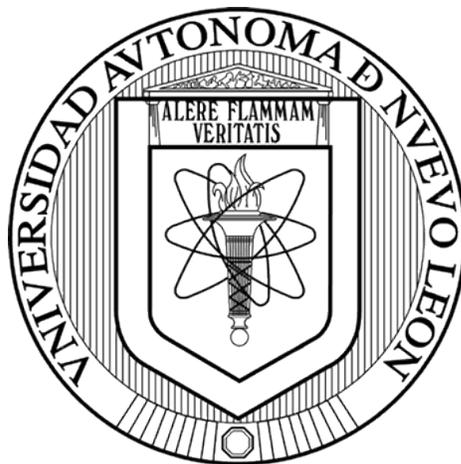


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**CELIDAS SOLARES DE PEROVSKITA BIDIMENSIONALES BASADAS EN
YODUROS DE FOSFONIO Y BISMUTO**

Por

JESÚS ERNESTO LÓPEZ LÓPEZ

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en
Química de los Materiales**

Septiembre, 2020

**Celdas solares de perovskita bidimensionales basadas en yoduros de
fosfonio y bismuto.**

Aprobación de la tesis:

Dr. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes
Presidente

Dra. Yolanda Peña Méndez
Secretaria

Dra. Nora García Gómez
Vocal

Dra. Lorena Garza Tovar
Suplente

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Sub-Directora de Posgrado

Dr. Eduardo Maximiano Sánchez
Cervantes
Director

Dra. Nora García Gómez
Revisor

Dra. Lorena Garza Tovar
Revisor

Dra. Yolanda Peña Méndez
Revisor

Dr. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Co-director-interno

Dr. Domingo Ixcóatl García Gutiérrez
Co-director-externo

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi asesor de tesis el Dr. Eduardo Maximino Sánchez Cervantes por permitirme ser parte de su equipo de trabajo y brindarme la asesoría y recursos necesarios para poder realizar el presente trabajo, agradezco también al Dr. Edgar González por apoyarme con concejos y técnicas en el laboratorio, así como también brindarme su amistad.

A la Dra. Lorena Garza Tovar por iniciarme en el mundo de la química inorgánica desde la licenciatura y por formar parte de mi comité evaluador, a la Dra. Nora Aleyda García Gómez y Dra. Yolanda Peña Méndez por ofrecerme su ayuda para la redacción de mi tesis y por también ser parte de mi comité evaluador.

A la Facultad de Ciencias Químicas por brindarme gran parte de los conocimientos que hoy en día forman mi persona.

A la Universidad Autónoma de Chihuahua por permitirme realizar mi estancia de investigación en sus instalaciones y al Dr. Daniel por ayudarme con las mediciones de fotoluminiscencia y al Dr. Gerardo Zaragoza por aceptarme como coasesor en mi estancia.

A CONACyT por la beca otorgada durante dos años para lograr continuar con mis aspiraciones académicas.

A mi esposa Xiomara, a mí hijo Luis y los gemelos, a mis padres y hermanos por el apoyo incondicional y creer en mí en este tiempo.

Índice

Introducción	1
Capítulo 1 Antecedentes.....	5
1.1 Propiedades	5
1.2 Síntesis.....	7
1.3 Aportación Científica	10
1.4 Hipótesis.....	10
1.5 Objetivos y metas	11
1.5.1 Objetivo general.....	11
1.5.2 Objetivos específicos	11
1.5.3 Metas	12
Capítulo 2 Marco teórico	13
2.1 Materiales.....	13
2.1.1 Perovskitas	13
2.1.2 TiO ₂	13
2.1.3 Spiro-OMeTAD	14
2.1.4 Bismuto.....	15
2.3 Conceptos	15
2.3.1 Celdas solares de perovskita (PSC's).....	15
2.3.2 Corriente eléctrica (I o A)	16
2.3.3 Potencia (P)	16
2.3.4 Tensión de circuito abierto	17
2.3.5 Corriente de cortocircuito (I _{sc})	17
2.3.6 Corriente iluminada (I _L)	19
2.3.7 Factor de llenado (FF)	20
2.3.8 Eficiencia de conversión energética (PCE o η)	20
2.3.9 Perovskitas 2D (Ruddlesden-Popper).....	21
Capítulo 3 Materiales y Metodologías.....	25

3.1 Técnicas	25
3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX o XRD)	25
3.1.2 Espectrometría de absorción molecular ultravioleta/visible	27
3.1.2.1 Absorbancia	30
3.1.2.2 Transmitancia.....	31
3.1.3 Reflectancia difusa.....	31
3.1.4 Teoría de Kubelka-Munk.....	35
3.1.4.1 Determinación del tipo de transición electrónica	39
3.1.5 Análisis de FT-IR del precursor Yoduro de Tetraetilfosfonio (Et ₄ PI)	41
3.1.6 Spin Coating	42
3.1.7 Deposición física de vapor de metales (PVD).....	43
3.1.7.1 Tipos de deposición física de vapor	43
3.1.8 Espectroscopia Raman.....	45
3.1.9 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	46
3.1.10 Fotoluminiscencia (PL)	46
3.1.10.1 Análisis de PL del Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto n ₂ (Et ₈ P ₂ MABi _{1.66} I _{4.66}), n ₃ (Et ₈ P ₂ (MA) ₂ Bi _{2.33} I _{6.33}), n ₄ (Et ₈ P ₂ (MA) ₃ Bi ₃ I ₈), n ₅ (Et ₈ P ₂ (MA) ₄ Bi _{3.66} I _{9.66})	49
3.2 Síntesis, deposición en vidrio y cristalización.....	50
3.2.1 Yoduro de tetrabutilfosfonio (Bu ₄ PI ó C ₁₆ H ₃₆ PI).....	50
3.2.1.1 Limpieza del Yoduro de tetrabutilfosfonio.....	51
3.2.2 Yoduro de tetraetilfosfonio (Et ₄ PI ó C ₈ H ₂₀ PI)	52
3.2.2.1 Limpieza del Yoduro de tetraetilfosfonio	53
3.2.3 Yoduros de Metilamonio	54
3.2.3.1 Yoduro de Metilamonio y plomo 1:1 (MAI:PbI ₂)	55
3.2.3.2 Yoduro de Metilamonio y plomo 3:1 (MAI:PbI ₂)	55
3.2.3.3 Yoduro de Metilamonio y bismuto 1:1	56

3.2.3.4	Yoduro de Metilamonio y bismuto 2:1	56
3.2.3.5	Yoduro de Metilamonio y bismuto 3:2	57
3.2.4	Yoduros de tetraalquilfosfonio y bismuto	57
3.2.4.1	Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 1:1 (Bu ₄ PI:BiI ₃ 1:1)	58
3.2.4.2	Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 2:1 (Bu ₄ PI:BiI ₃ 2:1)	58
3.2.4.3	Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto 3:2 (Et ₄ PI:BiI ₃ 3:2)	59
3.2.5	Yoduros híbridos de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto ((R ₄ P) ₂ (MA) _{n-1} Bi _{(2n+1)/3} I _{(4+5n)/3})	59
3.2.5.1	Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n=1 (Et ₈ P ₂ BiI ₃)	60
3.2.5.2	Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n=2 (Et ₈ P ₂ MABi _{1.66} I _{4.66})	60
3.2.5.3	Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n3 (Et ₈ P ₂ (MA) ₂ Bi _{2.33} I _{6.33})	61
3.2.5.4	Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n4 (Et ₈ P ₂ (Ma) ₃ Bi ₃ I ₈)	61
3.2.5.5	Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n5 (Et ₈ P ₂ (MA) ₄ Bi _{3.66} I _{9.66})	62
3.2.6	Condiciones de deposición de las películas de TiO ₂	63
3.2.7	Condiciones de deposición de las películas de Perovskita	64
3.2.8	Disposición de Residuos	65
Capítulo 4	Análisis de Resultados	66
4.1	Caracterización	66
4.1.1	Absorbancia	66
4.1.1.1	Absorbancia de los sistemas de n=1 a n=5	66
4.1.2	Transmitancia	68
4.1.2.1	Transmitancia de Yoduro de Metilamonio y bismuto 3:2 (MAI: BiI ₃ 3:2)	68

