También se muestra la presencia de carbono en la superficie. La intensidad de esta señal es alta y se debe a contaminantes que se encuentran presentes siempre en la superficie de las muestras (carbono adventicio); el carbono adventicio puede ser eliminado utilizando argón para hacer un decapado superficial. También se muestra la presencia de oxígeno y estaño, que son provenientes del óxido transparente conductivo (TCO por sus siglas en inglés). Para realizar un buen ajuste y que el análisis de los datos obtenidos por XPS sea confiable, se debe tomar como

referencia la señal del carbono adventicio, y además hacer una corrección con respecto a la señal estándar de carbono (284.6 eV). Además de esta precaución, también es necesario utilizar un cañón de iones de argón para inundar la cámara y así evitar efectos de carga sobre la muestra. Para determinar si el compuesto en realidad se obtuvo es necesario analizar los niveles fundamentales atómicos (core level) tanto del plomo como del yodo. Cualquier cambio que haya en la energía de enlace para estos espectros será un indicativo de que un compuesto se está formando, ya que el ambiente químico del átomo en si está cambiando, por lo que un cambio en la energía de enlace es esperado. En la figura 4.4 se muestran los core level para el plomo y el yodo. Los core levels que se analizan son los 4f y los 3d respectivamente.

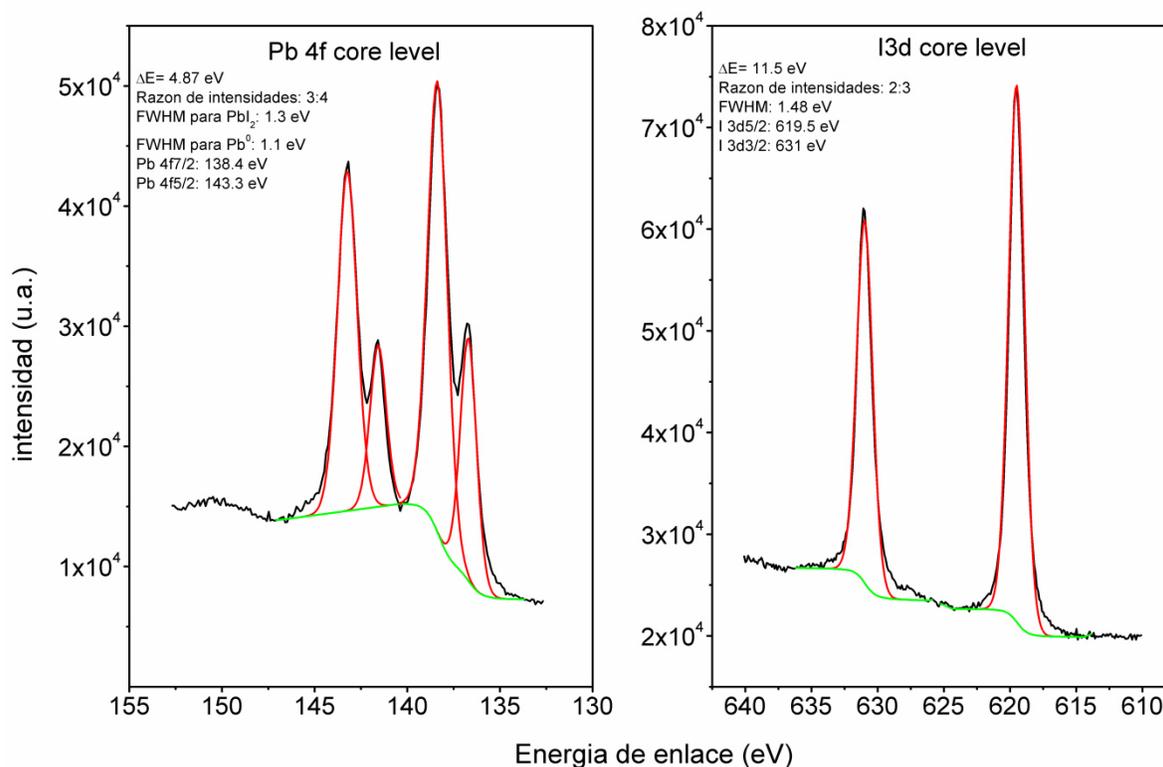


Figura 4.4: espectros fundamentales para el plomo y el yodo. La imagen muestra también la separación entre dobletes, la razón de intensidades para cada doblete y el ancho del pico para las deconvoluciones realizadas

Se debe realizar una deconvolución de los picos en caso de que el espectro esté compuesto por más de una componente. La deconvolución se realizó utilizando ajustes con curvas Lorentzianas. La curva negra representa los datos experimentales, mientras que la curva verde y roja representa la línea base y la curva teórica (ajuste), respectivamente. En nuestro caso, el espectro del plomo está compuesto por dos picos, mientras que el espectro del yodo está compuesto por un solo pico. Se hace notar que en la imagen, se muestra la separación de los dobletes para cada uno de los espectros. En el caso de un doblete, la separación en las energías debido a la interacción espín-órbita, además de que por este mismo motivo, existen razones de separación de intensidades para los orbitales que poseen estados dobletes: para los orbitales p, la razón es de 1:2; para los orbitales d, la razón es 2:3 y para los orbitales f, la razón es 3:4 [7].

Para los orbitales del nivel principal del plomo, se pueden apreciar dos picos. Estos picos representan diferentes estados químicos en los que se encuentra el plomo. La energía de enlace de los picos más intensos se encuentra en 138.4 eV y en 143.3 eV, que corresponden a valores de energía de enlace acordes al PbI_2 [8]. Además, aparecen picos de menor intensidad a energías de enlace menores. Las respectivas energías de enlace de estos picos son de 136.7 eV y de 141.6 eV que corresponden a plomo en estado elemental Pb^0 . Estos picos de XPS aparecen debido a que el decapado con iones de argón modifica la superficie de la muestra, reduciendo al plomo a su estado elemental. Esto podría deberse debido a las pobres propiedades mecánicas de las películas delgadas. La separación entre dobletes siempre se mantuvo a 4.87 eV y la razón de intensidades siempre fue de 1:2 así como lo indica la literatura [5]. El ancho del pico correspondiente al PbI_2 se mantuvo a 1.3 eV en los dobletes, mientras que para el plomo elemental se mantuvo a 1 eV.

En el caso de los picos que corresponden al espectro del yodo 3d, los picos poseen energías de enlace que están en 619.5 eV y 631 eV, que corresponden a energías de enlace pertenecientes al compuesto PbI_2 [9]. La separación entre

dobletes se mantuvo siempre a 11.5 eV y la razón de intensidades siempre fue de 2:3 así como está reportado en la literatura [5]. El ancho de los picos para este espectro se mantuvo en 1.5 eV.

En base a estos resultados y en los resultados obtenidos por difracción de rayos X, podemos concluir que las películas delgadas obtenidas mediante el depósito por spin coating de una solución de PbI_2 es, efectivamente, el material depositado.

4.1.4. Morfología

La morfología de las películas delgadas se analizó mediante micrografías obtenidas con un microscopio de fuerza atómica (AFM). En las siguientes figuras, se muestran las micrografías de AFM obtenidas para el set de muestras en donde se varió la velocidad de depósito.

La figura 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9 muestran las micrografías de las muestras SS3000, SS4000, SS5000, SS6000 y SS7000, respectivamente.

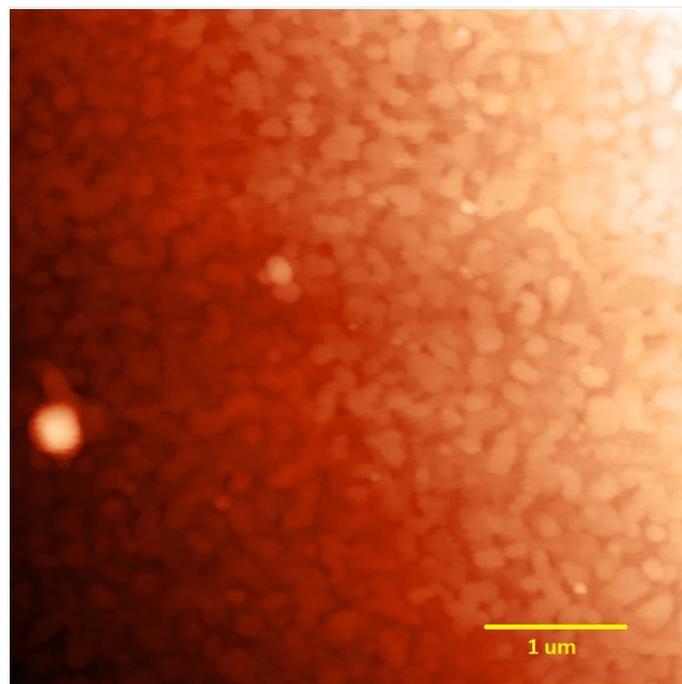


Figura 4.5: micrografía de AFM de la muestra SS3000. La rugosidad promedio calculada fue de 9 nm

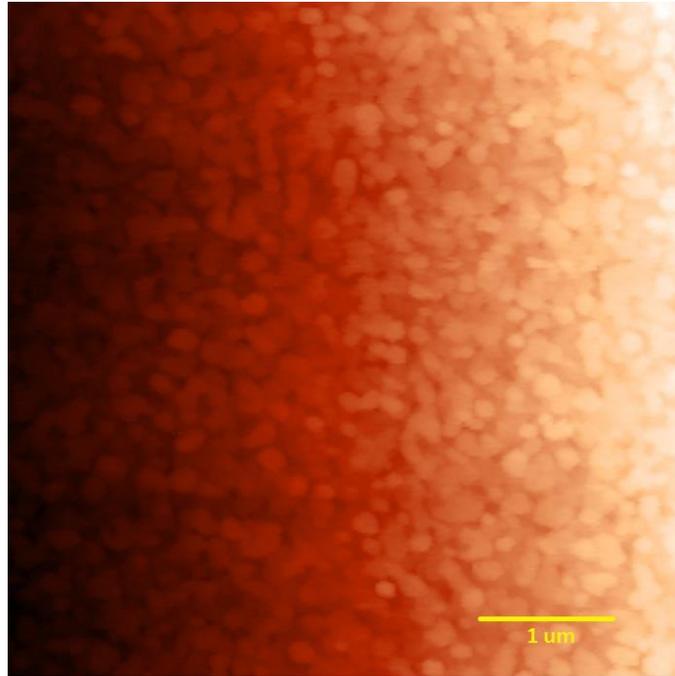


Figura 4.6: micrografía de AFM de la muestra SS4000. La rugosidad promedio calculada fue de 5 nm

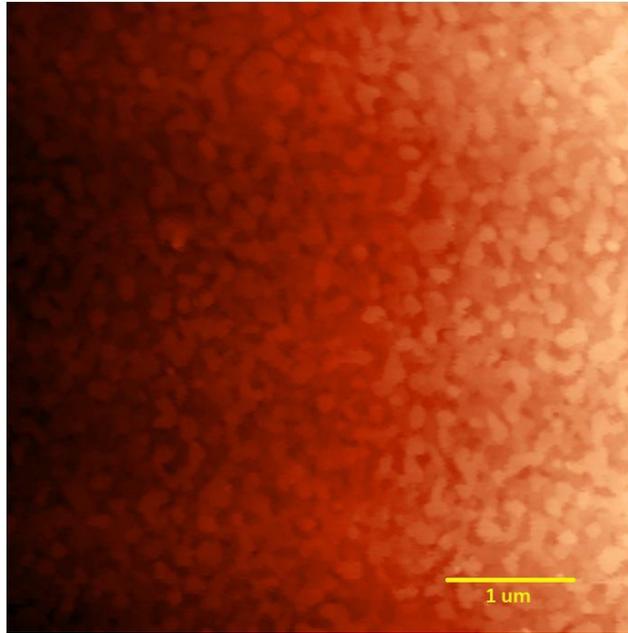


Figura 4.7: micrografía de AFM de la muestra SS5000. La rugosidad promedio calculada fue de 7 nm

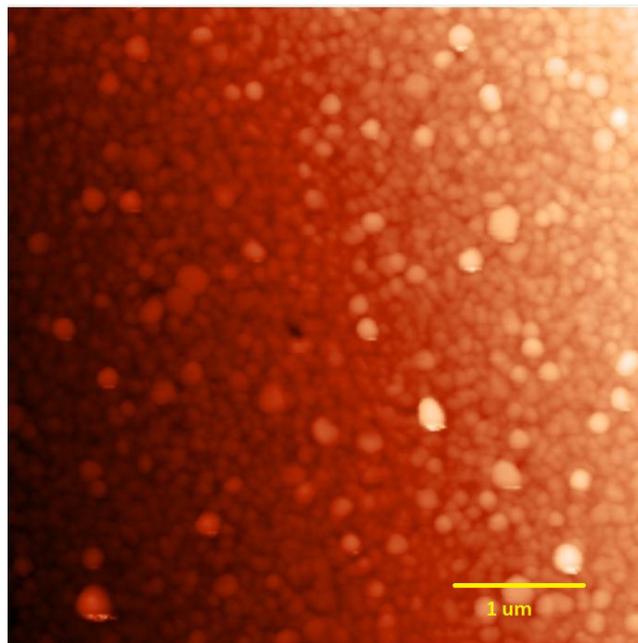


Figura 4.8: micrografía de AFM de la muestra SS6000. La rugosidad promedio calculada fue de 5 nm

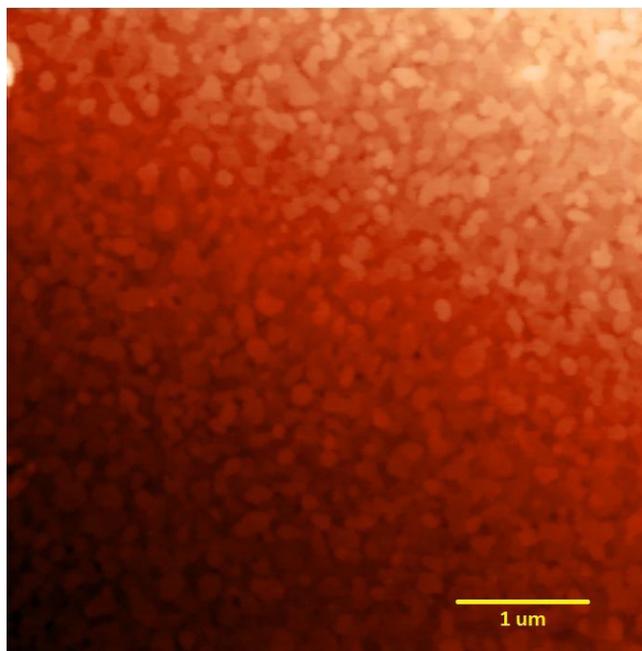


Figura 4.9: micrografía de AFM de la muestra SS7000. La rugosidad promedio calculada fue de 4 nm

Se puede apreciar de las micrografías, que la morfología de todas las películas delgadas obtenidas de este set de muestras es muy similar entre ellas: los granos consisten en hojuelas semi esféricas bien definidas. La morfología de las películas se aprecia bastante uniforme en las micrografías y no se perciben huecos o zonas en donde no haya habido depósito de la película delgada. Esto también se aprecia a nivel macroscópico, ya que a simple vista las películas delgadas se observan uniformes y sin lugares en donde no haya película. Se calculó la rugosidad promedio de las películas delgadas a partir de las micrografías. Las rugosidades calculadas para las muestras SS3000, SS4000, SS5000, SS6000 y SS7000 fueron: 9 nm, 5 nm, 7 nm, 5 nm y 4 nm, respectivamente. No se aprecia un cambio sistemático en la rugosidad calculada para las muestras al variar la velocidad de depósito de las películas delgadas, sin embargo, como ya se discutió, la morfología de las películas es bastante uniforme.

Las figuras 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 y 4.14 muestran las micrografías de las muestras obtenidas al variar el tiempo de depósito, es decir, las muestras DT15, DT20, DT25, DT30 y DT35, respectivamente.