4.1.2.2 Transmitancia de Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto 3:2 (Et ₄ PI: BiI ₃ 3:2).....	70
4.1.2.3 Transmitancia de Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 2:1 (Bu ₄ PI: BiI ₃ 2:1).....	72
4.1.2.4 Transmitancia de Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n=1 (Et ₈ P ₂ BiI ₃)	74
4.1.2.5 Transmitancia de Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n=2 (Et ₈ P ₂ MABi _{1.66} I _{4.66}), n3 (Et ₈ P ₂ (MA) ₂ Bi _{2.33} I _{6.33}), n4 (Et ₈ P ₂ (MA) ₃ BiI ₃), n5 (Et ₈ P ₂ (MA) ₄ Bi _{3.66} I _{9.66}).....	76
4.1.3 Reflectancia difusa.....	79
4.1.3.1 Reflectancia difusa y cálculo del band gap del Yoduro de metilamonio y bismuto 3-2 MAI-BiI ₃ 3-2	79
4.1.3.2 Reflectancia difusa y cálculo del band gap del Yoduro de tetraetilfosfonio y Plomo 1:1 (TEFI:PBI ₂ 1:1)	82
4.1.3.3.- Reflectancia difusa y cálculo del band gap del Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 2:1 (Bu ₄ PI:BiI ₃ 2:1)	84
4.1.3.4.- Reflectancia difusa y cálculo del band gap del Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n=2 (Et ₈ P ₂ MABi _{1.66} I _{4.66}), n3 (Et ₈ P ₂ (MA) ₂ Bi _{2.33} I _{6.33}), n4 (Et ₈ P ₂ (MA) ₃ BiI ₃)	87
4.1.4.- Análisis de FT-IR del precursor Yoduro de tetraetilfosfonio (Et ₄ PI)	91
4.1.5.- Análisis de PL del Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n2 (Et ₈ P ₂ MABi _{1.66} I _{4.66}), n3 (Et ₈ P ₂ (MA) ₂ Bi _{2.33} I _{6.33}), n4 (Et ₈ P ₂ (MA) ₃ BiI ₃), n5 (Et ₈ P ₂ (MA) ₄ Bi _{3.66} I _{9.66}).....	93
4.1.6 Análisis de DRX.....	96
4.1.6.1 Yoduros de Metilamonio.....	96
4.1.6.2 Yoduro de Metilamonio y bismuto 1:1	97
4.1.6.3 Yoduro de Metilamonio y bismuto 2:1	100
4.1.6.4 Yoduro de Metilamonio y bismuto 3:2	103
4.1.6.5 Yoduros de tetraalquilfosfonio y bismuto.....	106

4.1.6.6 Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 1:1 ($\text{Bu}_4\text{PI}:\text{BiI}_3$ 1:1)	107
4.1.6.7 Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 2:1 ($\text{Bu}_4\text{PI}:\text{BiI}_3$ 2:1)	111
4.1.6.8 Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto 3:2 ($\text{Et}_4\text{PI}:\text{BiI}_3$ 3:2)	115
4.1.6.9 Yoduros híbridos de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto ($(\text{R}_4\text{P})_2 (\text{MA})_{n-1} \text{Bi}_{(2n+1)/3} \text{I}_{(4+5n)/3}$).....	119
4.1.6.10 Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto $n=1$ ($\text{Et}_8\text{P}_2\text{BiI}_3$)	119
4.1.6.11 Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto $n=2$ ($\text{Et}_8\text{P}_2\text{MABi}_{1.66}\text{I}_{4.66}$).....	123
4.1.6.12 Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto $n=3$ ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_2\text{Bi}_{2.33}\text{I}_{6.33}$)	126
4.1.6.13 Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto $n=4$ ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_3\text{BiI}_8$)	130
4.1.6.14 Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto $n=5$ ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_4\text{Bi}_{3.66}\text{I}_{9.66}$)	134
4.2. Estudio de la estabilidad de los compuestos en condiciones de humedad y tendencias de cristalización por medio de DRX.....	138
4.2.1.- Estudio de las tendencias de cristalización en relación al tratamiento térmico por medio de DRX.....	138
4.2.2.- Estudio de la estabilidad de los compuestos en condiciones de humedad por medio de DRX	142
4.3.- Cálculo de eficiencia de conversión energética para dispositivos armados con capas de perovskita %PCE	148
4.3.1.- Eficiencia del yoduro de metilamonio y bismuto con estequiometría 3:2 ($\text{MAI}:\text{BiI}_3$ 3-2).....	148
4.3.2.- Eficiencia del yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto con estequiometría 2:1 ($\text{Bu}_4\text{PI}:\text{BiI}_3$ 2-1)	150
4.3.3.- Eficiencia del yoduro de tetrabutilfosfonio, metilamonio y bismuto con estequiometría $n=5$	152
Capítulo 5 Conclusiones	154
Bibliografía.....	156

Índice de Figuras

Figura	Descripción	Página
1.1	Arquitectura típica de Celdas Solares basadas en Perovskita.	1
1.2	Estructura de Perovskita de haluro de plomo y metilamina.....	2
1.3	Ejemplos de deposiciones a diferentes condiciones de películas de Perovskita.....	4
2.1	Curva IV de una celda solar tipo perovskita de 3:1 MAI:PbI ₂	18
2.2	Esquematación de estructuras tipo perovskita 3D y 2D.	22
2.3	Banda de alineación característica en perovskitas 2D.....	23
3.1	Difracción de rayos X producidos por un cristal.	27
3.2	Grafica de porcentaje de Transmitancia a temperatura ambiente de una muestra de 3-2 Et ₄ PI-BiI ₃ cristalizada a 80°C por 60 minutos.....	29
3.3	Esquematación de la reflexión en una muestra particulada de 3-2 Et ₄ PI-BiI ₃ cristalizada a 80°C por 60 minutos.	33
3.4	Grafica del porcentaje de reflectancia difusa a temperatura ambiente de una muestra de 3-2 Et ₄ PI-BiI ₃ cristalizada a 80°C por 60 minutos.....	34
3.5	Función de remisión de Kubelka-Munk: aplicada a porcentaje de reflectancia difusa de una muestra de 3-2 Et ₄ PI-BiI ₃ cristalizada a 80°C por 60 minutos.	37
3.6	Grafica de Tauc para el cálculo del Band Gap de una muestra de 3-2 Et ₄ PI-BiI ₃ cristalizada a 80°C por 60 minutos.	38
3.7	Representación logarítmica del coeficiente de absorción versus la energía fotónica menos el band gap: para una muestra de 3-2 Et ₄ PI-BiI ₃ cristalizada a 80°C por 60 minutos y medidos a temperatura ambiente.	40
3.8	$\ln(h\nu - E_g)$ versus $\ln(\alpha h\nu)$ para determinar el valor de n y así el tipo de transición para una muestra de 3-2 Et ₄ PI-BiI ₃ cristalizada a 80°C por 60 minutos y medidos a temperatura ambiente.....	41
3.9	Esquema del sistema experimental para el análisis de fotoluminiscencia.	47
3.10	Grafica comparativa del éter muestreado durante el lavado del yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto.	52
3.11	Grafica comparativa del éter muestreado durante el lavado del yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto.	54

4.1 Porcentaje de absorbancia en dilución con DMF/DMSO de (A) n=1, (B) n=2, (C) n=3, (D) n=4, (E) n=5.	67
4.2 Espectros de transmitancia a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de Metilamonio y bismuto 3:2.	69
4.3 Espectros de transmitancia a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto 3:2.	71
4.4 Espectros de transmitancia a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 2:1.	73
4.5 Espectros de transmitancia a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de tetraetilfosfonio, metilamonio y bismuto 2:0:1.	75
4.6 Espectros de transmitancia a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de tetraetilfosfonio, metilamonio y bismuto n=2.	77
4.7 Espectros de transmitancia a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de tetraetilfosfonio, metilamonio y bismuto n=3.	77
4.8 Espectros de transmitancia a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de tetraetilfosfonio, metilamonio y bismuto n=4.	78
4.9 Espectros de transmitancia a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de tetraetilfosfonio, metilamonio y bismuto n=5.	78
4.10 Espectros de Reflectancia difusa a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de metilamonio y bismuto 3:2.	80
4.11 Factor de Kubelka-Munk vs. Energía en electronvoltios transformada del espectro de reflectancia difusa de una muestra de yoduro de metilamonio y bismuto con estequiometría 3:2.	81
4.12 Grafica Tauc para cálculo del band gap del compuesto yoduro de metilamonio y bismuto con estequiometría 3:2; la intersección entre las dos líneas rojas ocurre a 2.4eV.	81
4.13 Espectros de Reflectancia difusa a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de tetraetilfosfonio y Plomo 1:1.	83
4.14 Factor de Kubelka-Munk vs. Energía en electronvoltios transformada del espectro de reflectancia difusa de una muestra de yoduro de tetraetilfosfonio y plomo con estequiometría 1:1.	83
4.15 Grafica Tauc para cálculo del band gap del compuesto yoduro de tetraetilfosfonio y plomo con estequiometría 1:1; la intersección entre las dos líneas rojas ocurre a 2.3eV.	84

4.16 Espectros de Reflectancia difusa para el sistema Yoduro de tetrabutilfosfonio y Bismuto 2:1	86
4.17 Factor de Kubelka-Munk vs. Energía en electronvoltios transformada del espectro de reflectancia difusa de una muestra de yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto con estequiometría 2:1	86
4.18 Gráfica Tauc para cálculo del band gap del compuesto yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto con estequiometría 2:1.	87
4.19 Espectros de Reflectancia difusa a diferentes temperaturas de cristalización para los sistemas Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n=2 (Et ₈ P ₂ MABi _{1.66} I _{4.66}), n3 (Et ₈ P ₂ (MA) ₂ Bi _{2.33} I _{6.33}), n4 (Et ₈ P ₂ (MA) ₃ Bi ₃ I ₉), n5 (Et ₈ P ₂ (MA) ₄ Bi _{3.66} I _{9.66}).....	89
4.20 Espectros de Reflectancia difusa procesado con herramienta “smoothing” para el sistema Yoduro de metilamonio, tetraetilfosfonio y Bismuto n=3 representativo de los demás sistemas.....	89
4.21 Factor de Kubelka-Munk vs. Energía en electronvoltios transformada del espectro de reflectancia difusa procesado con herramienta “smoothing” para el sistema Yoduro de metilamonio, tetraetilfosfonio y Bismuto n=3 representativo de los demás sistemas.	90
4.22 Gráfica Tauc para cálculo del band gap del compuesto Yoduro de metilamonio, tetraetilfosfonio y Bismuto n=3 representativo de los demás sistemas.....	90
4.23 Espectro FT-IR del Precursor Yoduro de tetraetilfosfonio.....	92
4.24 Espectro de Fotoluminiscencia de n=1 cristalizado a 200°C.	94
4.25 Espectro de Fotoluminiscencia de n=2 cristalizado a 120°C.	94
4.26 Espectro de Fotoluminiscencia de n=3 cristalizado a 120°C.	95
4.27 Espectro de Fotoluminiscencia de n=4 cristalizado a 200°C.	95
4.28 Espectro de Fotoluminiscencia de n=5 cristalizado a 200°C.	96
4.29a Yoduro de metilamonio y bismuto 1:1, DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores.	98
4.29b Yoduro de metilamonio y bismuto 1:1, DRX de muestra cristalizada a 120°C durante 60 min.	99
4.30a Yoduro de metilamonio y bismuto 2:1, DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores.	101

4.30b Yoduro de metilamonio y bismuto 2:1, DRX de muestra cristalizada a 120 °C durante 60 min	102
4.31a Yoduro de metilamonio y bismuto 3:2, DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores.	104
4.31b Yoduro de metilamonio y bismuto 3:2, DRX de muestra cristalizada a 200 °C durante 60 min	105
4.32a Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 1:1, DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores.	109
4.32b Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 1:1, DRX de muestra cristalizada a 100°C durante 60 min.	110
4.33a Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 2:1, DRX de diferentes tiempos de cristalización y sus precursores.	113
4.33b Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 2:1, DRX de diferentes temperaturas de cristalización y sus precursores	114
4.33c Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 2:1, DRX de muestra cristalizada a 80°C durante 60 min.	115
4.34a Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto 3:2, DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores.	117
4.34b Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto 3:2, DRX de muestra cristalizada a 180°C durante 60 min.	118
4.35a Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto n=1 (Et ₈ P ₂ BiI ₃), DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores.	121
4.35b Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto n=1 (Et ₈ P ₂ BiI ₃), DRX de muestra cristalizada a 200°C durante 60 min.	122
4.36a Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto n=2 (Et ₈ P ₂ MABi _{1.66} I _{4.66}), DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores.....	124
4.36b Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto n=2 (Et ₈ P ₂ MABi _{1.66} I _{4.66}), DRX de muestra cristalizada a 120°C durante 60 min.	125
4.37a Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto n=3 (Et ₈ P ₂ (MA) ₂ Bi _{2.33} I _{6.33}), DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores.....	128
4.37b Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto n=3 (Et ₈ P ₂ (MA) ₂ Bi _{2.33} I _{6.33}), DRX de muestra cristalizada a 120°C durante 60 min.	129
4.38a Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto n=4 (Et ₈ P ₂ (MA) ₃ Bi ₃ I ₈), DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores.....	132

4.38b Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto n=4 ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_3\text{Bi}_3\text{I}_8$), DRX de muestra cristalizada a 100°C durante 60 min.	133
4.39a Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto n=5 ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_4\text{Bi}_{3.66}\text{I}_{9.66}$), DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores.....	136
4.39b Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto n=5 ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_4\text{Bi}_{3.66}\text{I}_{9.66}$), DRX de muestra cristalizada a temperatura ambiente.....	137
4.40 Espectros de DRX cristalizados a temperatura ambiente de los sistemas n=1 a n=5;.....	140
4.41 Espectros de DRX cristalizados a una temperatura de 80°C de los sistemas n=1 a n=5.....	140
4.42 Espectros de DRX cristalizados a una temperatura de 140°C durante 60 minutos de los sistemas n=1 a n=5.....	141
4.43 Espectros de DRX cristalizados a una temperatura de 200°C durante 60 minutos de los sistemas n=1 a n=5.	141
4.44 Estabilidad a la humedad durante 69 días del compuesto n=1 cristalizado a 200°C.....	144
4.45 Estabilidad a la humedad durante 70 días del compuesto n=2 cristalizado a 140°C.....	145
4.46 Estabilidad a la humedad durante 70 días del compuesto n=3 cristalizado a 140°C.....	145
4.47 Estabilidad a la humedad durante 70 días del compuesto n=4 cristalizado a 200°C.....	146
4.48 Estabilidad a la humedad durante 70 días del compuesto n=5 cristalizado a Temperatura ambiente.....	146
4.49 Estabilidad a la humedad durante 70 días del compuesto n=5 cristalizado a 200°C.....	147
4.50 Curva I-V para cálculo de la eficiencia calculada para una celda solar yoduro de metilamonio y bismuto con estequiometria 3:2	150
4.51 Curva I-V para cálculo de la eficiencia calculada para una celda solar yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto con estequiometria 2:1.	152
4.52 Curva I-V para cálculo de la eficiencia calculada para una celda solar yoduro de tetrabutilfosfonio metilamonio y bismuto con estequiometria n=5.	153

Índice de tablas

Tabla 1.1 Algunas perovskitas libres de plomo con las que se han trabajado.	10
Tabla 3.1 Términos y símbolos importantes utilizados en las medidas de absorción.	30
Tabla 3.2 Rampa de temperatura para sinterización de TiO_2	64
Tabla 4.1 Eficiencia calculada para una celda solar yoduro de metilamonio y bismuto con estequiometría 3:2.	149
Tabla 4.2a Eficiencia calculada para una celda solar yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto con estequiometría 2:1.	151
Tabla 4.2b Eficiencia calculada para una celda solar yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto con estequiometría 2:1	151
Tabla 4.3 Eficiencia calculada para una celda solar yoduro de tetrabutilfosfonio, metilamonio y bismuto con estequiometría $n=5$	153

RESUMEN

Jesús Ernesto López López

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA BIDIMENSIONALES
BASADAS EN YODUROS DE FOSFONIO Y BISMUTO

Número de páginas: 161

**Candidato para obtener el grado de
Maestro en Ciencias con
Orientación en Química de los Materiales**

Área de estudio: Materiales Funcionales

La invención de materiales semiconductores con estructuras tipo perovskita de arreglo en 2 o 3 dimensiones, que permitan la prosperidad de celdas solares, requieren perfeccionar y estabilizar su estructura, de tal forma que se alcancen mejores estabilidad a la humedad del ambiente y conserven su eficiencia de conversión energética.

En este trabajo se sintetizaron distintos sistemas orgánico-inorgánicos con estructura cristalina tipo perovskita con catión alquilfosfonio en lugar de metilamonio (este último es la más estudiada y actualmente tiene el récord de eficiencia en conversión energética), y se estudió, con muestras fabricadas por la técnica de spin coating, cómo se comportan dichos sistemas cristalinos en presencia de humedad descubriendo que al aumentar la cantidad de metilamonio en el “Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto” ($\text{Et}_4\text{P}_2\text{Bi}_x\text{I}_y$), dicho sistema se vuelve cada vez más higroscópico y difícil de cristalizar, pero una vez cristalizado, se comprobó que a pesar de la cantidad de metilamonio en el sistema este cristaliza en compuestos con propiedades semejantes o al menos eso arrojan los espectros de DRX, espectrofotometría ultravioleta visible y fotoluminiscencia. Se comprobó también que la hidrofobicidad del fosfonio ayuda fuertemente a la estabilidad de los compuestos formados con tal catión, así como de confirmar que en efecto dichos compuestos son materiales semiconductores.