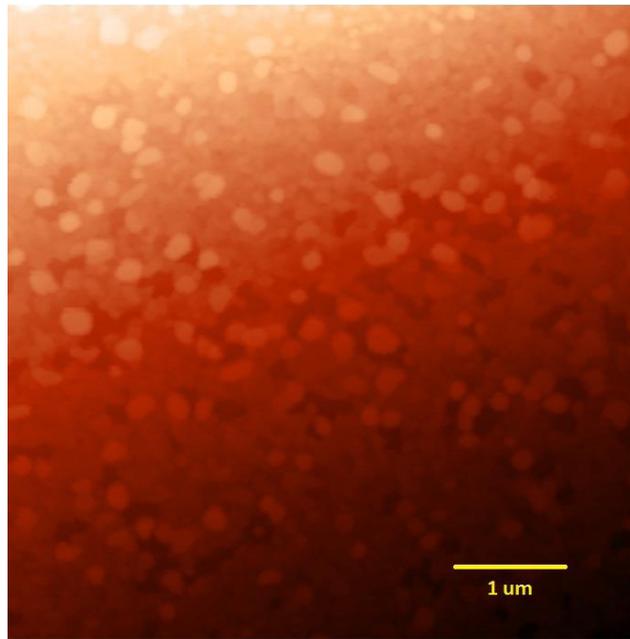


Figura 4.10: micrografía de AFM de la muestra DT15. La rugosidad promedio calculada fue de: 12 nm

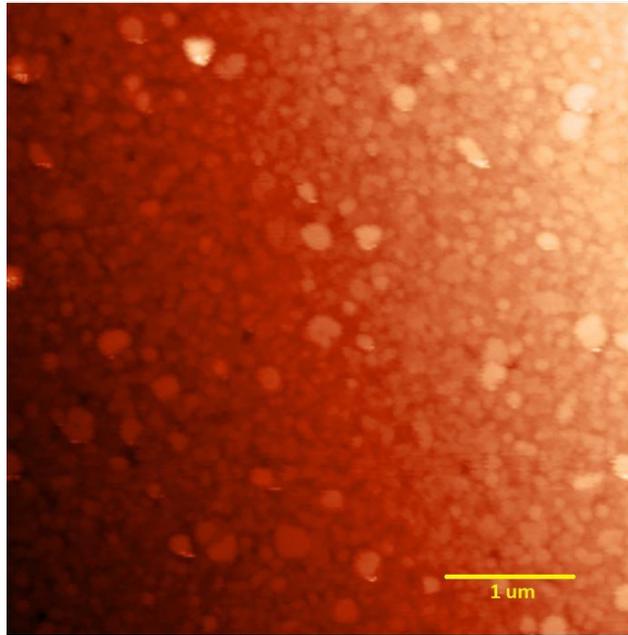


Figura 4.11: micrografía de AFM de la muestra DT20. La rugosidad promedio calculada fue de: 7 nm

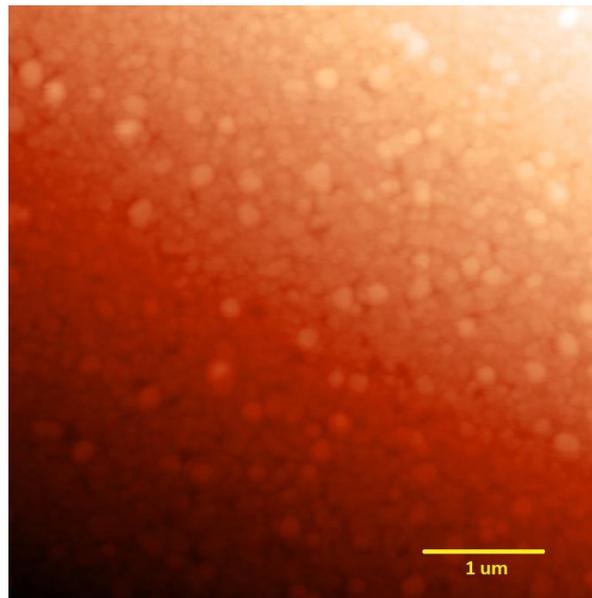


Figura 4.12: micrografía de AFM de la muestra DT25. La rugosidad promedio calculada fue de 11 nm

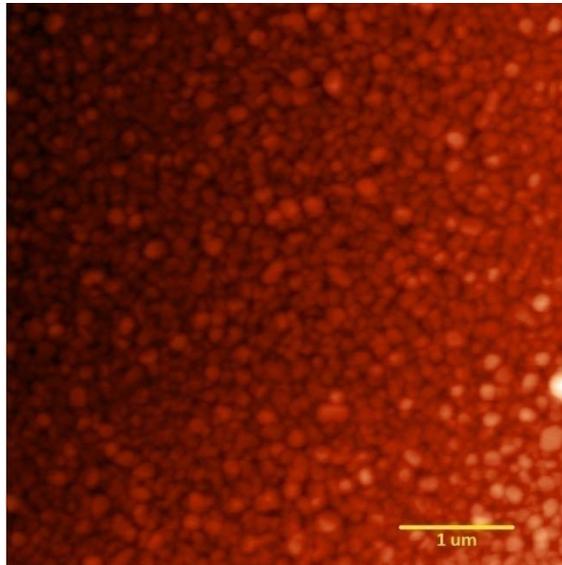


Figura 4.13: micrografía de AFM de la muestra DT30. La rugosidad promedio calculada fue de 12 nm

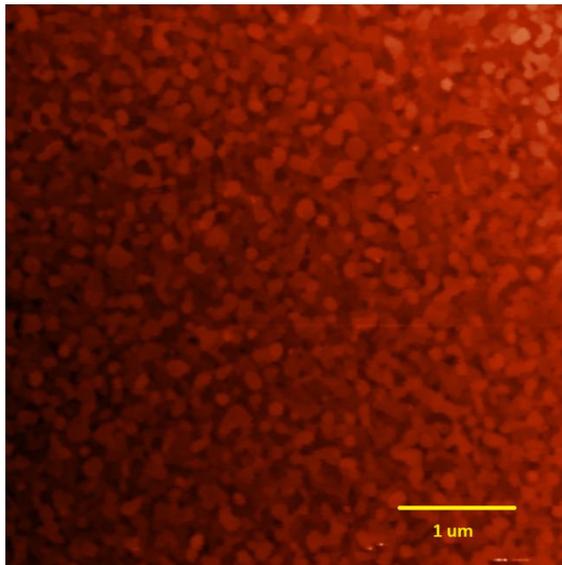


Figura 4.14: micrografía de AFM de la muestra DT35. La rugosidad promedio calculada fue de 9 nm

En general, se puede apreciar que la morfología de este tipo de muestras también consiste en hojuelas semi esféricas bien definidas y de buen tamaño. Se puede

apreciar, que la morfología de estas muestras es un poco menos uniforme y que además se pueden apreciar granos ligeramente más grandes y a mayor altura que los demás. En general, estas muestras poseen una mayor rugosidad que las muestras obtenidas variando la velocidad de giro. La rugosidad promedio calculada para este set de muestras fue de: 12 nm, 7 nm, 11 nm, 12 nm y 9 nm respectivamente. Una vez más, se aprecia que no hay un cambio sistemático ni en la rugosidad ni en la morfología al hacer variaciones en las condiciones de depósito de las películas delgadas, salvo que al variar el tiempo de depósito y mantener fija la velocidad de giro, produce morfologías mucho más rugosas que al variar la velocidad de giro y mantener el tiempo de depósito fijo.

4.1.5. Propiedades ópticas

Los espectros de transmitancia y reflectancia para ambos set de muestras se muestran en la figura 4.15. La línea continúa es la transmitancia, mientras que la línea punteada representa la reflectancia. En ambos casos, la transmitancia es mayor que la reflectancia en todas las longitudes de ondas, salvo en la región desde los 300 hasta los 400 nm. Para todas las muestras, el rango de reflectancia varía desde el 40% hasta el 10% aproximadamente.

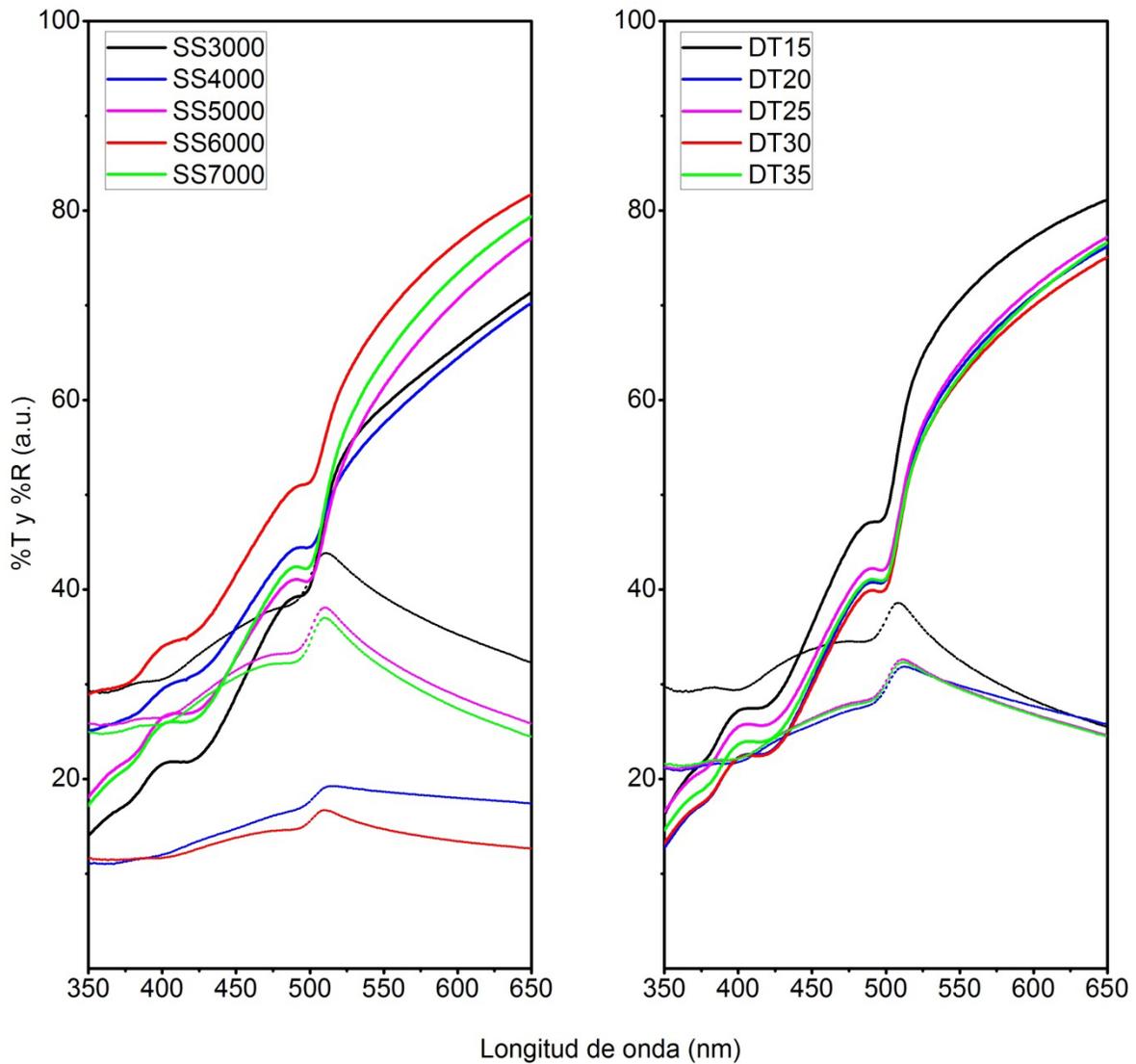


Figura 4.15: espectros de transmitancia y reflectancia para ambos sets de muestras. Del lado derecho se muestran los espectros para las muestras en que fue variado el tiempo de depósito. En el lado izquierdo se muestran los espectros para las muestras en que fue variada la velocidad de depósito

Se puede apreciar en ambos casos que hay una muy alta transmitancia en el espectro visible. No se aprecian cambios sistemáticos en los espectros de transmitancia en función de las condiciones de depósito, salvo que en algunos casos la transmitancia es mayor que en otros. Esto se debe a la calidad de la

muestra al momento de realizar las mediciones. Lo mismo ocurre con la reflectancia: no se observan cambios sistemáticos en función de las condiciones de depósito, salvo en algunos casos que la reflectancia es mayor en algunos casos que en otros debido al mismo motivo citado anteriormente.

En todos los casos se puede apreciar que a altas longitudes de onda, la reflectancia es mucho menor que la transmitancia lo cual es esperado. Se puede apreciar en todos los casos que existe un abrupto decaimiento en la transmitancia alrededor de las longitudes de onda de 500-510 nm que corresponden a energías de 2.43-2.48 eV. Estas abruptas caídas en la transmitancia es característica de semiconductores que poseen transiciones directas [10].

4.1.5.1. Cálculo del coeficiente de absorción y la brecha de energía prohibida

El coeficiente de absorción y la brecha de energía prohibida fueron calculadas utilizando las relaciones discutidas en el capítulo 3:

$$\alpha = \frac{1}{t} \left[\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2}}{2TR} \right] \quad (4.1)$$

Para el coeficiente de absorción del material, y:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (4.2)$$

Para la brecha de energía prohibida.

Al utilizar la relación (4.1), se obtienen valores del coeficiente de absorción en función de la longitud de onda que se presentan en la figura 4.16.

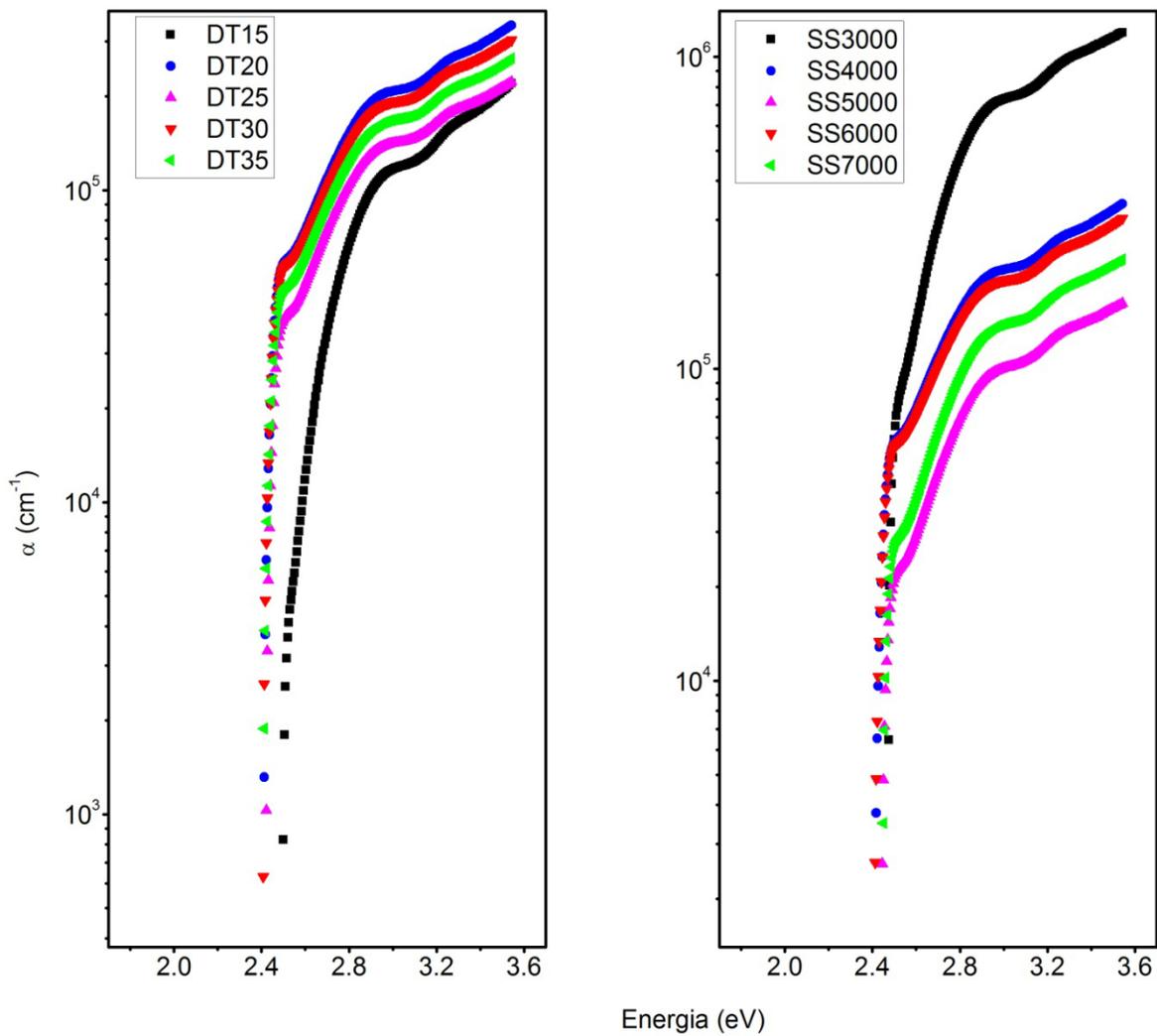


Figura 4.16: coeficientes de absorción de las muestras de PbI_2 . Del lado izquierdo están las muestras en que se varió el tiempo, del lado derecho están las muestras en que se varió la velocidad de depósito.

Se puede apreciar de la figura, que el coeficiente de absorción de todas las muestras es bastante alto: tan alto como 10^6 cm⁻¹ para el caso de la muestra SS3000 y tan altos como 10^5 cm⁻¹ para el resto de las muestras. Estos coeficientes de absorción son similares a otros resultados obtenidos por otros métodos de medición y son valores cercanos a lo reportado [11]. Se puede

apreciar una caída abrupta del coeficiente de absorción en energías cercanas a los valores de 2.4-2.5 eV. Esto es debido a la brecha de energía del material: a partir de la gráfica del coeficiente de absorción, se puede apreciar un comportamiento de un semiconductor con una brecha de energía prohibida directa permitida [12]. El material PbI_2 se ha reportado que tiene brechas de energía directas permitidas en el rango de 2.3-2.6 eV [13], por lo que nuestros resultados están de acuerdo con lo reportado en la literatura.

A partir de la ecuación 4.2, se puede evaluar la brecha de energía prohibida del material, al trazar la gráfica de dicha ecuación y trazar una línea recta en la porción lineal de dicha gráfica. Esta gráfica es conocida como curva Tauc. La figura 4.17 muestra las curvas Tauc de las muestras obtenidas de PbI_2 en donde se varía la velocidad de depósito.