FIRMA DEL ASESOR: _____

Dr. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes

INTRODUCCION

Las tendencias energéticas mundiales han ido cambiando con el paso del tiempo, de la mano con las tecnologías emergentes de los avances científicos. En la antigüedad se utilizaban combustibles, a base de carbón, que posteriormente fueron sustituidos por combustibles fósiles, para generar energía lumínica y calorífica tanto para la industria como para uso doméstico. Pese a que ya se tenían reportes de avances importantes como el descubrimiento del efecto fotoeléctrico, no fue sino más de un siglo después que Brian O'Regan y Michael Grätzel, construyeron dispositivos con *PCE* (power conversion efficiency) óptimo en dispositivos de tipo *DSC* (dye-sensitized solar cells) de arquitectura: FTO, TiO_2 , colorante (porfiriana), electrolito, Platino y FTO con arquitectura semejante al de las celdas solares de perovskita (*PSC's*), que en lugar de un colorante tiene perovskita como capa absorbente de fotones ver Figura 1.1. [1]

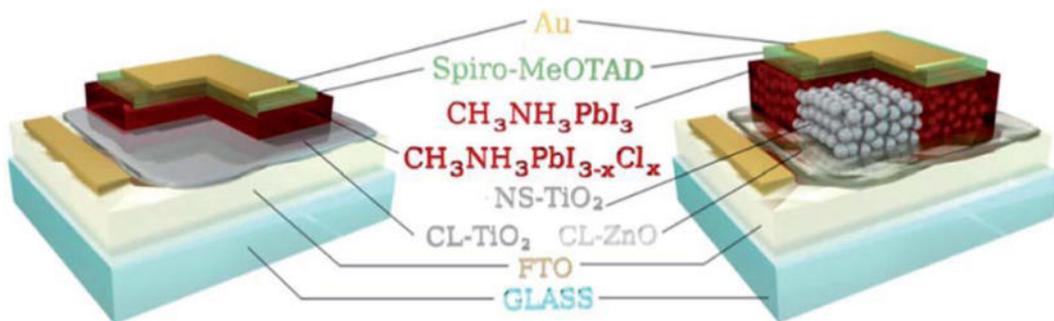


Figura 1.1: Arquitectura típica de Celdas Solares basadas en Perovskita

En los inicios de la década de los 90's, Mitzi y sus colaboradores investigaron las propiedades de estructuras tipo perovskita de haluros híbridos orgánico-inorgánicos, con fórmula ABX_3 donde los sitios "A" de la estructura son ocupados

por cationes orgánicas, los sitios “B” por cationes de grupo IV (Sn, Pb) y los sitios “X” por aniones del grupo VII (Cl, Br, I) como se muestra en la Figura 1.2.

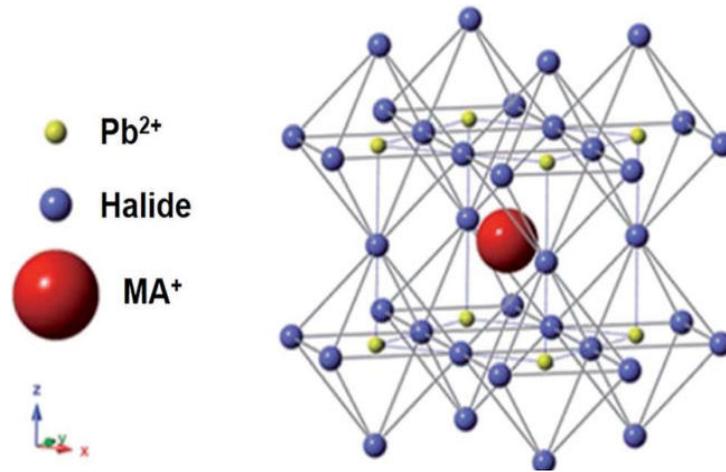


Figura 1.2 Estructura de Perovskita de haluro de plomo y metilamina^[2]

En los últimos años el estudio en una nueva generación de estas tecnologías se ha ido enfocando en las estructuras de tipo *perovskita* (materiales que siguen la fórmula general ABX_3 y adoptan una estructura cristalina semejante al Titanato de Calcio) tridimensionales que han alcanzado rendimientos de hasta el 19% de PCE en muy pocos años comparado con las de silicio. El uso exitoso de una capa aislante Al_2O_3 indicó que las perovskitas tienen un potencial más amplio que el que se utiliza como sensibilizadores, ya que son capaces de transportar tanto electrones como agujeros entre terminales de la celda.^[2]

La tendencia a formar estructuras tipo perovskita se determina usando el factor de tolerancia de Goldschmidt (Ecuación 1.1), el cual contempla los radios iónicos por lo que la estructura ABX_3 está limitada al tamaño proporcional de los radios donde el resultado del cálculo del factor debe ser >0.71 y <1 , para que el acomodo sea posible.^[2]

$$t = \frac{r_A + r_0}{\sqrt{2}(r_B + r_0)}$$

Ecuación 1.1 Determinación del factor de tolerancia de Goldschmidt. r_A es el radio del catión-A; r_B es el radio de la catión-B; r_0 es el radio del anión (generalmente oxígeno).

Los materiales de perovskita híbridos se forman con cristalinidad, incluso cuando se procesan a bajas temperaturas, y la formación de la fase de perovskita final se beneficia de las velocidades de reacción relativamente altas entre las especies orgánicas e inorgánicas. [3]

De las perovskitas anteriormente mencionadas, las más eficientes en cuanto a sus propiedades de absorción fotovoltaicas (PV) son variaciones en el compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X= Cl, Br, I). El problema con estos materiales es que presentan una degradación por la humedad del ambiente que es la razón por lo que esta tecnología a pesar de sus interesantes propiedades aún no es explotada industrialmente como las celdas solares a base de silicio. [4]

Dado que estos materiales aparentan ser muy prometedores, en esta tesis se investigaron compuestos que son semejantes a los anteriormente mencionados con la consigna de obtener más alta relación de Eficiencia de Conversión Energética (PCE, por sus siglas en inglés) y de resistencia a condiciones ambientales, lo primero usando variaciones de CH_3NH_3 (MA^+) para asegurar PCE y lo segundo utilizando los compuestos sintetizados.

Los compuestos con los que se trabajó en esta tesis son igualmente perovskitas de haluro híbrido orgánico-inorgánico, pero en lugar de haluro de plomo, son sistemas de yoduro de bismuto y los cationes orgánicos son fosfonios de etil- y butil- ligados para lograr el arreglo de perovskita, con el objetivo de lograr obtener compuestos hidrófobos que por lo tanto no sean sensibles a la humedad del ambiente.

Se ha sugerido que las propiedades optoelectrónicas de las películas (films) de perovskita están estrechamente relacionadas con las condiciones de procesamiento, tales como las condiciones atmosféricas durante el crecimiento de la película, lo que conduce a una diferencia sustancial en la calidad de la película y el desempeño del dispositivo como se muestra en la Figura 1.3. [2]

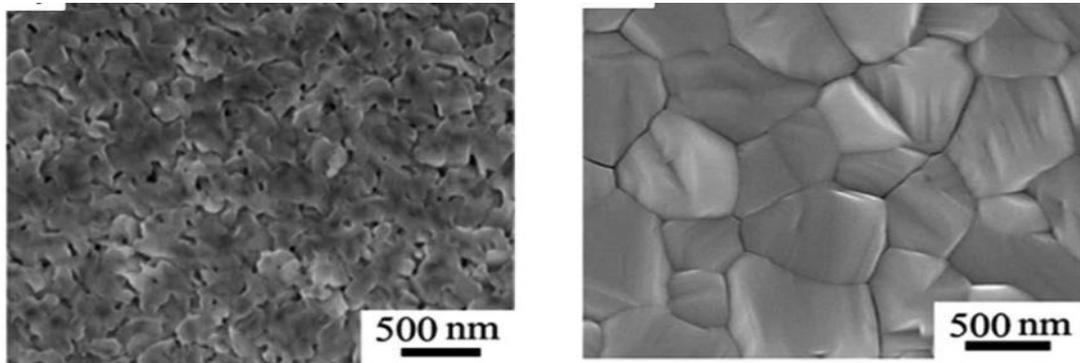


Figura 1.3 Ejemplos de deposiciones a diferentes condiciones de películas de Perovskita

La ingeniería en química de solventes ha demostrado un rápido progreso en un corto periodo de tiempo para producir películas de perovskita de alta calidad, lo que ha conducido a celdas solares de perovskita eficientes y de alto rendimiento (15-20%) que ya ha atraído interés industrial. Y con la mejora de la solución química se espera que conduzca a celdas solares de perovskita (PSC's) con eficiencias superiores al 20%. [5]

Capítulo 1

ANTECEDENTES

La elaboración de esta clase de dispositivos así como el alto rendimiento en cuanto a la conversión de fotones en electrones que presentan, no se hubiera logrado en tan poco tiempo sino fuera por el avance en las tecnologías informáticas y bases de datos, que acercan la información más efectiva y rápidamente, pues si bien todos los fundamentos físicos y químicos ya se conocían con anterioridad, al igual que las propiedades fisicoquímicas de la mayoría de los compuestos químicos utilizados y estudiados por diferentes grupos de investigación a lo largo del mundo, se necesitó partir de nuevas teorías y fundamentos para que poco a poco se vayan aplicando materiales con las propiedades adecuadas para ajustar las variables físicas que afectan dicho rendimiento, por tal razón en este capítulo se tratarán algunos de los antecedentes que fundamentan el uso de los materiales propuestos así como también las propiedades físicas.