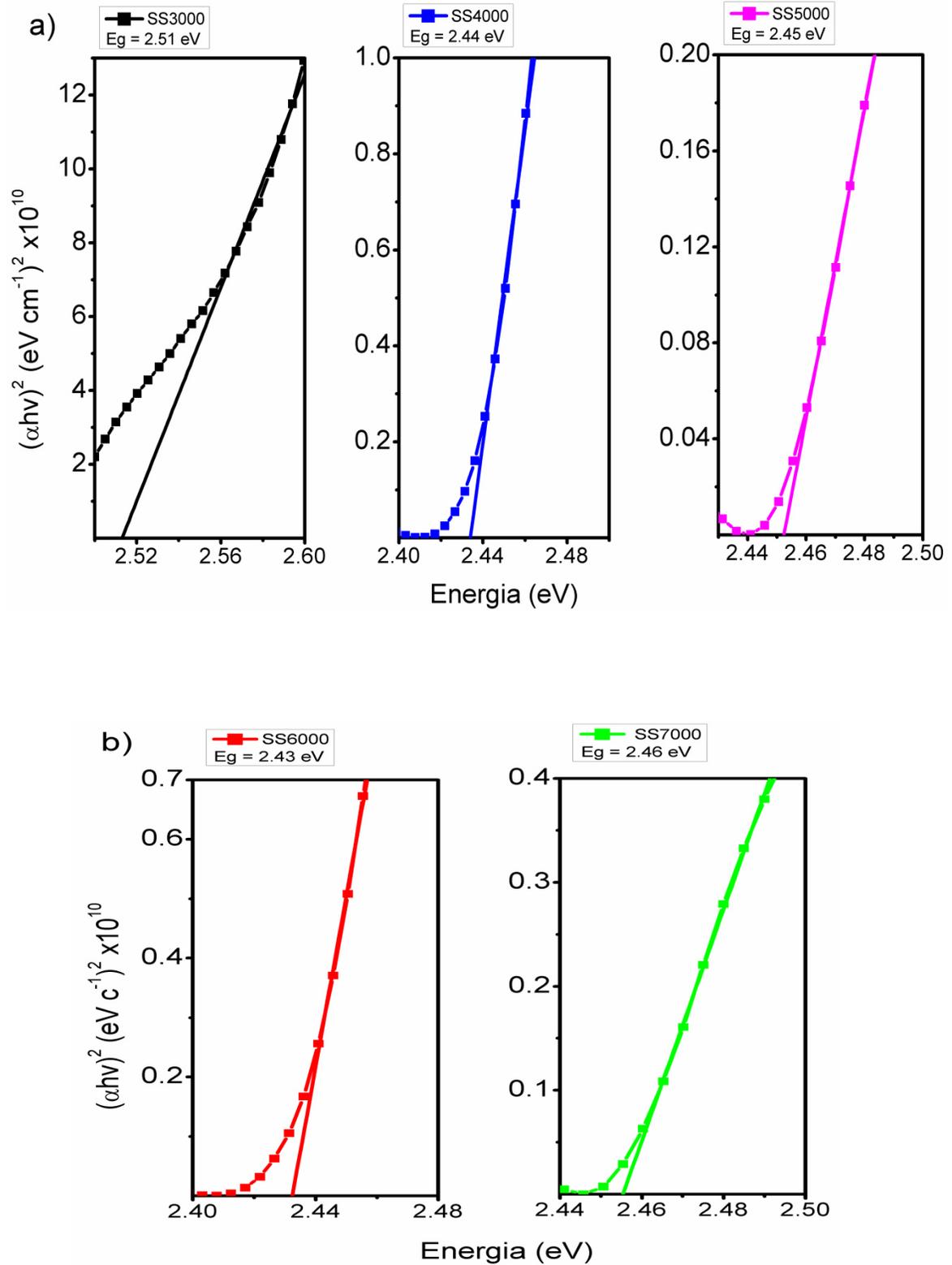


Figura 4.17: curvas Tauc de las muestras obtenidas variando la velocidad de giro. Las brechas de energía están entre 2.4 y 2.5 eV

Se puede apreciar de la figura, que las brechas de energía se encuentran entre los valores de 2.4 y 2.5 eV. Las curvas τ_{auc} revelan que las brechas de energía de los semiconductores presentan transiciones directas permitidas, ya que el exponente de la ecuación 4.2 con el cual fue hecho el ajuste de las curvas fue $n=2$, lo cual revela la transición de las bandas de energía [14]. No se aprecia un cambio sistemático en función de la velocidad de giro en la brecha de energía.

La figura 4.18 muestra las curvas τ_{auc} obtenidas de las muestras en las cuales el tiempo de depósito fue variado.

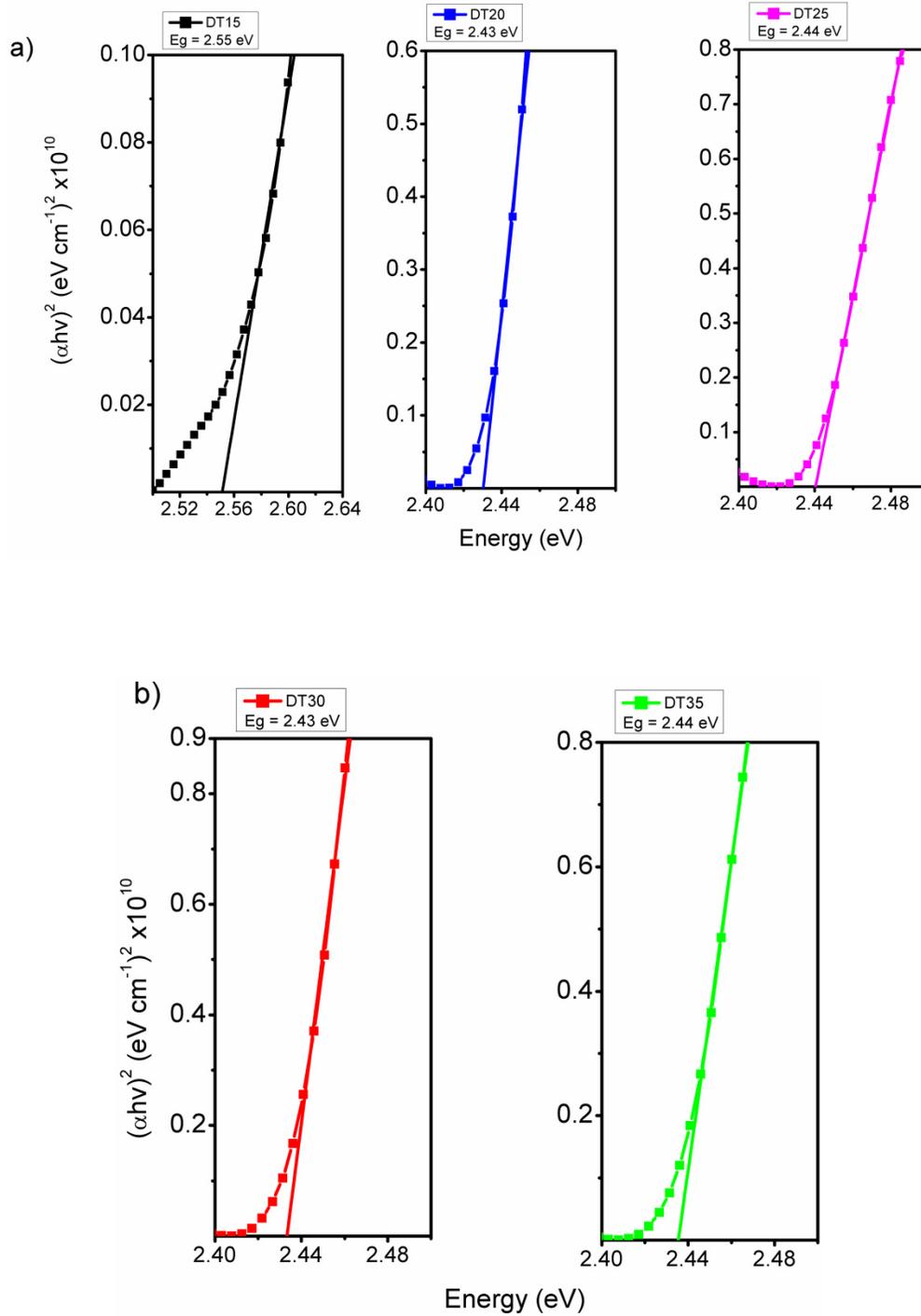


Figura 4.18: curvas $Tauc$ de las muestras en que se varia el tiempo de depósito. Las brechas de energía se encuentran entre 2.4 y 2.5 eV.

Las curvas muestran que las brechas de energía se encuentran entre el rango de energías de 2.4 y 2.5 eV. De nueva cuenta, las brechas de energía del material presentan transiciones directas, así como lo revela el tipo de ajuste con el cual se hizo la curva Tauc. Todos estos resultados están en buena concordancia con los resultados obtenidos al hacer el cálculo del coeficiente de absorción del material. A su vez, el PbI_2 es un semiconductor de una amplia brecha de energía, de 2.3-2.6 eV y que posee una brecha de energía prohibida directa [13], lo cual confirma la veracidad de los resultados obtenidos durante estos estudios.

4.1.6. Propiedades eléctricas

La figura 4.19 muestra las curvas I-V para ambos sets de muestras. En la figura se muestran también las conductividades calculadas utilizando las relaciones discutidas en el capítulo 2.

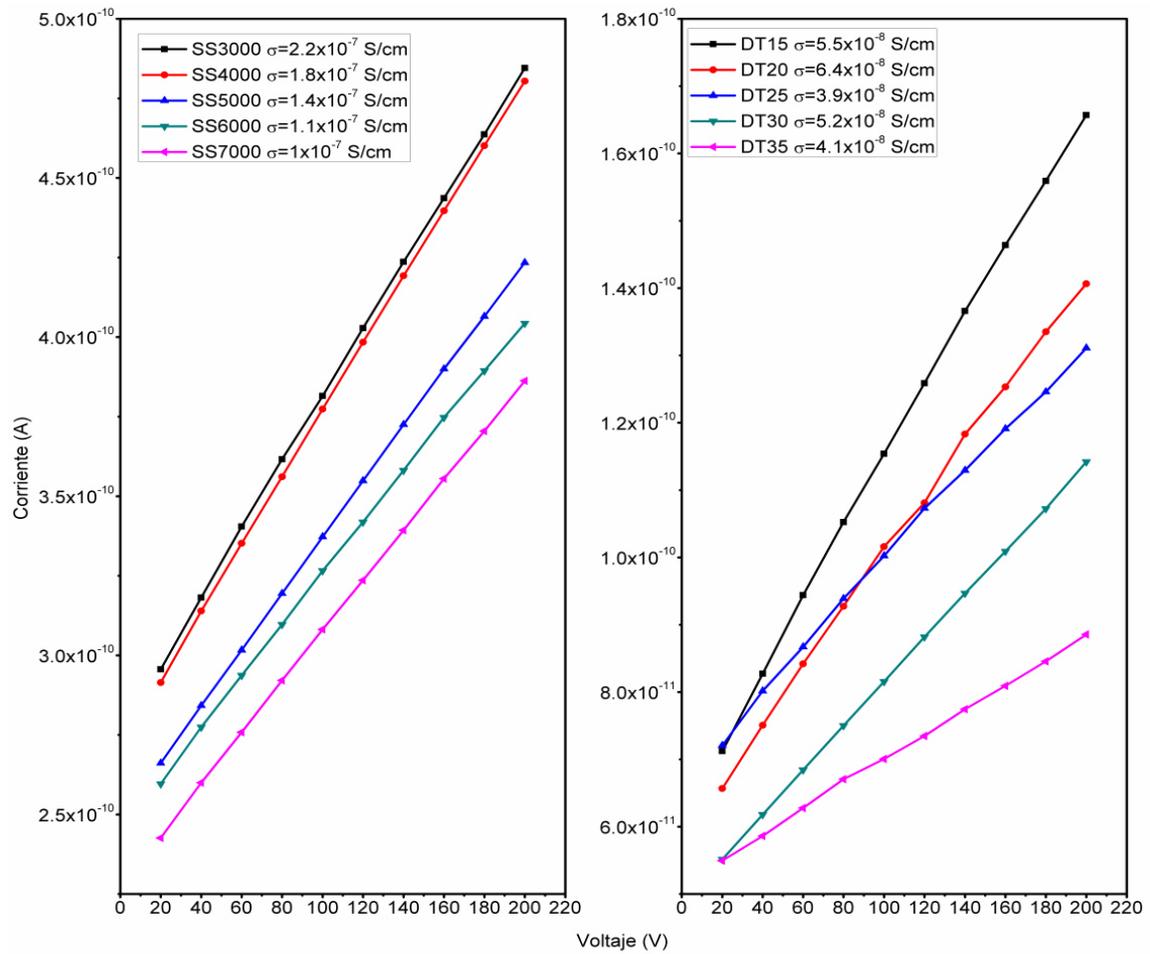


Figura 4.19: curvas I-V de las películas de PbI_2 . Del lado izquierdo, se muestran las películas en donde se vario la velocidad de depósito. Del lado derecho, se muestran las películas en donde se vario el tiempo de depósito. En ambos casos, las conductividades calculadas se muestran en la figura.

En la siguiente tabla se resumen las conductividades calculadas para cada muestra

Tabla 4: conductividades calculadas para las muestras de PbI_2 .

Muestra	Conductividad (S/cm)	Muestra	Conductividad (S/cm)
SS3000	2.2×10^{-7}	DT15	5.5×10^{-8}
SS4000	1.8×10^{-7}	DT20	6.4×10^{-8}
SS5000	1.4×10^{-7}	DT25	3.9×10^{-8}
SS6000	1.1×10^{-7}	DT30	5.2×10^{-8}
SS7000	1×10^{-7}	DT35	4.1×10^{-8}

Se puede apreciar a partir de la figura, que las corrientes medidas van disminuyendo conforme se aumenta ya sea la velocidad de depósito y el tiempo de depósito. Esto es normal ya que, a partir de las mediciones del espesor, al aumentar la velocidad de giro y el tiempo de depósito, el espesor de las muestras disminuye, con lo cual puede explicarse la disminución de la corriente en función de estas condiciones de depósito. La conductividad del material se incrementa al tener más espesor. Las conductividades de las películas delgadas se encontraron que están en el orden de 10^{-7} y 10^{-8} S/cm. Estas conductividades son muy similares a las conductividades reportadas por otros autores [4], [15], [16].

En base a todos los resultados presentados en las secciones anteriores, se puede concluir que se han obtenido con éxito películas delgadas de PbI_2 con estructura hexagonal, espesores entre 50 y 100 nm, brechas de energía entre 2.4 y 2.5 eV y conductividades entre 10^{-7} y 10^{-8} S/cm. Estos resultados son importantes, ya que dan un punto de referencia para saber, en los experimentos para obtener las perovskitas, si las películas precursoras han reaccionado por completo o no.

4.2. Películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

En base a los resultados anteriores, se escogieron las muestras SS6000 y DT35 para obtener películas delgadas de la perovskita ya que fueron las que poseen las mejores propiedades. Debido a esto, y como se discutió en el capítulo anterior, se

tienen dos sets de muestras: uno en donde se varia el tiempo de inmersión en la solución orgánica y otro en donde se varió la concentración del precursor orgánico. Entonces, se tienen las siguientes muestras: para aquellas en donde se vario el tiempo de inmersión las muestras son SS1min, SS5min, SS30min y SS60min para la muestra de PbI_2 SS6000; y las muestras DT1min, DT5min, DT30min y DT60min para la muestra de PbI_2 . Para las muestras en donde se varió la concentración del precursor orgánico las muestras son SS04, SS08, SS1 para la muestra de PbI_2 SS6000; y las muestras DT04, DT08 y DT1 para la muestra de PbI_2 DT35.

4.2.1. Caracterización estructural

En la figura 4.20 se aprecian las difracciones de rayos X de las muestras en las que se varió el tiempo de inmersión en la solución orgánica, es decir, las muestras DT1min, DT5min, DT30min y DT60min. En la figura, también se muestran las referencias de PbI_2 en azul y la perovskita en rojo tomada de la referencia del grupo de Mitzi, en el cual se produjeron películas delgadas de perovskita por el método de inmersión de películas delgadas de PbI_2 en una solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ [17]. En la figura también se muestran los tamaños de cristal calculados utilizando la formula de Scherrer.

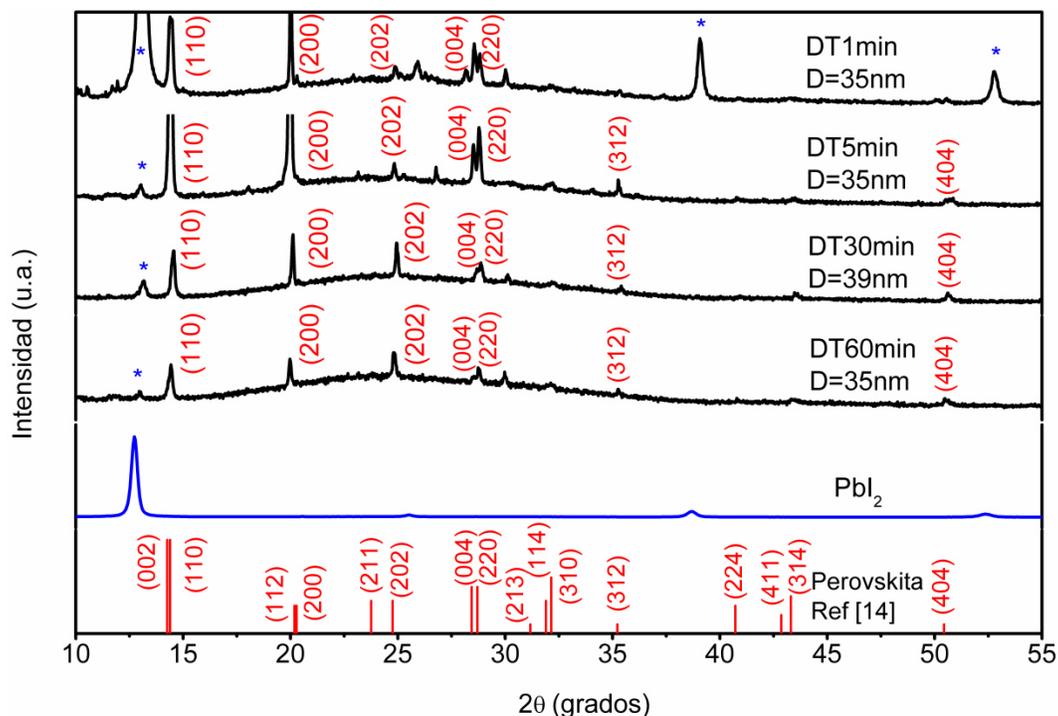


Figura 4.20: patrones de difracción de rayos X de las muestras DT1min, DT5min, DT30min y DT60min. En la figura se muestran los tamaños de cristal promedio calculados y la referencia de la perovskita y el PbI_2 .