1.1 Propiedades

A finales de la década de los 90's del siglo XX, M.F. Mostafa, y A.S. Atallah, demostraron las propiedades dieléctricas y conductoras de una capa de perovskita de $[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{MnCl}_4$, para ello primero caracterizaron el compuesto por medio de análisis químico, infrarrojo, espectroscopia de luz visible, y también midieron su susceptibilidad magnética, calcularon su permitividad y conductividad; concluyendo que es posible proponer que existen conexiones fuertes entre la respuesta de frecuencia y la dependencia de la temperatura de la conductividad según se analiza utilizando el enfoque de Arrhenius y hay variaciones agudas de las energías de activación que se asocian

con las transformaciones de fase estructural y los cambios en el mecanismo de conducción.^[6]

Posteriormente David B. Mitzi y colaboradores trabajaron con películas ultrafinas de perovskitas híbridas semiconductoras y propusieron que el componente catiónico orgánico de estos materiales se ha utilizado para adaptar las propiedades térmicas de estos sistemas y reducir la temperatura de fusión lo cual es de suma importancia para fijar la estructura perovskita en los dispositivos, procurando no descomponer la parte orgánica de los compuestos, así como generar alguna transición de fase. Se menciona que es posible la optimización de la estructura del grano de la película por medio de un enfriamiento controlado, lo cual proporcionaría una variable para mejorar el rendimiento de los dispositivos al igual que la estequiometría la ingeniería de disolventes, los aditivos y el control ambiental.^[7]

Ahmed A. A. Youssef, casi a la par con el equipo Mitzi, trabajó con una perovskita diferente ($[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{HgI}_4$) para calcular su permitividad y conductividad^[8], lo cual da a suponer que en general las variaciones de los cationes orgánicos tales como MA (metilamina), EA (Etilamina), PEA (Feniletilamina), FA (Amidina, formamidinium), GuI (Yoduro de Guanidinio), etc., presentan propiedades semejantes, y por ende los compuestos sintetizados a pesar de que también se cambió el mercurio por bismuto.^[9,10]

Ian C. Smith y colaboradores, trabajaron con variaciones de perovskitas a base de yoduros de plomo, siendo los más eficientes aquellas que contenían MA^+ y estructura 3D pero con la desventaja de que son sensibles a la degradación por humedad y condiciones ambientales, siendo las estructuras 2D (del mismo compuesto) más estables, y proponen que las estructuras tridimensionales son las más prometedoras en cuanto a rendimiento pero que una combinación de estructuras 2D y 3D es óptima para la optimización de los materiales.^[11]

En un principio se lograron grandes avances en el desarrollo de celdas solares híbridas basadas en el uso de nanocristales de perovskitas de haluro híbrido orgánico-inorgánico como absorbentes de luz. Con ese enfoque, la Eficiencia de Conversión de Energía (PCE), se incrementó de valores de alrededor de 6-8% a más del 19%, el cual es muy cercano al de la tecnología comercial líder que es del 25%. Cabe resaltar que estos avances fueron en dispositivos completamente en estado sólido y en solo 4 años. El progreso alcanzado por estas nuevas tecnologías fotovoltaicas ha sido tal que celdas solares de estado sólido libres de silicio cada vez son más factibles industrial y comercialmente.^[12]

1.2 Síntesis

El yoduro de fosfonio el cual fue caracterizado por Roscoe G. Dickinson en 1922, es precursor de la síntesis del catión orgánico que conforman las estructuras tipo perovskita utilizadas en el presente trabajo, por ello, la posibilidad de sustitución de los hidrógenos por grupos alquilo de este compuesto, es la base de los reactivos más utilizados en ésta tesis (Yoduro de tetra Etil- y Butil- fosfonio) en cuanto a las síntesis de las perovskitas híbridas de haluro de alquil-fosfonio caracterizadas se refiere.^[13]

Mark R. Pressprich y colaboradores, caracterizaron en 1988 lo que parece ser una perovskita organometálica semejante a los complejos que se trabajan, pero con estructura $[P(CH_3)_4]_2CuCl_4$, que posteriormente en 1994 se estudió para determinar su transición de fase y proponer compuestos semejantes utilizados en posteriores trabajos puesto que años después trabajó con los complejos: $[(CH_3)_4P]_2CoCl_4$, $[(CH_3)_4Sb]_2CuCl_4$ y $[(CH_3)_4Sb]_2ZnBr_4$ obteniendo resultados de cristalización esperados a lo propuesto y mostrando cuan factibles de sintetizar son éste tipo de complejos híbridos.^[14-16]

Mohga F. Mostafa y su equipo trabajaron con miembros de la familia A_2BX_4 , primero comprobando su preparación y caracterización así como la determinación de la estructura cristalina, el compuesto con el que trabajaron fue $[(CH_3)(C_6H_5)_3P]_2[ZnBr_4]$ y un año después trabajando igualmente con otro compuesto de ésta familia, el mismo equipo de trabajo estudió un nuevo material con estructura $[(CH_3)(C_6H_5)_3P]_2CoBr_4$, para determinar su estructura cristalina así como presentar estudios de permitividad y de conductividad ac.^[17,18] Estos compuestos presentan semejanzas estructurales a los haluros híbridos orgánico-inorgánico con los que aquí se trabajan.

V.V. Sharutin y sus colaboradores son los que más puntualmente han trabajado con complejos de Bismuto, demostrando cuan factibles respecto a su síntesis y estables son, por ejemplo, cómo su relación estequiométrica a la hora de prepararlos influye inclusive en la formación de complejos con los solventes usados en algunos casos; así como determinando algunas de sus características comunes.^[19,20]

El aumento de las perovskitas de haluro de plomo ha llevado a algunos a considerar si los compuestos de bismuto pueden alcanzar un nivel similar de éxito.^[21]

Los híbridos orgánico-inorgánicos proporcionan una oportunidad de combinar los atributos útiles de materiales orgánicos e inorgánicos dentro de un solo compuesto a escala molecular. Los híbridos basados en yoduro de bismuto son interesantes debido al carácter potencialmente semiconductor de la estructura inorgánica, así como a la rica diversidad estructural mostrada por estos sistemas. Los retículos de haluro de bismuto consisten generalmente en bismuto coordinado octaédricamente. Los octaedros BiI_3 pueden unirse para formar redes

inorgánicas discretas (es decir, mononucleares) o extendidas (es decir, polinucleares) de octaedros de esquina, borde o caras que conducen a una extensa familia de aniones halogenados de bismuto (BiX_4^- , BiX_5^{2-} , BiX_6^{3-} , $\text{Bi}_2\text{X}_9^{3-}$, $\text{Bi}_2\text{X}_{11}^{5-}$, $\text{Bi}_3\text{X}_{12}^{3-}$, $\text{Bi}_4\text{X}_{18}^{6-}$, $\text{Bi}_5\text{X}_{18}^{3-}$, $\text{Bi}_6\text{X}_{22}^{4-}$, y $\text{Bi}_8\text{X}_{30}^{6-}$). [22]

Los yoduros de bismuto ternario ($\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, donde A es un catión monovalente) se han sugerido recientemente como alternativas menos tóxicas a las perovskitas de haluro de plomo para aplicaciones fotovoltaicas. Xing Huang y su equipo demuestran que el band gap en los compuestos $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ aumenta (o disminuye) mediante el estiramiento (o compresión) de los octaedros de Bi_2I_9 , por lo que dichos compuestos con catión bismuto son de interés en el presente trabajo. [23]

Recientemente se han publicado trabajos con compuestos con estructura tipo perovskita semejantes a los que se investiga en este trabajo y con propiedades fotovoltaicas interesantes por lo que se anexó la siguiente Tabla 1.1 con los compuestos utilizados que demuestran que la estructura tipo perovskita así como la incorporación de un catión bismuto complementado con un compuesto con nubes de electrones libres (en el caso de esta tesis fosfonio) en dicha estructura podría brindarnos un compuesto alternativo con propiedades semejantes a los ya estudiados por otros autores, la siguiente Tabla contiene los compuestos, el band gap reportado, su PCE, el año en que se realizó el trabajo, y un autor del trabajo [24].

Tabla 1.1 Algunas perovskitas con bismuto con las que se han trabajado

Compuesto	Band Gap/eV	PCE%	Año	Autor
CH ₃ NH ₃ SnI ₃	1.23	6.4	2014	Noel, N.K. ²⁵
CH ₃ NH ₃ GeI ₃	2.0	0.20	2015	Krishnamoorthy, T. ²⁶
Rb ₃ Sb ₂ I ₉	2.1	0.66	2015	Yang, M. ²⁷
Cs ₃ Bi ₂ I ₉	2.2	1.09	2015	Park, B. ²⁸
(CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₃) ₂ CuBr ₄	1.76	0.63	2016	Hoefler, S.F. ²⁹
MA ₃ Bi ₂ I ₉	2.4	-	2016	Pazoki, M. ³⁰
HDABiI ₅ (Yoduro de bismuto y 1,6-hexanediammonium)	2.1	0.02	2016	Fabian, D.M. ³¹
FAPb _{0.95} Bi _{0.05} I ₃	1.53	17.78	2017	Hu, Y. ⁶⁵
CsPb _{0.96} Bi _{0.04} I ₃	1.56	13.21	2017	Hu, Y. ⁶⁶
MA ₃ Bi ₂ I ₉ /MAPbI ₃	-	18.97	2018	Hu, Y. ⁶⁷
FA _{0.83} MA _{0.17} Pb(I _{0.83} Br _{0.17}) ₃	-	19.4	2018	Chen, C. ⁶⁸
CH ₃ NH ₃ BiI ₂ Te	0.84	-	2019	Benabdallah, I. ⁶⁹
CH ₃ NH ₃ BiI ₂ S	1.30	-	2019	Boujnah, M. ⁶⁹
AgBi ₂ I ₇	1.93	0.83	2019	Shao, Z. ⁷⁰
(FA) ₃ Bi ₂ I ₉	2.19	0.022	2019	Chunfeng, L. ⁷¹

1.3 Aportación Científica

Los resultados de este trabajo fueron utilizados para la incorporación de los complejos híbridos orgánico-inorgánicos de yoduros de tetraalquilfosfonio y bismuto a la fabricación de celdas solares tipo perovskita con el objetivo de determinar su rendimiento y publicarlo, así como también registrar la metodología y los parámetros utilizados para la obtención de los complejos y reportar sus características fisicoquímicas.

1.4 Hipótesis

Se puede lograr la síntesis y caracterización de perovskitas de yoduro de bismuto tetraalquilfosfonio y de ser así incorporar tales compuestos en una capa

ultrafina en la fabricación de celdas solares y obtener rendimientos aceptables tanto de PCE como de resistencia a la degradación por humedad del ambiente.

1.5 Objetivos y metas

1.5.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar los compuestos de yoduros de tetraalquilfosfonio y bismuto y evaluación de sus propiedades fotovoltaicas en celdas solares de tipo perovskita.

1.5.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar por medio de Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX), Espectrofotometría UV-VIS, Espectroscopia RAMAN, Análisis de Fotoluminiscencia (PL), los compuestos de yoduro de tetraetilfosfonio.
2. Sintetizar y caracterizar por medio de Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX), Espectrofotometría UV-VIS, Espectroscopia RAMAN, Análisis de Fotoluminiscencia (PL), los compuestos yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto
3. Determinar las mejores condiciones del depósito de capas de yoduros de tetraalquilfosfonio y bismuto sobre sustratos de vidrio/TiO₂ por medio de Microscopía electrónica de barrido (SEM), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía (UV-VIS) y Fotoluminiscencia (PL)
4. Preparar y caracterizar el sistema $(R_4P)_2 (MA)_{n-1} Bi_{(2n+1)/3} I_{(4+5n)/3}$ con Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX), Espectrofotometría UV-VIS, Espectroscopía RAMAN y análisis de Fotoluminiscencia (PL).
5. Construir celdas solares tipo perovskita con arquitectura Vidrio/FTO/TiO₂/(R₄P)₂ (MA)_{n-1}Bi_{(2n+1)/3}I_{(4+5n)/3}/SpiroMeTAD/Au donde R es -

etil o -butil y evaluar sus propiedades fotovoltaicas: Voltaje de circuito abierto (V_{oc}), Corriente de corto circuito (I_{sc}), Factor de llenado (F.F.), Eficiencia de conversión energética (PCE) y rendimiento cuántico (IPCE)

6. Evaluar el tiempo de vida de las películas de perovskita construidas con $(R_4P)_2 (MA)_{n-1} Bi_{(2n+1)/3} I_{(4+5n)/3}$ en condiciones de humedad controladas.

1.5.3 Metas

Obtención del grado de Maestro en Ciencias con orientación en Química de los Materiales y publicar los resultados en algún congreso internacional o revista científica.

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

Con el objetivo de puntualizar la información referente a los fundamentos físicos y químicos, este capítulo contendrá un breve repaso sobre conceptos utilizados para el desarrollo de este proyecto.

2.1 Materiales

2.1.1 Perovskitas

La perovskita se cristaliza en el sistema cristalino ortorrómbico (pseudocúbico). Fue descubierta en los Montes Urales de Rusia por Gustav Rose en 1839 y nombrada en honor al mineralogista ruso, L. A. Perovski; originalmente la estructura descrita correspondía a un trióxido de titanio y de calcio ($CaTiO_3$), pero ahora, es también el nombre de un grupo más general de cristales que toman la misma estructura ya que muchos cationes diferentes pueden integrarse en esta estructura, lo que permite el desarrollo de diversos materiales de ingeniería. ^[32]

2.1.2 TiO_2

El óxido de titanio (IV) o dióxido de titanio es un compuesto cuya fórmula es TiO_2 . Se presenta en la naturaleza en varias formas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal) y brookita (estructura ortorrómbica). Es una de las sustancias con un índice de refracción más alto (2.4, como el diamante), incluso pulverizado o mezclado con otras cosas. Y por la misma razón, es muy opaco, refleja prácticamente toda la luz, incluso ultravioleta, y la que no refleja la absorbe. Es utilizado en procesos de oxidación fotocatalítica. Es un

semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. El óxido de titanio (IV) es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido hidrofúrico. Y tiene la propiedad de formar películas delgadas transparentes que conservan las propiedades anteriormente mencionadas. [33]

2.1.3 Spiro-OMeTAD

Las celdas solares sensibilizadas con colorantes (*DSSC*) emplearon como capa transportadora de huecos, el compuesto orgánico “2,2’-7,7’-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenilamina) 9,9’-spirobifluoreno”, mejor conocido como spiro-OMeTAD, reportando eficiencias arriba del 4%, lo cual resultó de gran interés a pesar de ser menor comparado con dispositivos análogos empleando electrolitos redox basados en yodo/yoduro. Lo que limita el rendimiento de los dispositivos *DSSC* con spiro-OMeTAD es su dinámica de recombinación de carga interfacial rápida con respecto a los dispositivos con electrolitos líquidos. La dinámica de recombinación de carga para el dispositivo con spiro-OMeTAD es dos órdenes de magnitud más rápida que las observadas para los dispositivos con electrolito líquido, estas dinámicas de recombinación más rápidas limitan la longitud de difusión de las cargas fotogeneradas dentro del dispositivo y, por lo tanto, limitan el espesor máximo del dispositivo (y por lo tanto la absorción de la luz) en relación con la recolección eficiente de carga, por lo que en una configuración donde la celda solar es completamente de estado sólido, resulta de gran interés el uso de este material como capa fina transportadora de huecos (HTM por sus siglas en inglés) en la fabricación de los dispositivos tanto de perovskita de $MAPbI_3$ que ya se demostró dan rendimientos altos de conversión fotoeléctrica, como de $(Et_4P)_2(MA)_{n-1}Bi_{(2n+1)/3}I_{(4+5n)/3}$, para estudiar, comparar y reportar en esta tesis sus propiedades físicas y químicas. [34]

2.1.4 Bismuto

El bismuto es un elemento químico de la tabla periódica cuyo símbolo es Bi, su número atómico es 83 y se encuentra en el grupo 15 del sistema periódico. En compuestos, tiene valencias de +3 (bismuto (III)) o +5 (bismuto (V)), siendo más estables los compuestos de bismuto trivalente, lo que resulta de interés para limitar la cantidad de compuestos químicos formados a la hora de formar cristales híbridos orgánico-inorgánicos. Algunas de sus aleaciones tienen puntos de fusión inusualmente bajos. Es un mal conductor del calor y de electricidad, y puede incrementarse su resistencia eléctrica influenciado por un campo magnético. Entre los elementos no radiactivos, el bismuto tiene el número y la masa atómicos (*208.98uma*) más altos. Tiene un radio atómico de Bohr calculado de *143 pm* muy parecido al del plomo que es de *154 pm*, por lo que de acuerdo con la ecuación para determinar el factor de tolerancia de Goldschmidt técnicamente puede sustituirse por el plomo, en la creación de nuevas perovskitas utilizando como catión orgánico el yoduro de metilamonio (IMA) y posteriormente incorporar dicho compuesto como una película ultrafina de perovskita en la arquitectura propuesta en esta tesis.^[35]

2.2 Conceptos

2.2.1 Celdas solares de perovskita (PSC's)

Son un tipo de celda solar que incluye una capa delgada de un compuesto con estructura tipo perovskita activa en la recolección y posterior transformación de la luz en electrones que pasan a formar parte de una corriente eléctrica.