En la figura, se aprecia que para la muestra DT1min aparecen aún los picos que corresponden al PbI_2 marcados en azul, que aparecen a los ángulos 2θ : 12.73° , 39.08° y 52.73° , sin embargo, aparecen picos también que corresponden a la perovskita $CH_3NH_3PbI_3$, sin embargo, son de muy poca intensidad comparados con los picos que corresponden al PbI_2 . Los picos característicos de la perovskita para la muestra DT1min aparecen a los ángulos 2θ : 14.09° , 20.02° , 24.57° , 28.22° y 28.48° que corresponden a los planos (110), (200), (202), (004) y (220) de la fase tetragonal del $CH_3NH_3PbI_3$, respectivamente [14]. A partir de la muestra DT5min en adelante, dos picos adicionales aparecen para la fase tetragonal a los ángulos 2θ : 34.96° y 50.32° , que corresponden a los planos de la fase tetragonal (312) y (404), respectivamente. Se puede apreciar que a partir de la muestra DT5min, la señal de PbI_2 desaparece casi por completo, además de que la señal del pico en 14.09° se va incrementando hasta la muestra DT30min, luego decrece

en intensidad. El tamaño de cristal promedio calculado para las muestras DT1min, DT5min, DT30min y DT60min fueron de: 35 nm, 35 nm, 38 nm y 35 nm respectivamente.

La figura 4.21 muestra los patrones de difracción de rayos X para las muestras SS1min, SS5min, SS30min y SS60min.

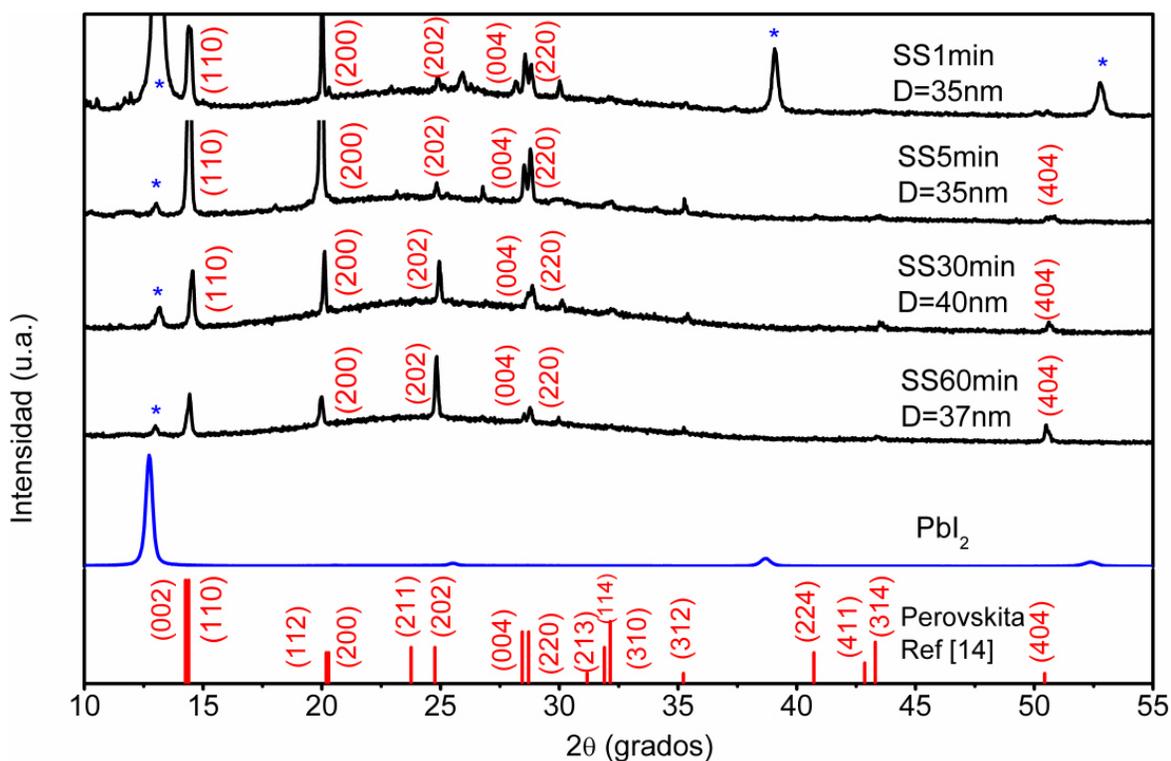


Figura 4.21: patrones de difracción de rayos x para las muestras SS1min, SS5min, SS30min y SS60min. Se muestran también los tamaños de cristal promedio calculados y el patrón del PbI₂ junto a la referencia de la perovskita

Se puede apreciar de la figura, que una situación similar a la que ocurrió con las muestras anteriores se repite: para la muestra SS1min, la señal de PbI₂ aparece muy fuerte junto con algunos picos de perovskita, lo cual indica una transformación incompleta del PbI₂ a CH₃NH₃PbI₃. Los picos característicos que aparecen para la muestra SS1min están a los ángulos 2θ: 14.09, 20.02 y 28.76

que corresponden a los planos (110), (200), (202), (004) y (220), respectivamente, de la estructura tetragonal del compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Conforme el tiempo de inmersión se incrementa, la señal de PbI_2 se reduce, ya que el pico que aparece a 12.73° va reduciéndose en intensidad, así como los picos a 39.06° y a 52.77° . Así mismo, un pico de la perovskita, el que aparece a 50.5° aparece a partir de los 5 minutos de inmersión y corresponde al plano (404) del cristal tetragonal de la perovskita. Estos resultados son muy similares a los presentados del set de muestra anterior. Se hace notar, que algunas reflexiones no aparecen utilizando este método de síntesis. Esto es normal y es debido al propio método. En el año 2013, Burschka y colaboradores lograron obtener películas delgadas de dicha perovskita utilizando este mismo método [18]. Los picos de difracción obtenidos por ellos son similares a los picos que nosotros obtuvimos en nuestros experimentos, sin embargo, estos autores apreciaron que la señal del PbI_2 era mucho más intensa cuando la síntesis de la perovskita se lleva a cabo sobre vidrio que sobre la TiO_2 mesoporoso. Una de las explicaciones que proponemos es que el espesor del PbI_2 que nosotros tenemos es el suficiente como para que el material se transforme en perovskita, y aún así haya un poco de película precursora sin reaccionar, esto debido al modo de crecimiento de la misma sobre el vidrio, lo cual impide la transformación completa a perovskita, incluso después de varias horas de inmersión.

Los tamaños de cristal promedios calculados para las muestras SS1min, SS5min, SS30min y SS60min fueron: 35 nm, 35 nm, 40 nm y 37 nm, respectivamente. Se puede apreciar, que para 30 y 60 minutos de inmersión se obtienen tamaños de cristal ligeramente mayores comparadas con las muestras en las que el precursor de PbI_2 fue la muestra DT35.

La figura 4.22 muestra el patrón de difracción de rayos X en el cual se varió la concentración, tomando la muestra de precursor de PbI_2 DT35. Las muestras obtenidas fueron DT04, DT08 y DT1

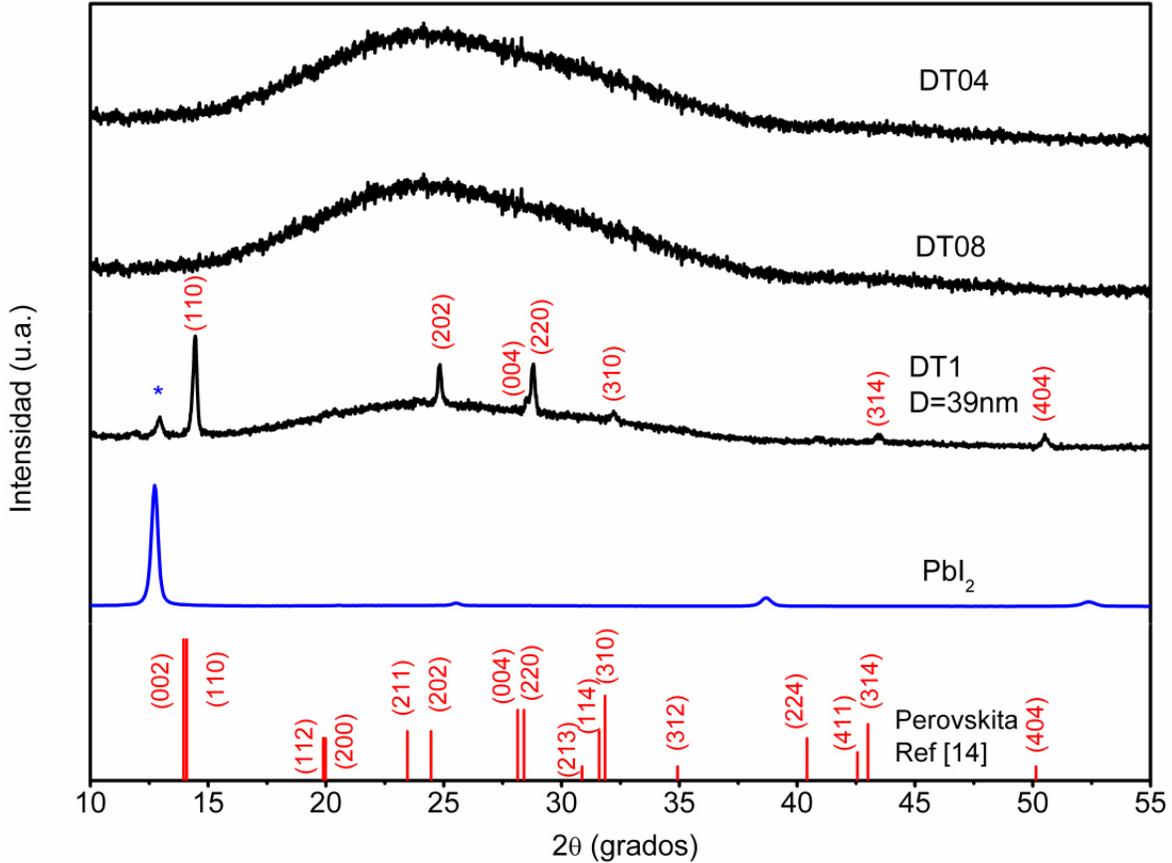


Figura 4.22: patrones de difracción de rayos X de las muestras DT04, DT08 y DT1. Se muestra en la figura el tamaño de cristal promedio calculado y la referencia de PbI_2 y perovskita.

En la figura, se puede apreciar que a concentraciones de precursor orgánico de 0.04 M y 0.08 M, las cuales corresponden a las muestras DT04 y DT08, no hay una reacción de la película de PbI_2 ya que no aparecen picos de difracción para estas dos muestras. En el caso cuando la concentración se ve incrementada a 0.1 M, que corresponde con la muestra DT1, aparecen los picos característicos de perovskita a los ángulos 2θ : 14.15° , 24.83° , 28.46° , 28.5° , 31.9° , 43.08° y 50.2° que corresponden a los planos (110), (202), (004), (220), (310), (314) y (404), respectivamente de la fase tetragonal del compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. El tamaño promedio de cristal calculado fue de 39 nm así como se muestra en la figura.

En la figura 4.23, se aprecian los patrones de difracción de rayos X para las muestras SS04, SS08 y SS1.

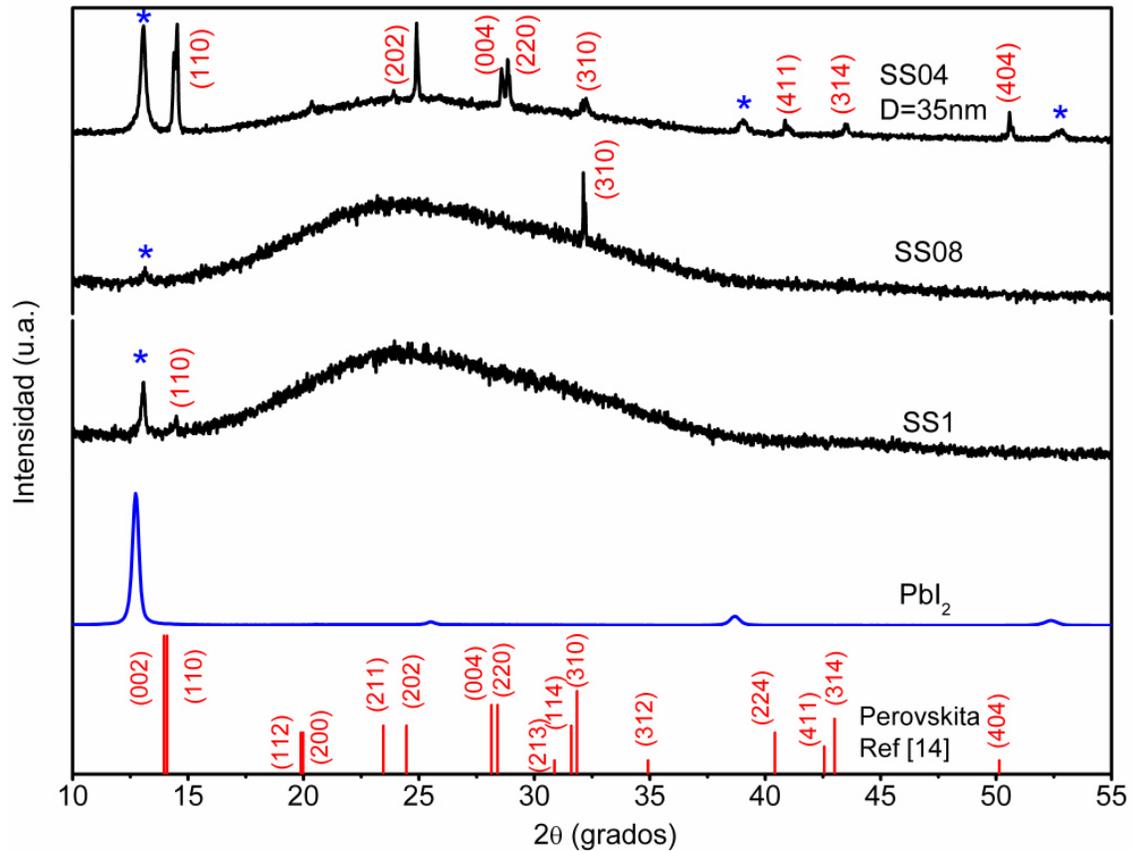


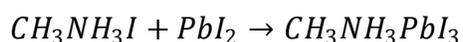
Figura 4.23: patrón de difracción de rayos x de las muestras SS04, SS08 y SS1. La figura muestra también la referencia de películas de PbI_2 y perovskita.

Se puede apreciar de la figura, que una situación contraria a la presentada en el set de muestras anterior está presente: a bajas concentraciones de 0.04 M, que corresponde a la muestra SS04, aparecen los picos característicos de la perovskita a los ángulos 2θ : 14.14°, 24.56°, 28.25°, 28.51°, 31.85°, 40.51°, 43.13° y 50.25°, que corresponden a los planos (110), (202), (004), (220), (310), (411), (314) y (404), respectivamente de la estructura tetragonal del compuesto $CH_3NH_3PbI_3$. También aparecen los picos característicos del PbI_2 a los ángulos

2 θ : 12.77°, 39.02° y 52.77° en la muestra SS04, lo cual indica una transformación incompleta de la película precursora en perovskita debido a las bajas concentraciones del precursor orgánico. Es evidente que la transformación es incompleta, ya que el pico que aparece a 12.77° es de muy alta intensidad en comparación con el primer pico de perovskita que aparece a 14.14°. Dicha situación es similar a la presentada en el set de muestras anterior. La situación cambia al incrementar la concentración del precursor orgánico, en la muestra SS08, solo aparece un pico de perovskita en 31.85° y una señal muy tenue del PbI₂ a 12.77°. Para la muestra SS1, solo aparece la señal de PbI₂ a 12.77° y con muy baja intensidad, lo cual indica que no hubo una cristalización del compuesto.

Los resultados presentados en esta sección demuestran que el compuesto obtenido en los experimentos fue CH₃NH₃PbI₃. En el caso de que se varié el tiempo de inmersión, a una concentración fija de precursor orgánico de 0.06 M, se tienen picos ya de la fase tetragonal del compuesto junto a película precursora sin reaccionar. A tiempos prolongados, de una hora aproximadamente, la señal de la película precursora desaparece casi por completo, dejando solo los picos de la fase tetragonal. Al fijar el tiempo de inmersión a una hora y variar la concentración del precursor orgánico no se apreció un cambio sistemático en la obtención de la fase tetragonal del compuesto.