Las eficiencias de conversión de las células solares de los dispositivos que utilizan estos materiales han aumentado del 3,8% en 2009 al 22,7% a finales de

2017, lo que hace que esta tecnología de aprovechamiento solar sea la que más rápido ha avanzado hasta la fecha. [46-47]

2.2.2 Corriente eléctrica (I o A)

Se entiende por corriente eléctrica a un flujo de carga eléctrica. En algunos circuitos esta carga es transportada moviendo electrones a través de un cable conductor eléctrico, pero también pueden ser transportados por iones de un electrolito, o bien por iones y electrones en conjunto, como por ejemplo en plasma.

La unidad en el sistema internacional de unidades para medir una corriente eléctrica es el amperio, que se entiende como la cantidad de carga eléctrica a través de un conductor a razón de un culombio por segundo ($A=C/s$) y se mide utilizando un dispositivo llamado galvanómetro o amperímetro.

En las corrientes eléctricas el flujo constante de electrones puede ocasionar colisiones con otros electrones y aniquilarse en forma de fotón o en la mayoría de los casos fonones que dispersan la energía en forma de calor lo cual aumenta la resistividad del material en relación con la intensidad de la corriente aplicada, a este efecto causado se le conoce como efecto Jule, el cual es el responsable de crear luz en las bombillas incandescentes. [36, 37, 41]

2.2.3 Potencia (P)

Cuando una corriente eléctrica fluye en algún circuito, puede transferir energía al hacer un trabajo mecánico o termodinámico. Los dispositivos electrónicos convierten la energía eléctrica de muchas maneras útiles, como calor, luz, movimiento, sonido o reacciones químicas. La electricidad se puede producir de

forma mecánica o químicamente, o también por la transformación de la luz en las celdas fotoeléctricas y se puede almacenar químicamente en baterías.

La potencia es el ritmo, con la cual la energía electromagnética es transferida a una superficie. Es decir, la cantidad de energía eléctrica entregada o absorbida por un material en un momento determinado. La unidad en el Sistema Internacional de Unidades es el *vatio* o *watt* (W).^[37]

2.2.4 Tensión de circuito abierto (V_{oc})

Se define como la diferencia de potencial eléctrico entre dos terminales de un dispositivo cuando este se desconecta del circuito y no hay cargas externas conectadas, por lo que deja de circular corriente eléctrica. El voltaje de circuito abierto puede considerarse como el voltaje que se debe aplicar a una celda solar o una batería para detener el flujo de corriente (ver Figura 2.1). Estos voltajes en baterías y celdas solares se reportan citando condiciones particulares durante su medición (estado de carga, intensidad de iluminación, temperatura, etc.).^[48]

2.2.5 Corriente de cortocircuito (I_{sc})

La corriente de cortocircuito es la corriente a través de la celda solar cuando el voltaje es cero (es decir, cuando la celda solar está en corto circuito). Suele escribirse como I_{sc} . En la siguiente Figura 2.1 se muestra una curva IV que señala la corriente de corto circuito obtenida a partir de una celda solar de tipo perovskita de yoduro de plomo y metilamonio con una relación 3:1 de MAI-PbI₂.

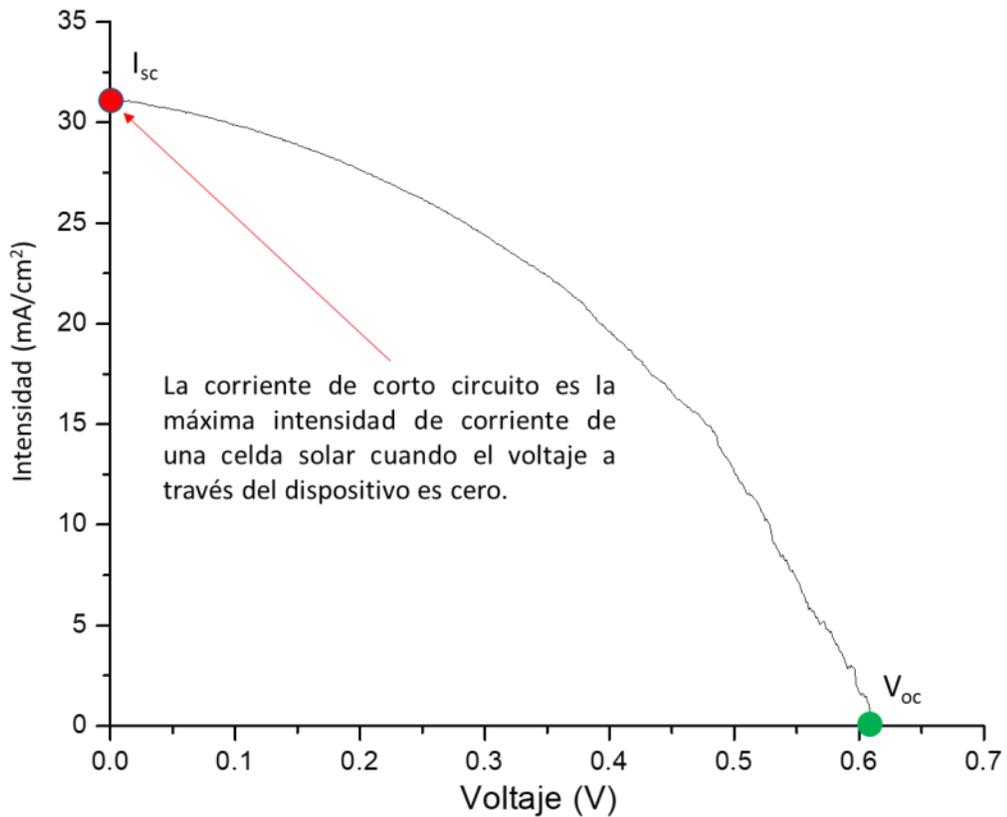


Figura 2.1 Curva IV de una celda solar tipo perovskita de 3:1 MAI:PbI₂.

La corriente de cortocircuito se debe a la generación y recolección de portadores de carga generados por la luz. Para una celda solar ideal en la mayoría de los mecanismos de pérdida resistiva moderada, la corriente de cortocircuito y la corriente generada por la luz son idénticas. Por lo tanto, la corriente de cortocircuito es la corriente más grande que puede extraerse de la celda solar.

El valor de la corriente de cortocircuito que se necesita para el cálculo de la eficiencia en el módulo solar (y que por ende afecta directamente el cálculo correcto de dicha eficiencia), dependen de una serie de factores descritos a continuación:

- La cantidad de fotones. El valor de I_{sc} de una celda solar depende directamente de la potencia de la fuente de luz que incide sobre la capa activa del dispositivo.
- El espectro de luz incidente sobre la capa activa. En la mayoría de las mediciones para el cálculo de este valor, se utiliza el espectro estandarizado *AM 1.5*.
- El área de la celda solar. Para el cálculo de la eficiencia es común calcular y utilizar la *densidad de corriente de cortocircuito* (J_{sc} en mA/cm^2) en lugar de la *corriente de corto circuito*.
- Las propiedades ópticas de la capa activa, como por ejemplo la absorción y reflexión.
- La dependencia de la pasivación de la superficie activa que afecta en la vida útil del electrón e influyen en la recolección de las cargas.^[49]

2.2.6 Corriente iluminada (I_L)

Es la corriente generada por la luz dentro de la celda solar y es el término correcto para usar en la ecuación que calcula la eficiencia de la celda solar. En condiciones de cortocircuito, la corriente medida es exactamente I_{sc} . Dado que I_{sc} es generalmente igual a I_L , los dos se utilizan indiferentemente y por simplicidad en la ecuación de la eficiencia de la celda solar está escrito como I_{sc} en lugar de I_L .