Una posible reacción que proponemos es la que sigue: los iones CH₃NH₃⁺ al estar en solución, difunden a través de la película delgada de PbI₂ para formar el compuesto CH₃NH₃PbI₃ siguiendo la siguiente reacción química:



Los resultados de rayos X demuestran que al incrementar el tiempo de depósito, la señal de la película precursora desaparece casi por completo. Esto puede ser

explicado como que los iones metilamonio han difundido a través de todo el espesor del mismo, transformándolo en la perovskita deseada. Al reducir la concentración del precursor orgánico, se puede apreciar que la señal de la película precursora está presente, lo cual indica que la transformación no se llevó a cabo de por completo, a pesar del largo periodo de tiempo que se proporcionó para la reacción (una hora). Si se incrementa la concentración, está señal de la película precursora, desaparece casi por completo.

4.2.2. Medición del espesor

Los estudios de perfilometría revelan el espesor de las películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Solo se presentarán los resultados para las muestras en las que se obtuvo la fase tetragonal del compuesto. La siguiente tabla resume los resultados de los espesores obtenidos en los cuales el tiempo de inmersión en la solución orgánica es variado.

Tabla 5: resultados de perfilometría de las perovskitas en donde se varió el tiempo de inmersión

Condición PbI_2	Experimento	Espesor (nm)
7000 rpm 35 s	DT1min (1 min, C=0.06M)	121
	DT5min (5 min, C=0.06M)	147
	DT30min (30 min, C=0.06M)	115
	DT60min (60 min, C=0.06M)	110
6000 rpm 25 s	SS1min (1 min, C=0.06M)	116
	SS5min (5 min, C=0.06M)	138
	SS30min (30 min, C=0.06M)	107
	SS60min (60 min, C=0.06M)	76

Los resultados revelan, en ambos casos, que el espesor se va incrementando conforme el tiempo de inmersión se incrementa de 1 a 5 minutos, y luego baja hasta los 60 minutos de inmersión. En cualquier caso, el espesor obtenido de la perovskita es mayor que el espesor obtenido en la película precursora. Los espesores están en el rango de los 70 a los 150 nm.

La siguiente tabla resume los espesores obtenidos para los experimentos en los cuales la concentración del precursor orgánico fue variada y el tiempo de inmersión se fijó a 60 minutos.

Tabla 6: resultados de perfilometría de las películas de perovskita en donde se varió la concentración del precursor orgánico

Condición Pbl₂	Experimento	Espesor (nm)
7000 rpm 35 s	DT1 (60 min, 0.1 M)	116
6000 rpm 25 s	SS04 (60 min, 0.04 M)	85

Los resultados demuestran que se obtienen espesores muy similares a los resultados del set de muestras anterior. El espesor de la muestra DT1 es muy similar al espesor de la muestra DT60min, y el espesor de la muestra SS04 es muy similar al espesor de la muestra SS60min. Con esto se puede apreciar que no hay un cambio significativo en el espesor de las muestras en función de la concentración del precursor orgánico.

4.2.3. Composición química

La figura 4.24 muestra el espectro tipo survey de una muestra típica del set de muestras en que se varía el tiempo de inmersión.

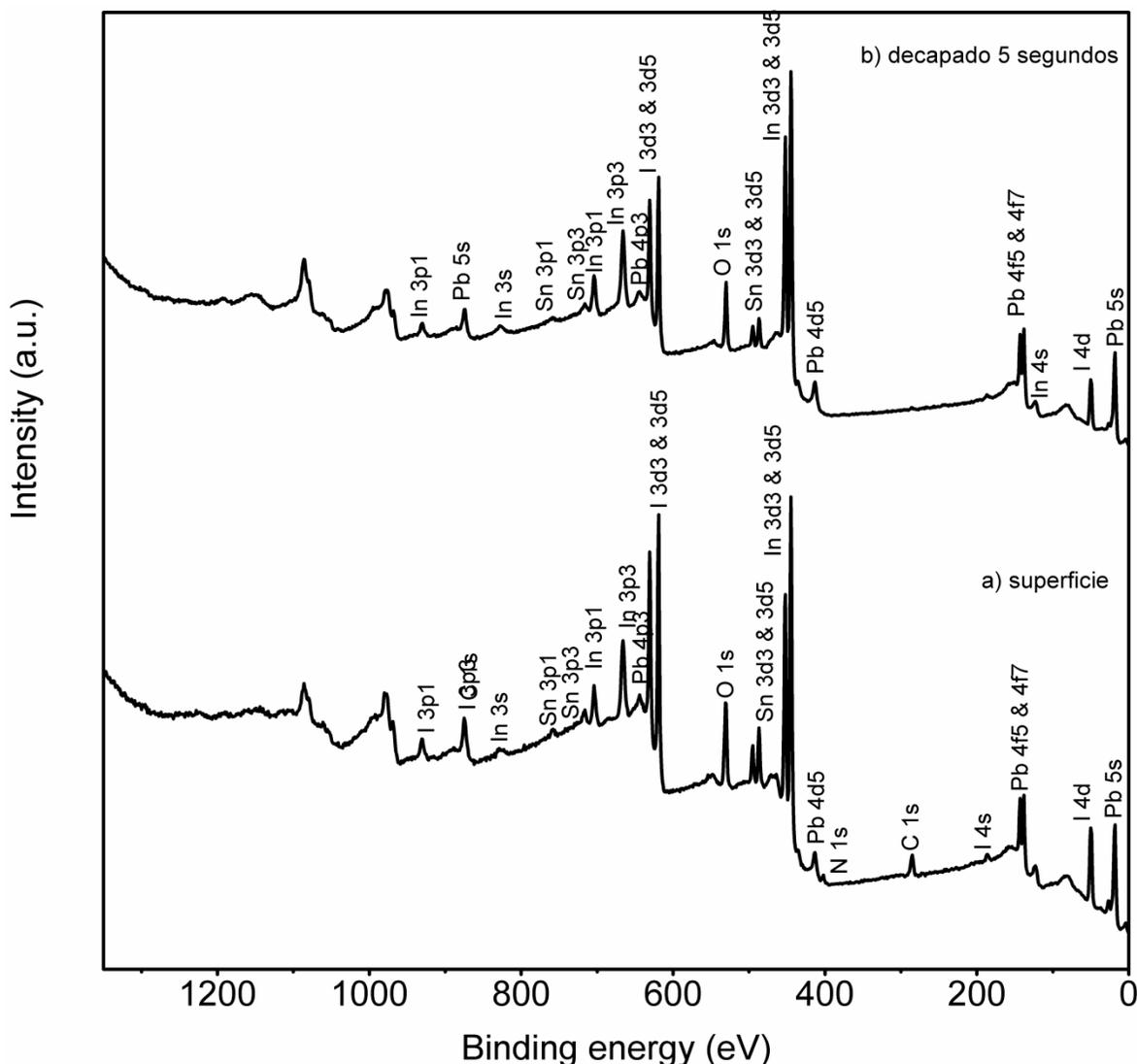


Figura 4.24: espectro tipo survey de una muestra típica de los experimentos en donde se vario el tiempo de inmersión en el precursor orgánico. En el inciso a, se muestra el survey de la superficie de la muestra. En el inciso b, se muestra el survey después de un decapado de 5 segundos

Se puede apreciar que en la figura 4.24 a), aparecen las señales características del plomo, el yodo, el nitrógeno y el carbono, con lo cual se puede inferir que existe presencia del compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en la superficie de las muestras. La señal de estaño, oxígeno e indio provienen del vidrio conductor ITO. Después de realizar el decapado durante 5 segundos, en la figura 4.24 b), se aprecia que tanto

la señal del yodo y el plomo se ven reducidas en intensidad; a su vez, la señal del carbono y el nitrógeno desaparece por completo. Las propiedades mecánicas de las películas delgadas obtenidas por éste método son muy malas, ya que no presentan una buena adhesión sobre el substrato de vidrio normal ni sobre un substrato de vidrio conductor, así como lo revela una breve inspección de las muestras. Una posible explicación del por qué la señal de carbono y nitrógeno desaparecen después del decapado puede ser que el mismo decapado destruya por completo la película delgada y desbaste más material de lo que normalmente debería de hacer el decapado.

La figura 4.25 muestra los espectros de los niveles fundamentales del plomo, el yodo, el nitrógeno y el carbono para la superficie de las muestras. Se escoge hacer el análisis en la superficie debido a que cuando se hace el decapado, la señal del nitrógeno y el carbono desaparece.

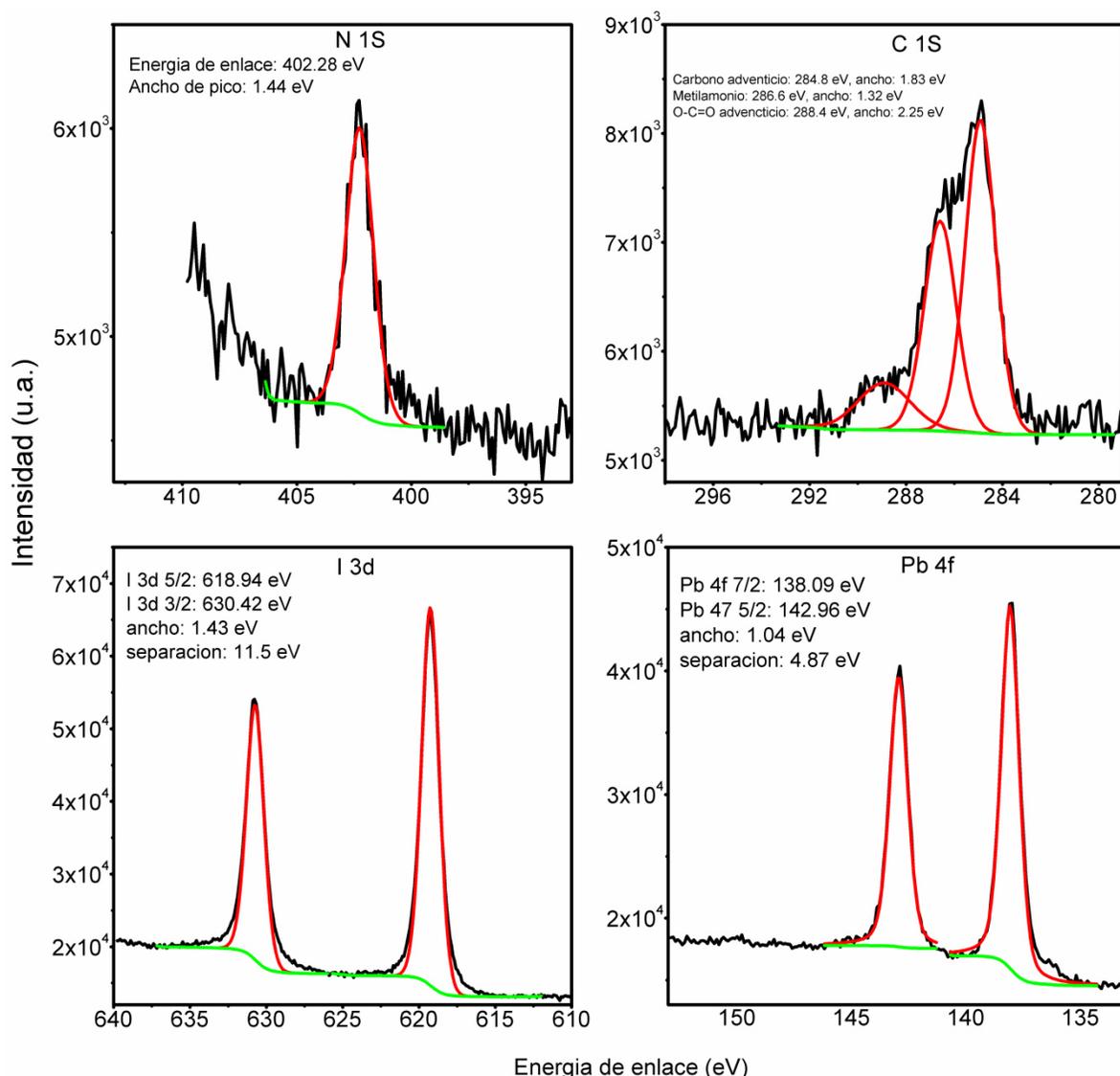


Figura 4.25: espectros de los niveles fundamentales del nitrógeno, carbono, yodo y plomo.

En la figura se muestran las energías de enlace de cada pico, sus anchos y sus separaciones en caso de ser estados dobles

Las curvas experimentales están coloreadas en negro, las curvas teóricas están en rojo y la señal de referencia está en verde. Como se puede apreciar, se presentan picos bien definidos para los espectros de plomo y yodo. En el caso del nitrógeno y carbono, la señal es un poco menos definida, pero se presentan picos de XPS en ambos casos. Para el nitrógeno, la energía de enlace del pico está a 402.28 eV y su ancho se define a 1.44 eV. En el caso del carbono, se presentan tres picos de XPS: uno con energía de enlace a 284.8 eV con un ancho de 1.83

eV y corresponde a carbono adventicio con un enlace C-C. Otro pico aparece a 286.6 eV y con un ancho de 1.32 eV, este pico corresponde a la señal del grupo metilamonio en el compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [19]. Por último, un pico aparece 288.4 eV con un ancho de 2.25 eV, que corresponde a la señal de carbono adventicio con un enlace O-C=O (<http://xpssimplified.com/elements/carbon.php>). La presencia del pico de nitrógeno y del pico con energía de enlace a 286.6 eV en el carbono confirman la presencia de la perovskita en la superficie de las muestras. Para el caso del plomo, aparece un doblete bien definido con separación de energía de 4.87 eV. La componente 4f 7/2 posee una energía de enlace de 138.09 eV, mientras que la componente 4f 5/2 tiene una energía de enlace de 142.96 eV. Los dobletes poseen un ancho de pico de 1.04 eV. Estas energías de enlace pueden ser asignadas al compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, debido a la poca información en la literatura acerca de estudios de XPS de este compuesto. En el caso de la señal del yodo, posee una señal de doblete con una separación de componentes spin-orbita de 11.5 eV. El pico 3d 5/2 posee una energía de enlace de 618.9 eV, mientras que el pico 3d 3/2 posee una energía de enlace de 630.4 eV. Ambos picos poseen un ancho de 1.04 eV. De la misma forma que con el plomo, estos picos se pueden asignar al compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Es importante hacer notar que, las energías de enlace correspondientes para los dobletes del plomo y el yodo, Pb 4f e I 3d, son de 138.4 eV y 619.5 eV, respectivamente. Por lo que se ve que hay un corrimiento a energías de enlace menores con respecto a los picos de PbI_2 , lo cual indica que se está formando el compuesto con nuestros experimentos

La figura 4.26 muestra los espectros tipo survey para las muestras en las cuales se vario la concentración del precursor orgánico. Dado que las propiedades mecánicas de estas muestras son similares a las propiedades mecánicas de las muestras en las cuales el tiempo de inmersión es variado, solo se presentarán los surveys de las superficies de las muestras. Las propiedades mecánicas de las películas se evaluaron utilizando una cinta y colocándola sobre la película delgada. Al retirar la cinta, la película delgada se remueve del sustrato.

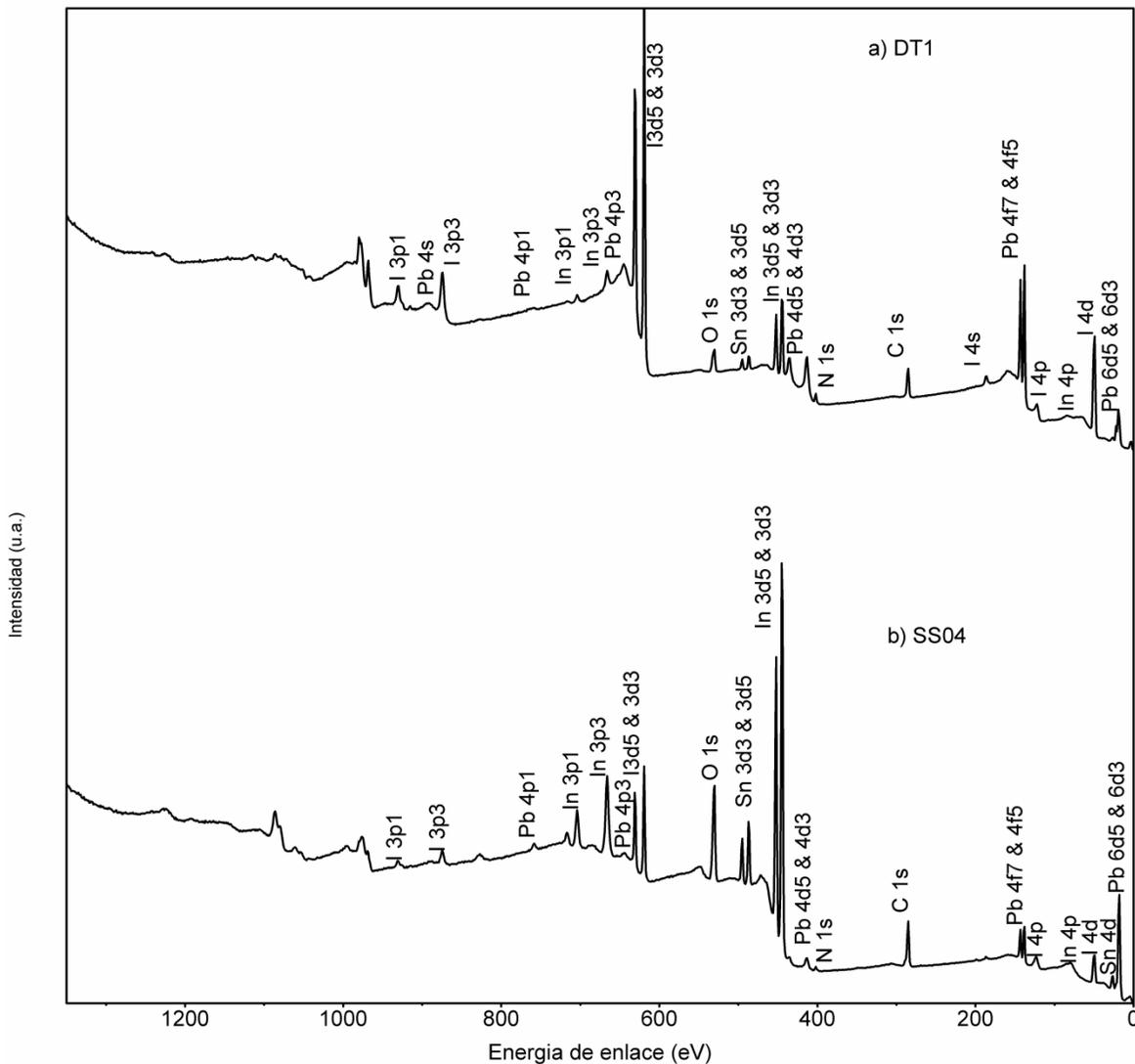


Figura 4.26: survey de la muestra DT1 y SS04. La figura a es la muestra DT1, mientras que la figura b es la muestra SS04

A partir de la figura anterior, se puede apreciar que la muestra DT1 posee picos más intensos correspondientes a los niveles fundamentales de yodo, plomo y nitrógeno. Esto se debe a la mayor concentración del precursor orgánico en el experimento realizado. A su vez, en la muestra SS04, se aprecia que los picos de plomo, yodo y nitrógeno aparecen con mucha menor intensidad, y que los picos

que corresponden al estaño y al indio aparecen con mayor intensidad en comparación con la muestra anterior, esto se debe a la menor concentración del precursor orgánico en la solución, por lo que la señal del ITO es más intensa en este caso. Dichas señales también aparecen para la muestra DT1, pero con mucha menor intensidad. La aparición de las señales de plomo, yodo y nitrógeno confirman la presencia del compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Como las energías de enlace del PbI_2 están en el rango de 138.4 a 138.7, mientras que las energías de enlace de la perovskita se reportan en energías de enlace menores a esta [20]. Además, con los resultados de rayos X, se puede confirmar la presencia de la perovskita en nuestras muestras.

La figura 4.27 muestra los espectros de los niveles fundamentales para el nitrógeno, el carbono, el plomo y el yodo para la muestra SS04.

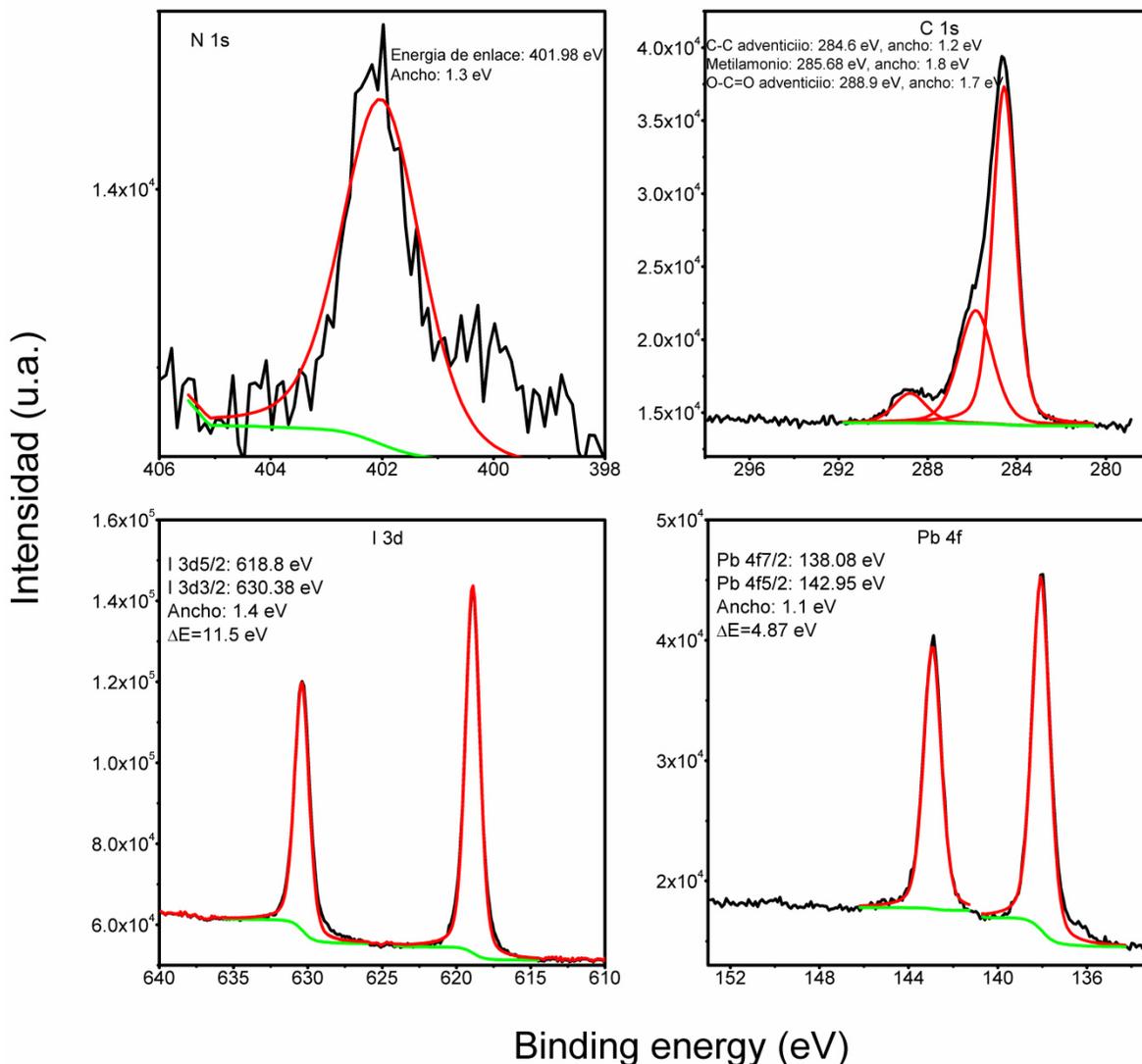


Figura 4.27: Espectros de los niveles fundamentales del nitrógeno, carbono, yodo y plomo para la muestra SS04

Se puede apreciar de la figura anterior, que las señales correspondientes son más débiles que las del set de muestras en las que el tiempo de inmersión es variado. Esto es debido, a que la concentración del precursor orgánico del set de muestras anterior es de 0.06 M, la cual es mayor que la concentración del precursor orgánico para la muestra SS04, que fue de 0.04 M. La energía de enlace para el nitrógeno es de 401.98 eV y su ancho es de 1.3 eV. El nivel fundamental del carbono presenta 3 picos: uno que es debido al carbono adventicio con enlace C-C con energía de enlace a 284.6 eV y ancho de 1.2 eV, otro pico aparece a 285.68

eV con un ancho de 1.8 eV y que corresponde al grupo metilamonio en el compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Por último, un pico aparece a 288.9 eV con un ancho de 1.7 eV que corresponde al carbono adventicio O-C=O . En los niveles fundamentales del yodo y el plomo aparecen dobletes. Para el yodo, el doblete $3d_{5/2}$ tiene energía de enlace 618.8 eV y el doblete $3d_{3/2}$ tiene energía de enlace de 630.38 eV. El ancho de los picos es de 1.4 eV y su separación es de 11.5 eV. Para los dobletes del plomo, el doblete $4f_{7/2}$ tiene energía de enlace de 138.08 eV y el doblete $4f_{5/2}$ tiene energía de enlace de 142.95 eV. El ancho de los picos es de 1.1 eV y su separación es siempre de 4.87 eV. Estos resultados son similares a los obtenidos para el set de muestras anterior.

La figura 4.28 muestra los espectros de los niveles fundamentales del nitrógeno, carbono, yodo y plomo para la muestra DT1.

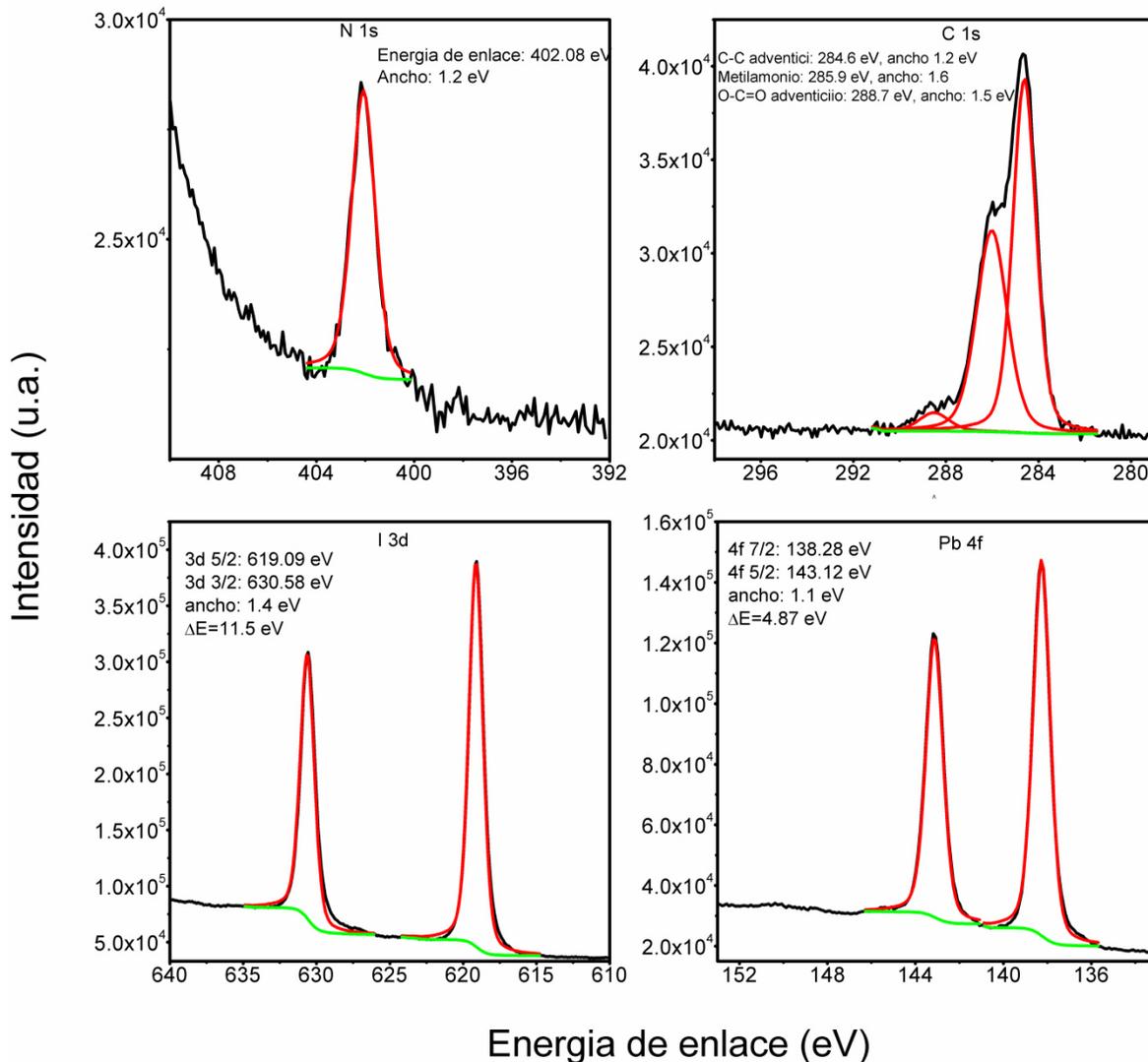


Figura 4.28: espectros de los niveles fundamentales del nitrógeno, carbono, yodo y plomo para la muestra DT1.

A partir de la figura se aprecia que las intensidades de los picos de esta muestra es mayor que en la muestra SS04, pero es menor que en la muestras en donde se varia el tiempo de inmersión. Esto es debido a que existe una sobre saturación del precursor orgánico debido a la muy alta concentración utilizada para la síntesis de las películas delgadas. Otros autores han realizado estudios al respecto y han obtenido resultados muy similares a los nuestros, en donde estudios de la cristalización de la perovskita y su aplicación a dispositivos fotovoltaicos bajo este

mismo método de síntesis, revelan que utilizar muy altas concentraciones del precursor orgánico podría tener el efecto de impedir la cristalización de la perovskita y provocar la sobre saturación de las especies orgánicas sobre la superficie de la muestra [20]. La energía de enlace del pico de nitrógeno es de 402.08 eV y su ancho es de 1.15 eV. El nivel fundamental del carbono presenta 3 picos: uno a 284.6 eV con un ancho de 1.2 eV que corresponde a carbono adventicio C-C. Un pico a 285.9 eV y con un ancho de 1.6 eV es debido al grupo metilamonio. Por último, un pico aparece a 288.79 eV con un ancho de 1.5 eV corresponde a carbono adventicio O-C=O. Los dobletes del yodo tienen energías de enlace de 619.08 eV para el doblete 3d 5/2, y de 630.58 eV para el doblete 3d 3/2. El ancho de estos dobletes es de 1.4 eV y su separación es siempre de 11.5 eV. Los dobletes del plomo tienen energías de enlace de: 138.28 eV para el doblete 4f 7/2 y de 143.12 eV para el doblete 4f 5/2. Sus anchos son de 1.1 eV y su separación siempre es mantenida a 4.87 eV.

Una vez más, y comparando con los niveles fundamentales del plomo y el yodo en el PbI_2 , se ve un claro corrimiento a energías de enlace menores en comparación con el PbI_2 para ambas muestras, lo cual confirma que se está formando el compuesto ya que hay un cambio en el ambiente químico del plomo y el yodo. Más aun, se nota la presencia de los picos de nitrógeno y carbono para el grupo metilamonio, lo cual corrobora para los tres casos presentados en esta sección, que el compuesto formado mediante este método de síntesis es la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Los resultados de rayos x también confirman la presencia de la fase desada en las películas delgadas.

El enlace formado en este tipo de perovskitas se describe de la siguiente manera: octaedros inorgánicos conformados por los átomos I y Pb poseen enlaces iónicos, formando los octaedros $[\text{PbI}_6]^{-4}$. Los enlaces covalentes están formados por el catión CH_3NH_3^+ , sin embargo, por definición, no puede existir un enlace directo entre el metal y el átomo de carbono. Las estructuras orgánicas son combinaciones de redes inorgánicas tridimensionales con una componente cero-dimensional orgánica (molecular) [21].

4.2.4. Morfología

Dado que en los experimentos en donde se varía el tiempo de inmersión, la señal de la película precursora es mucho menor después de 60 minutos de inmersión y en los experimentos en donde se varía la concentración del precursor, solo en dos experimentos se obtuvo la fase deseada, se analizarán solo las muestras SS60min, DT60min, SS04 y DT1.

La figura 4.29 muestra la micrografía obtenida por AFM de la muestra DT60min.

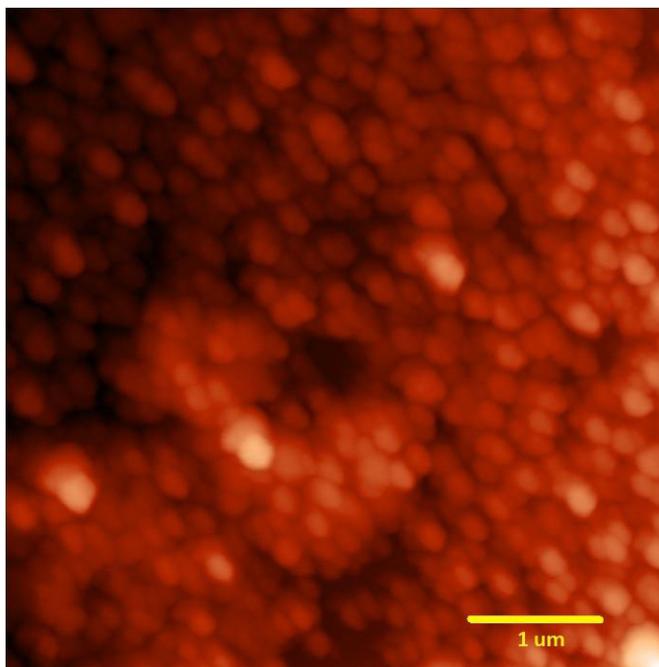


Figura 4.29: micrografía de AFM de la muestra DT60min. La rugosidad promedio calculada fue de 38 nm

La micrografía revela que la morfología de esta muestra consiste en granos esféricos, siendo algunos de ellos más grandes en altura que otros. Sin embargo, casi todos poseen un diámetro uniforme. La rugosidad promedio obtenida fue de 38 nm, un valor mucho mayor que el de la película precursora de PbI_2 (9 nm)

La figura 4.30 muestra la micrografía de AFM de la muestra SS60min

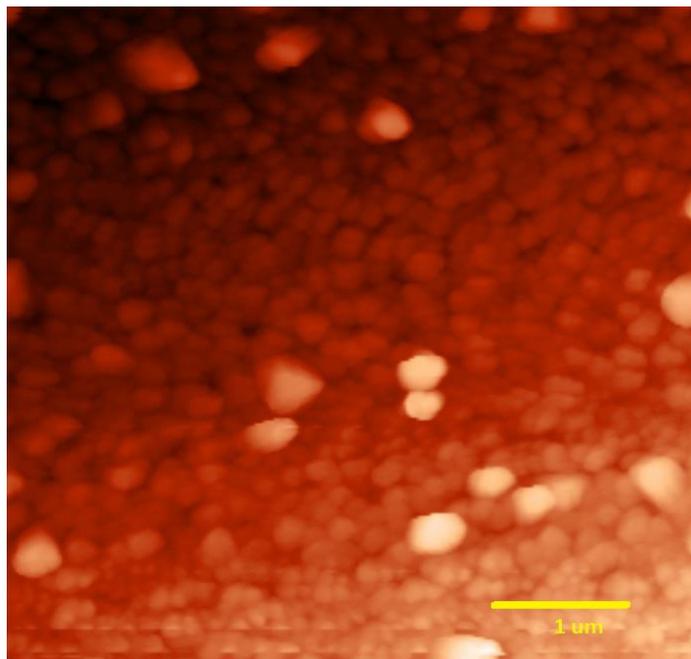


Figura 4.30: micrografía de AFM de la muestra SS60min. La rugosidad promedio calculada fue de 37 nm

La micrografía de AFM muestra que la morfología de esta muestra es similar a la anterior: está compuesta por granos esféricos de diámetro muy uniforme entre sí. Algunos granos tienen más altura que otros, y estos aumentan en número con respecto a la muestra anterior. La rugosidad promedio calculada fue de 37 nm, una vez más, una cifra mayor que en la película precursora de PbI_2 (5 nm).

La figura 4.31 es la micrografía de AFM de la muestra DT1.

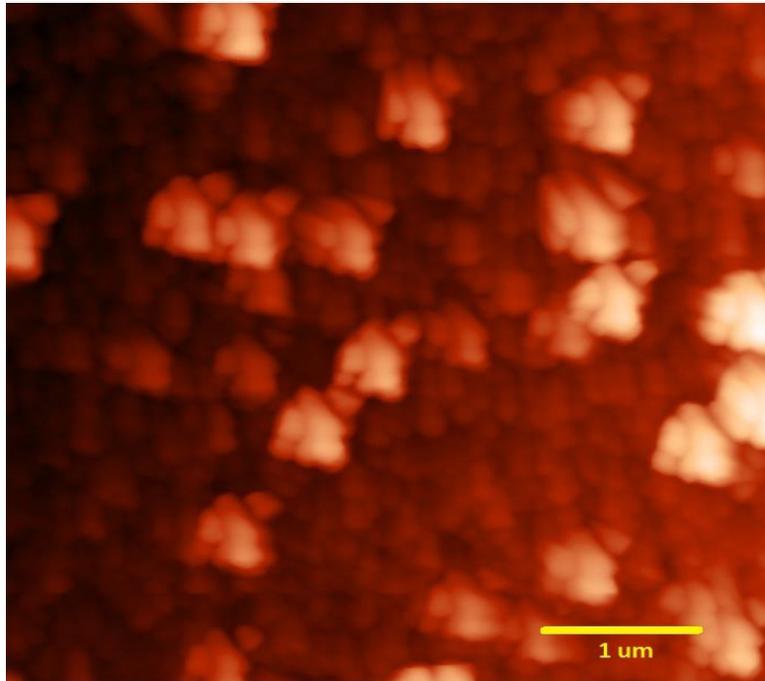


Figura 4.31: micrografía de AFM de la muestra DT1. La rugosidad calculada fue de 61 nm

La micrografía revela que la morfología de esta muestra presenta partículas de gran tamaño, acompañadas de partículas de menor tamaño. Esto puede ser debido a la alta concentración del precursor orgánico presente. Las partículas de gran tamaño son pocas en número y están compuestas por granos esféricos. La rugosidad promedio calculada para esta muestra fue de 61 nm, un valor mucho mayor que el obtenido para las muestras DT60min y SS60min, aunado a la morfología diferente obtenida para esta muestra.

La figura 4.32 muestra la micrografía de AFM de la muestra SS04.

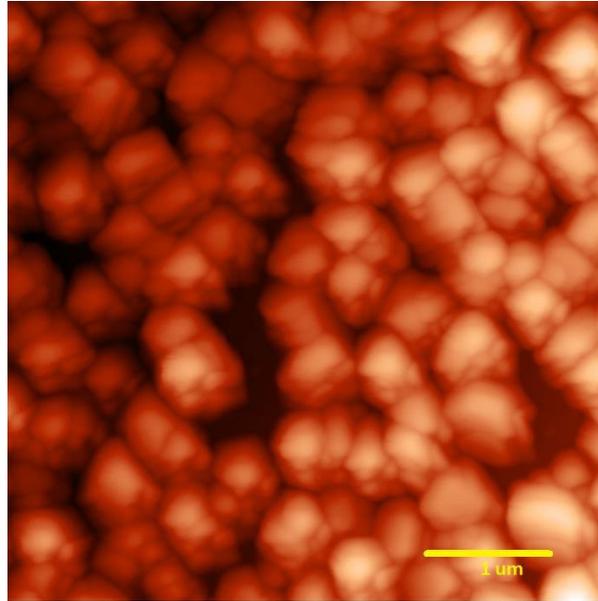


Figura 4.32: micrografía de AFM de la muestra SS04. La rugosidad promedio calculada fue de 58 nm

La imagen muestra que la morfología de esta muestra son aglomerados esféricos del material de gran tamaño. Una morfología similar es obtenida en la muestra DT1, pero con una menor cantidad de aglomerados. La rugosidad promedio calculada fue de 58 nm, un valor menor que la muestra DT1.

Los análisis de rugosidad se realizan ya que incrementar la rugosidad en las interfaces de celdas solares incrementa las reflexiones internas, esto incrementa la reflectancia del material si la rugosidad del material es uniforme, ya que la dispersión de la luz se realiza en todas direcciones [22].

A partir de las imágenes de AFM obtenidas, se puede concluir que la morfología de las muestras es dependiente de la concentración del precursor orgánico, así como la rugosidad promedio de las mismas. A concentraciones de 0.06 M, las morfologías son pequeñas esferas de baja rugosidad, sin embargo, al reducir la concentración a 0.04 M, la morfología de las muestras es de aglomerados grandes de material con una rugosidad grande. Si la concentración se incrementa a 0.1 M, los aglomerados son pocos, pero aun así de gran tamaño, y la rugosidad es muy grande.

4.2.5. Propiedades ópticas

La figura 4.33 muestra los espectros de transmitancia y reflectancia para las muestras SS60min, DT60min, DT1min y SS04.

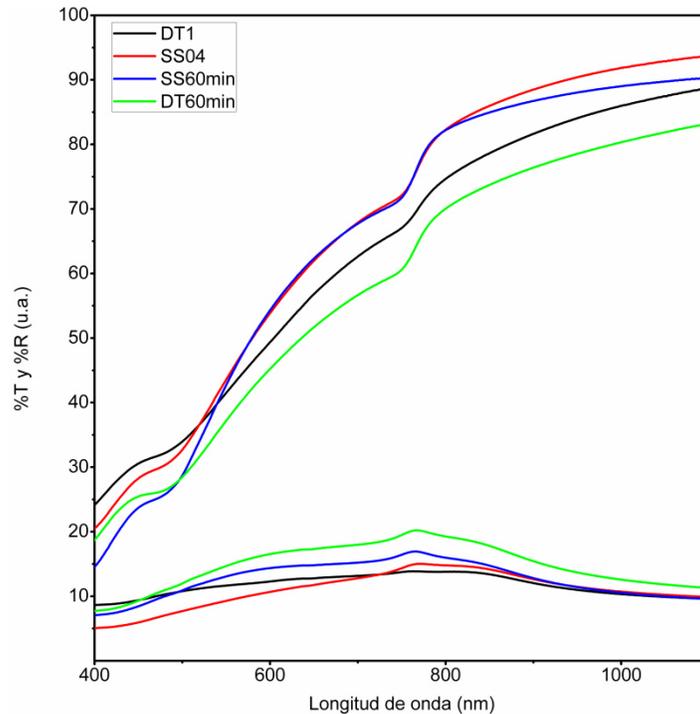


Figura 4.33: espectro de transmitancia y reflectancia de las muestras DT1, SS04, SS60min y DT60min

Los espectros de transmitancia y reflectancia muestran una muy alta transmitancia por arriba de los 800 nm, casi del 90% para todas las muestras. La muestra SS04 y SS60min tienen una transmitancia muy parecida en esta región del espectro. La muestra DT1 tiene una mayor transmitancia en todo el espectro que la muestra DT60min, esto puede ser debido a la calidad de la película en cuestión. Todas las muestras presentan una caída abrupta en la transmitancia alrededor de los 770 nm, la cual indica la transición fundamental de la brecha de energía del material. La reflectancia de todas las muestras es mucho menor que la transmitancia en todas las muestras, menor al 20%.

4.2.5.1. Cálculo del coeficiente de absorción y brecha de energía prohibida

La figura 4.34 muestra el coeficiente de absorción de las muestras DT1, DT60min, SS04 y SS60min

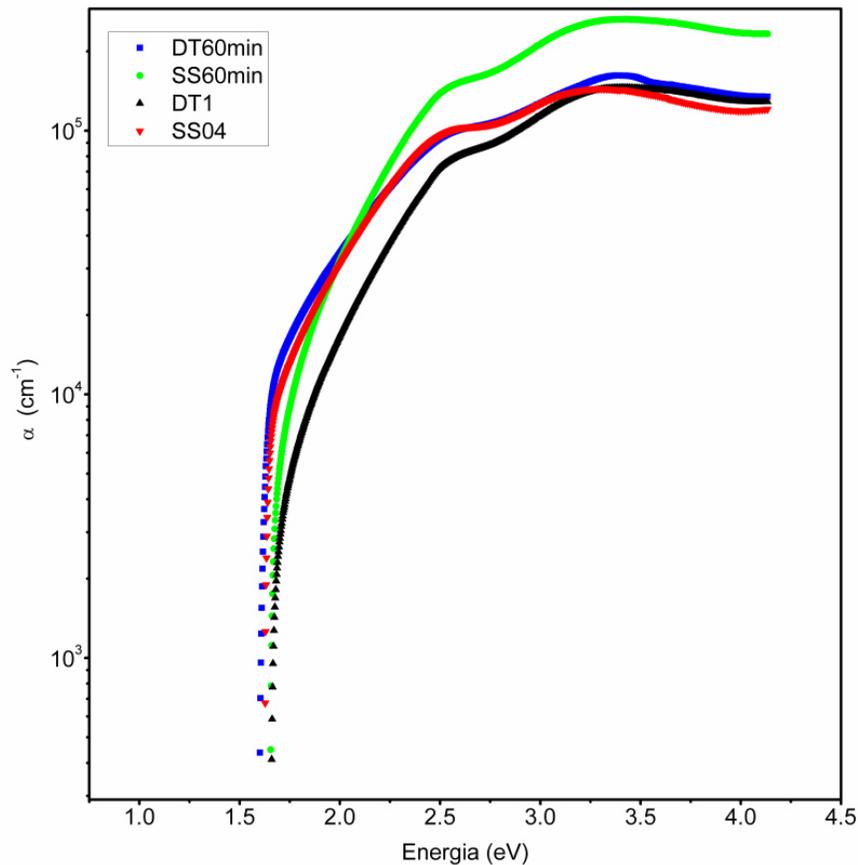


Figura 4.34: coeficiente de absorción calculado para las muestras DT60min, SS60min, DT1 y SS04.

El coeficiente de absorción para todas las muestras es muy alto: 10^5 cm^{-1} y en todos los casos se presentan transiciones directas, con brechas de energía con valores cercanos a los 1.6 eV. Estos resultados están en de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores [23], así como de cálculos teóricos en los cuales se demuestra que estos materiales poseen coeficientes de absorción muy altos, incluso tan altos como los de materiales muy utilizados actualmente como el

CIGS, el CdTe y el GaAs [24]. La brecha de energía directa y el alto coeficiente de absorción obtenido, así como la brecha de energía de 1.6 eV hacen de este material un buen candidato para su aplicación en celdas solares.

La figura 4.35 muestra las curvas Tauc utilizadas para calcular la brecha de energía prohibida del material

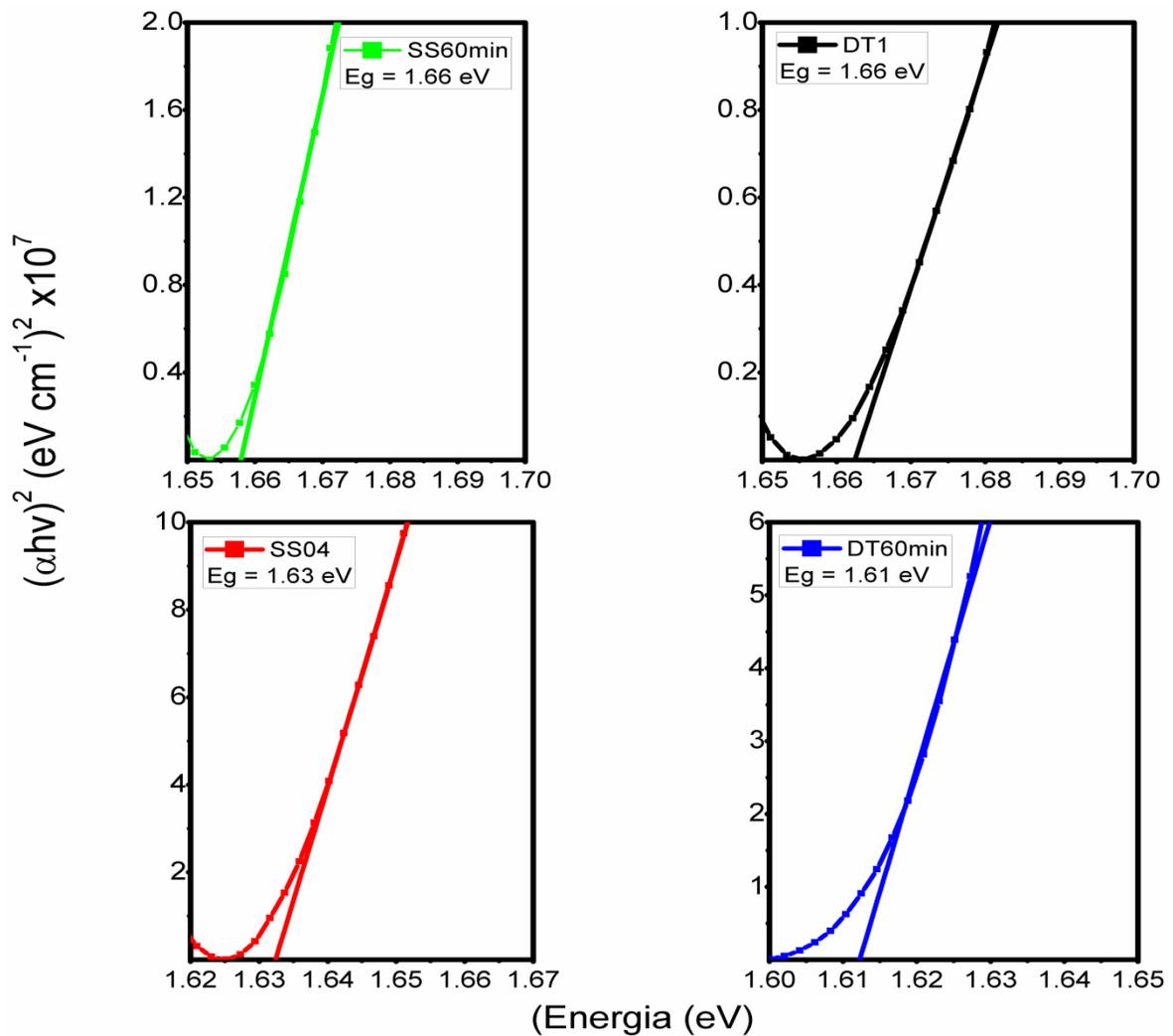


Figura 4.35: curvas Tauc de las muestras SS60min, DT60min, DT1 y SS04. Las brechas de energía obtenidas están en el rango de los 1.6 a los 1.65 eV

Las curvas Tauc demuestran que las brechas de energía del material en verdad son brechas directas permitidas, ya que el exponente al cual se hace el ajuste de la curva es $n=2$, así como en el caso del PbI_2 . Las brechas de energía se calcularon a partir de la extrapolación de la parte lineal de la curva Tauc. Se encontró que las brechas de energía de los materiales son entre 1.6 y 1.65 eV, lo cual corrobora los resultados obtenidos a partir del coeficiente de absorción de los materiales.

En base a todos los resultados presentados con anterioridad, se puede concluir que el material es un semiconductor con una brecha de energía prohibida entre los 1.6 y 1.65 eV, que posee una transición directa permitida y que además posee un alto coeficiente de absorción, con un valor de 10^5 cm^{-1} .

4.2.6. Propiedades eléctricas

La figura 4.36 muestra las curvas I-V características de las muestras DT60min, SS60min, DT1 y SS04

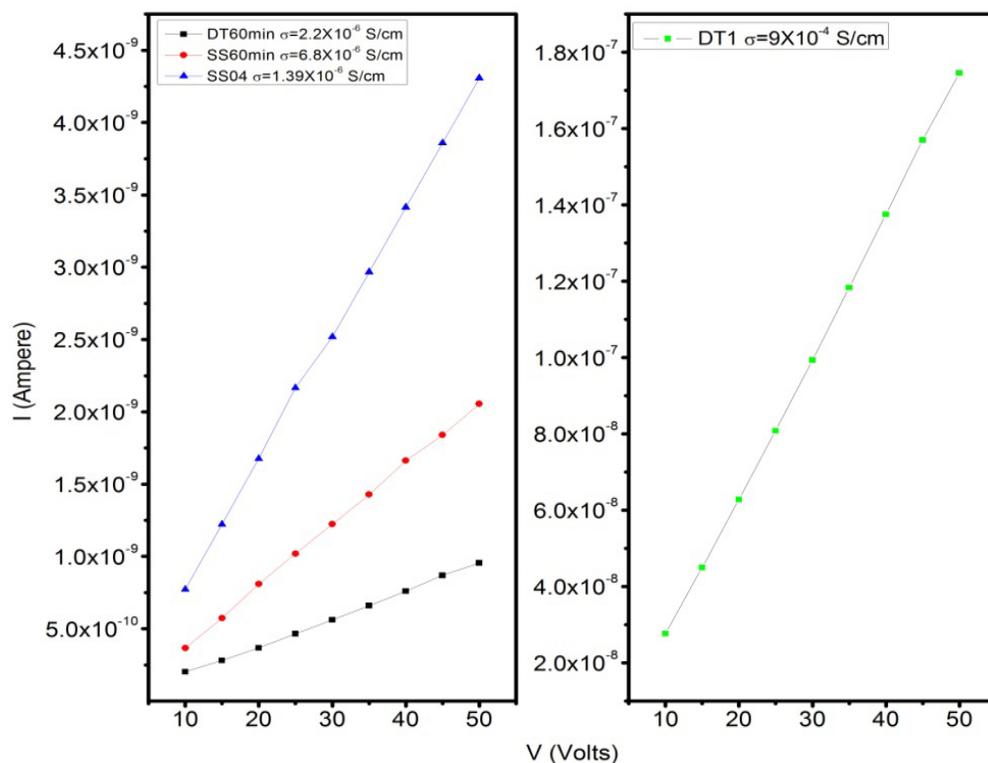


Figura 4,36: curvas I-V características de las muestras DT60min, SS60min, DT1 y SS04. En la figura se muestra también la conductividad calculada para cada una de las muestras.

Las curvas I-V de todas las muestras demuestran que el material hace un buen contacto óhmico con los electrodos de plata pintados sobre la superficie de las muestras. Las conductividades calculadas para las muestras están en el orden de 10^{-5} - 10^{-6} para las muestras SS60min, SS04 y DT60min. Sin embargo, la muestra DT1 tiene una conductividad mayor, del orden de 10^{-4} S/cm. Esto puede ser debido a la mayor concentración de precursor orgánico presente durante este experimento, además de que en este experimento, hay una menor cantidad de película precursora como lo revela difracción de rayos X, por lo que esto puede ser un indicativo de que la presencia de la película precursora reduce la conductividad de las muestras. De cualquier manera, las conductividades aquí presentadas son

similares a las obtenidas en otros trabajos [25]. La siguiente tabla resume los resultados de las conductividades obtenidas para las muestras.

Tabla 7: conductividades de las perovskitas

Muestra	Conductividad (S/cm)
DT60min	2.2×10^{-6}
SS60min	6.8×10^{-6}
SS04	1.4×10^{-6}
DT1	9×10^{-4}

La figura 4.37 muestra las curvas de fotorespuesta de las muestras DT60min, SS60min, DT1 y SS04 a un voltaje de 10 volts.

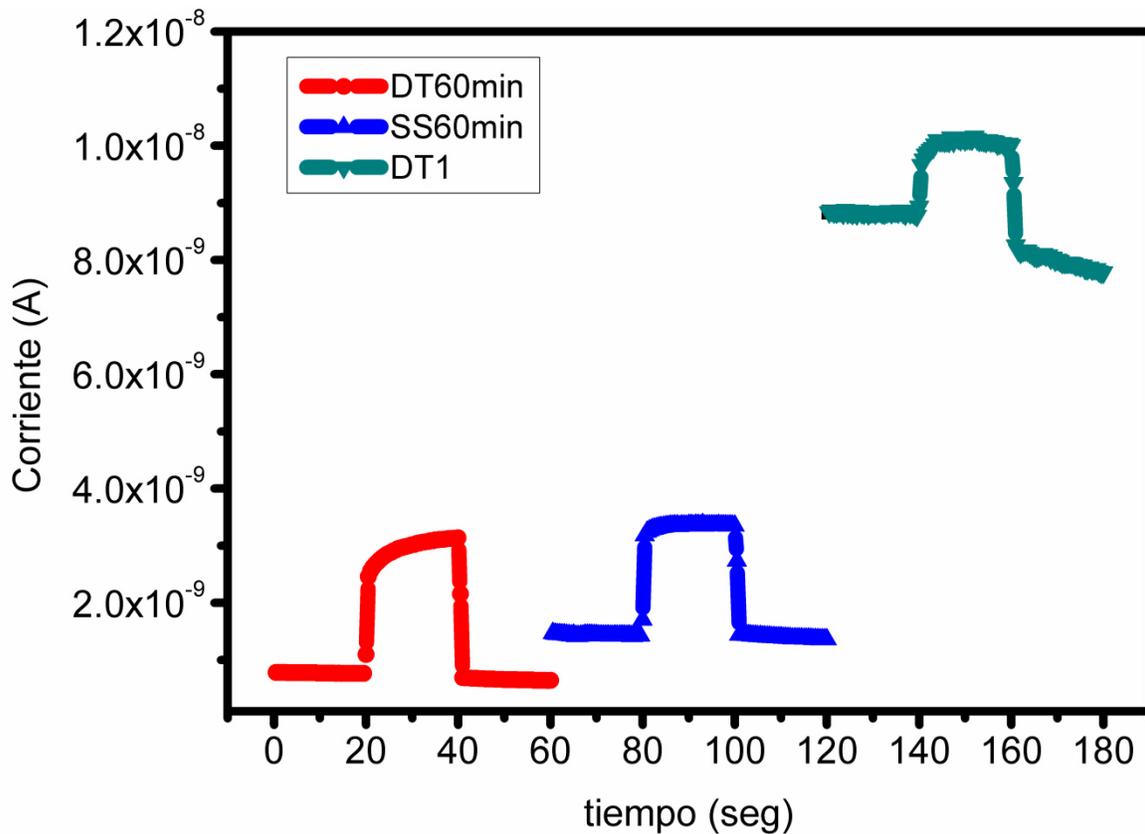


Figura 4.37: curvas de fotopuesta de las muestras SS60min, DT60min y DT1. La fotosensibilidad se muestra en la figura también

Los resultados demuestran que las muestras son fotosensibles, a excepción de la muestra SS04, la cual presenta un alto grado de polarización en la superficie de la muestra, lo cual provoca que la corriente no alcance un valor mínimo estable. Se presenta también la fotosensibilidad de las muestras: es decir, la razón de la corriente en iluminación y la corriente en oscuridad. Se puede apreciar, que la muestra que posee una mayor fotosensibilidad fue la muestra DT60min, con una fotosensibilidad de 2.44. La muestra SS60min tiene una fotosensibilidad de 1.19 y la muestra DT1 tiene una fotosensibilidad de 1.79.

Un mecanismo que explica el modelo de conducción de las perovskitas se presentará ahora: varios modelos han demostrado que las vacancias de Pb^{2+} , I^- y CH_3NH_3^+ crean niveles donadores y aceptores que contribuyen a la conductividad

en las perovskitas híbridas. Estas vacancias tienen bajas energías de formación para defectos tipo Schottky. Las energías de formación para cada defecto son de 0.58 eV para los defectos de I, 0.84 eV para las vacancias de CH_3NH_3^+ y 2.31 eV para las vacancias Pb^{2+} . La baja energía de formación para las vacancias de I indica que existe una difusión de vacancias de iones I a través de las caras de los octaedros PbI_6 de la celda unitaria. La mayor energía de activación para las vacancias CH_3NH_3^+ involucra el movimiento de las mismas a través de las caras de la celda unidad, sin embargo, existe un gran movimiento orientado de estos iones a temperatura ambiente que limita el transporte de largo alcance de estas vacancias. La barrera energética de las vacancias Pb^{2+} sugieren que los iones Pb están inmóviles en la red. Más aun, su alta energía de activación indica que la difusión catiónica es el proceso que inhibe el crecimiento del cristal. El coeficiente de difusión de los iones I^- se estima en $10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, que es cuatro órdenes de magnitud mayor que el de los iones CH_3NH_3^+ ($10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) lo cual indica que las perovskitas híbridas son conductores iónicos-electrónicos, con los iones yoduros siendo los portadores iónicos mayoritarios [26].

Como conclusión del análisis de los resultados presentados, se puede apreciar que la conductividad de las muestras presentadas en estos experimentos está en el orden de 10^{-4} - 10^{-6} S/cm , además de que casi todas las muestras presentan fotosensibilidad, es decir, que existe un incremento en la corriente eléctrica al estar expuesta a una fuente externa de luz.

Referencias

- [1] D. T. W. Toolan, et. al., *Soft Matter*. 10 (2014) 8804–8812.
- [2] M. Pichumani, et. al., *Soft Matter*. 9 (2013) 3220.
- [3] J. F. Condeles, et. al., *J. Non. Cryst. Solids*. 338-340 (2004) 81–85.
- [4] J. P. U. Ponpon, M. Amann, *Thin Solid Films* 394, (2001) 277–283.

- [5] A. M. Caldeira Filho, M. Mulato, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 636 (2011)
- [6] D. B. Hall, et. al., Polymer Engineering and Science, 38 (1998) 2039–2045.
- [7] W. F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.
- [8] L. R. Pederson, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 28 (1982) 203–209.
- [9] Z. Zheng, et. al., J. Cryst. Growth. 308 (2007) 398–405.
- [10] M. A. Fox, Optical Properties of Solids, Oxford University Press.
- [11] A. Ahmad, et .al., Phys. B Condens. Matter. 404 (2009) 1–6.
- [12] Universidad autónoma de nuevo león facultad de ingeniería mecánica y eléctrica, (2013).
- [13] P. A. Beckmann, Cryst. Res. Technol. 45 (2010) 455–460.
- [14] J. G. Garza, et. al., Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 10834–10838.
- [15] J. F. Condeles, M. Mulato, J. Mater. Sci. 46 (2010) 1462–1468.
- [16] A. M. Mousa, et. al., Journal of Materials Science and Engineering, 2 (2012) 215–219.
- [17] K. Liang, et .al., Chem. Mater., 10 (1998) 403–411.
- [18] J. Burschka, et. al., Nature. 499 (2013) 316–319.
- [19] S. Chen, et. al., APL Mater. 2 (2014) 081512.

- [20] B. E. Cohen, et. al., *APL Mater.* 2 (2014) 081502.
- [21] A. Walsh, *J. Phys. Chem. C.* (2015).
- [22] L. Scholtz, et. al, *Applied Physics*, 12 (2014) 631–638.
- [23] J. H. Im, et. al., *Nanoscale.* 3 (2011) 4088–4093.
- [24] M. A. Green, et. al., *Nat. Photonics.* 8 (2014) 506–514.
- [25] S. A. Bretschneider, et. al., *APL Mater.* 2 (2014) 040701.
- [26] C. Eames, et. al., *Nat. Commun.* 6 (2015) 7497.

Capítulo 5: Conclusiones y trabajo futuro

Como conclusión, se puede decir que, a partir de los experimentos de spin coating, se obtuvieron películas delgadas de PbI_2 . Los experimentos de difracción de rayos X demostraron que la fase obtenida fue de una película de PbI_2 con una estructura cristalina hexagonal. La intensidad de los picos de difracción de rayos X aumenta conforme se incrementa la velocidad y el tiempo de depósito de las películas delgadas. Los resultados de XPS confirman que el compuesto es PbI_2 . Los espesores de las películas delgadas están alrededor de los 50-100 nm, así como lo reveló el ensayo de perfilometría, sin embargo, las propiedades mecánicas del material son muy pobres, ya que las películas presentan una muy pobre adherencia en el sustrato: ya sea de vidrio normal o de vidrio conductor. La morfología de las películas delgadas no parece presentar cambios sistemáticos conforme se incrementa el tiempo de depósito o la velocidad de depósito, sin embargo, si es dependiente del tipo de experimento realizado: para el caso en el que se mantiene fijo la velocidad de depósito y se incrementa el tiempo de depósito, la morfología de las películas son de granos semi esféricos uniformes, que presentan algunas partículas de mayor tamaño en altura que otras. Cuando se fija el tiempo de depósito y se varía la velocidad de giro, estas partículas grandes desaparecen y solo quedan los granos uniformes semi esféricos sobre la superficie de las películas delgadas. Las propiedades ópticas de este material revelan que es un semiconductor con una brecha de energía prohibida que está en el rango de los 2.4-2.5 eV con una transición directa permitida, así como lo revela el ajuste de la curva Tauc. El coeficiente de absorción de las películas delgadas es tan alto como 10^5 cm^{-1} y tiene un comportamiento de un semiconductor con brecha de energía prohibida con transición directa permitida. La conductividad del material es del orden de 10^{-7} - 10^{-8} S/cm . Como conclusión en base a los parámetros de depósito, se puede decir que el incrementar el tiempo de depósito y la velocidad final de giro tiene el efecto de reducir el espesor de las películas delgadas. Esto explica la conductividad obtenida del material, así como el comportamiento de las curvas I-V para el PbI_2 . En cuanto a la morfología, se

aprecian cambios en la forma de los granos obtenidos al variar la velocidad de giro y el tiempo de depósito. En cualquier caso, se obtienen rugosidades muy bajas.

Para el caso de las películas delgadas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, se encontró por los experimentos de difracción de rayos x, que la fase obtenida del compuesto es una fase tetragonal. Dependiendo del tiempo de inmersión, se puede encontrar aun rastros de la película precursora de PbI_2 , siendo que a muy bajos tiempos de inmersión, tan bajos como 1 minuto, aun aparecen muy intensos todos los picos de difracción de rayos x. Conforme el tiempo de inmersión se incrementa hasta 60 minutos, estos picos disminuyen en intensidad hasta desaparecer casi por completo. Lo mismo ocurre al modificar la concentración del precursor orgánico: a muy bajas concentraciones se encuentra que los picos de difracción de rayos x de la película precursora aun se encuentran en muy alta intensidad, sin embargo, aparecen los picos correspondientes a la película de perovskita. Si la concentración se incrementa aun más, la señal correspondiente a la película precursora se reduce casi por completo. Los experimentos de XPS demuestran que el compuesto solo se forma en la superficie de la misma, ya que un decapado superficial por poco tiempo y a bajas energías destruye por completo la película delgada de perovskita, y la intensidad de los picos tanto de plomo como de yodo disminuye. Esto puede deberse también a las pobres propiedades mecánicas de la película delgada sobre el substrato, ya que son muy malas así como lo son las propiedades mecánicas de la película precursora. La morfología de las películas delgadas si es dependiente de las condiciones de síntesis del compuesto: al utilizar diferentes condiciones de película precursora y dejar el tiempo fijo se obtienen tipos diferentes de morfología, siendo que una película de PbI_2 depositada usando 6000 rpm y 25 segundos presenta una morfología de granos semi esféricos con algunos aglomerados presentes. Una película en donde el precursor se depositó a 7000 rpm durante 35 segundos no presenta esta clase de aglomerados. En cuanto se modifica la concentración del precursor orgánico, la morfología cambia: a bajas concentraciones, se presentan muchos aglomerados semi esféricos del material, mientras que incrementar la concentración del

precursor orgánico reduce la cantidad de estos aglomerados. La rugosidad de las películas es muy alta a comparación de las películas precursoras.

Las propiedades ópticas revelan que las películas delgadas presentan un coeficiente de absorción alto de 10^5 cm^{-1} y que tiene un comportamiento de un semiconductor con una transición directa permitida. Las curvas T_{auc} revelan que la brecha de energía del material es, en efecto, de una transición directa permitida, y que las brechas de energía están entre los 1.6 y 1.65 eV, en buen resultado con lo reportado en la literatura.

La conductividad de este material es alta a comparación de la película precursora: 10^{-4} - 10^{-6} S/cm. No se encontró un comportamiento sistemático en función de las condiciones de síntesis. Este material es fotosensible.

Hasta el momento, la mejor condición a la cual se obtuvieron películas delgadas de buena calidad de material perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fueron: concentración de 0.06 M y tiempos de inmersión de 30 y 60 minutos, ya que estos tiempos fueron los que dieron la mejor fotorespuesta, además de tener la mejor calidad de película cristalina y con brecha de energía muy similar a las reportadas con anterioridad. Los coeficientes de absorción son altos en todos los casos.

Como conclusión, se tiene que el material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ es un semiconductor con propiedades apropiadas para su aplicación en celdas solares.

Como trabajo futuro, se propone realizar diversos tipos de dispositivos fotovoltaicos utilizando este material, ya sea como una simple unión p-n entre CdS o ZnS, o bien, utilizar celdas multiunión con las celdas que se trabajan en nuestro laboratorio comúnmente. Se propone también investigar cómo los parámetros de síntesis de la película delgada de perovskita afectan las propiedades fotovoltaicas de las celdas solares.

A partir del trabajo realizado, se ha escrito un artículo científico para una revista indexada. Dicho artículo aun se encuentra en revisión en la revista Bulletin Of

Materials Science. El artículo lleva como título: Lead iodide thin films by spin coating deposition: growth and properties.

Un Segundo artículo acerca de las perovskites obtenidas en esta investigación se encuentra en construcción.

Durante el año 2015, con los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se asistió a un congreso internacional: Materials Research Society Spring Meeting 2015, en la ciudad de San Francisco, California. A dicho congreso, se presentó un poster con los resultados obtenidos en esta investigación.