En el caso de una resistencia en serie muy alta ($> 10 \Omega cm^2$) I_{sc} es menor que I_L y escribir en la ecuación del cálculo de eficiencia de la celda solar como I_{sc} es incorrecto.^[49]

2.2.7 Factor de llenado (FF)

Este factor es una medida de la calidad de una celda solar. Este es la potencia disponible en el punto de *potencia máxima* (P_m) dividido por la tensión de circuito abierto (V_{oc}) y la corriente de cortocircuito (I_{sc}), de acuerdo a la ecuación 2.2:

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc} * I_{sc}} \quad (2.2)$$

Los factores de llenado típicos varían de 0.5 a 0.82. El factor de llenado también se representa como un porcentaje.^[50]

El factor de llenado se ve directamente afectado por los valores de la *resistencia en serie* de la celda, las *resistencias de derivación* y las *pérdidas de diodos*. El aumento de la resistencia de derivación y la disminución de la resistencia en serie, conducen a un factor de llenado más alto, lo que resulta en una mayor eficiencia de conversión y acerca la potencia de salida de la celda a su máximo teórico.^[51]

2.2.8 Eficiencia de conversión energética (PCE o η)

La eficiencia eléctrica de una celda solar es una propiedad física que representa cuánta energía eléctrica puede producir a partir de una irradiación solar determinada. La expresión (Ecuación 2.3) para la máxima eficiencia de una celda solar viene dada por la relación entre la potencia de salida y la potencia solar incidente (área bajo flujo de radiación). La eficiencia se mide en condiciones de laboratorio ideales (temperatura de 25°C, Espectro AM 1.5, y una potencia incidente de 1000W/m²) y representa la máxima eficacia alcanzable del material fotovoltaico. La eficiencia real está influenciada por la tensión de salida, la

corriente, la temperatura de unión, la intensidad de la luz y el espectro electromagnético que incide.^[50-51]

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (2.3)$$

2.2.9 Perovskitas 2D (Ruddlesden-Popper)

Las perovskitas 2D *Ruddlesden-Popper* han recibido una atención creciente debido a su estabilidad ambiental superior.

El primer informe de la fase Ruddlesden-Popper se remonta a 1950 cuando Ruddlesden y Popper descubrieron tres compuestos con estructura tipo K_2NiF_4 , que fueron Sr_2TiO_4 , Ca_2MnO_4 y $SrLaAlO_4$.

Se han logrado eficiencias de conversión de energía (PCE) respetable para celdas solares planas a base de perovskita en capas. La fórmula general de dicha perovskita 2D es $(RNH_3)_{2^{a-n-1}}M_nX_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, 4 \dots$), donde RNH_3 es un catión espaciador de alquilamonio alifático o aromático grande, por ejemplo, 2-feniletilamonio (PEA) y *n*-butilamonio (*n*-BA). A es un catión orgánico monovalente, típicamente $CH_3NH_3^+$ (MA^+) y $HC(NH_2)_2^+$ (FA^+), M es un catión de metal divalente, X es un anión de haluro, *n* representa el número de capas de $[MX_6]^{4-}$ octaédricas dentro de cada pozo cuántico.

En las perovskitas 3D, cada capa de $[MX_6]^{4-}$ octaédrico está conectada con seis vecinos en los átomos de halógeno, formando una red con pequeños cationes orgánicos localizados en el vacío de la red (ver Figura 2.4 a.).

Por el contrario, los cristales de perovskita 2D se pueden considerar como n capas de láminas octaédricas intercaladas de $[MX_6]^{4-}$ por dos capas de cationes orgánicos grandes y espaciadores (ver Figura 2.2 b.), dando lugar a estructuras naturales de pozos cuánticos múltiples, en las que las redes inorgánicas sirven como potenciales “Pozos”, mientras que las capas orgánicas funcionan como potenciales “barreras”.

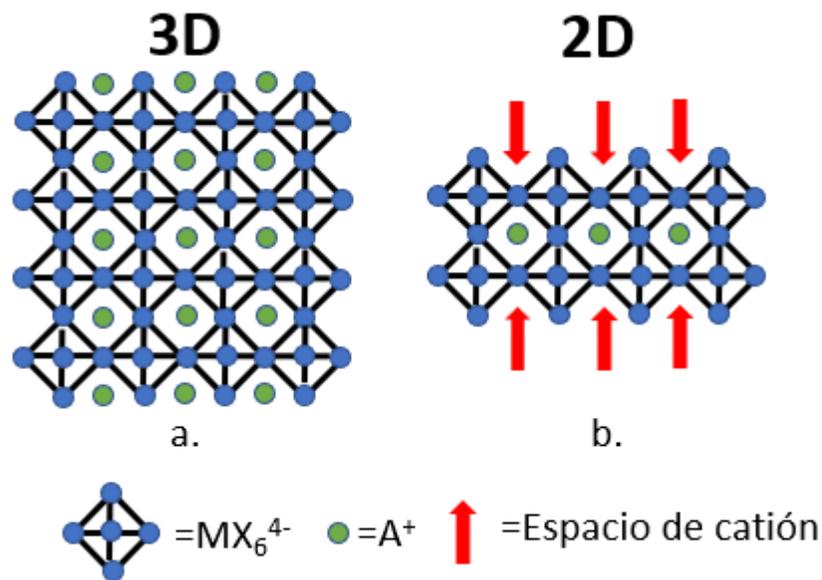


Figura 2.2 Esquematización de estructuras tipo perovskita 3D y 2D.

Los excitones generados están, por lo tanto, confinados dentro de las redes inorgánicas (Figura 2.3), y cuando se combinan con el bajo filtrado dieléctrico de los espaciadores orgánicos circundantes, se obtiene una energía de unión al excitón (E_b) mucho mayor que la de las perovskitas 3D.

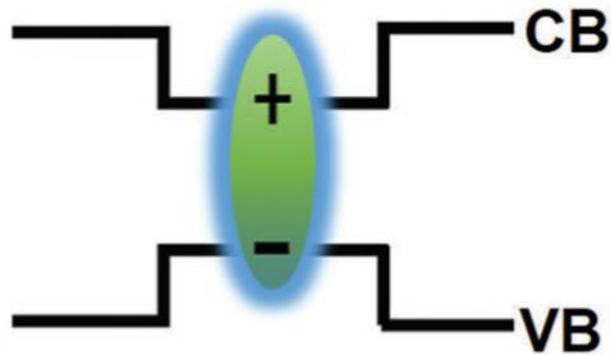


Figura 2.3 Banda de alineación característica en perovskitas 2D.

Tal efecto de confinamiento cuántico disminuye al aumentar el espesor del “pozo” (n), que puede ajustarse mediante un control prudente de la estequiometría de los precursores. Además, a diferencia de las perovskitas 3D hidrófilas con MA^+ , en $MAPbI_3$ la naturaleza hidrofóbica del espaciador orgánico y las interacciones de la fuerza de Van der Waals entre las capas adyacentes imparten perovskitas 2D con estabilidad a la humedad del ambiente superior.

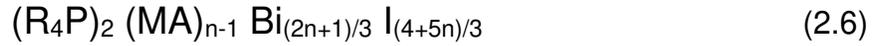
La estructura cristalina de las perovskitas 2D también produce algunas características desfavorables.

Los espaciadores orgánicos aislantes disminuyen la movilidad del portador, causan acumulación de carga y pérdidas de recombinación radiativa, y por lo tanto afectan significativamente el rendimiento final del dispositivo.

Por otro lado, a pesar de que los cationes MA^+ son libres de rotar en cada red de perovskitas 3D, están hasta cierto punto estáticos en las estructuras 2D debido a las fuerzas de van der Waals y posibles interacciones π - π de la red.

En comparación con el estudio de perovskitas 2D en celdas solares y a lo anteriormente dicho (que se pueden intercalar variedad de cationes semejantes

en la misma estructura), esta tesis utiliza un metal (M) trivalente (Bi^{3+}) como principal diferencia, otra diferencia sería que en lugar de cationes espaciadores a base de amonio se utilizan etilfosfonio (Et_4P) y butilfosfonio (Bu_4P), además se conserva el uso del catión monovalente (A) a base de amonio CH_3NH_3^+ (MA^+), y se utiliza yodo (I) como único halógeno (X) en la composición de las perovskitas 2D, por lo que la fórmula cambia a lo descrito en la ecuación 2.6:



Siendo R los cationes a base de fosfonio etilfosfonio (Et_4P^+) y butilfosfonio (Bu_4P^+), y n el número de capas de $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{4-}$ octaédricas dentro de cada pozo cuántico.^[56]

Capítulo 3

METODOLOGÍAS Y MATERIALES

En este capítulo se estudiarán los fundamentos de las técnicas instrumentales utilizadas y que servirían para una complementación para corroborar los resultados y se explicarán las metodologías y los criterios utilizados.

También se abordarán las especificaciones y condiciones de síntesis de los materiales utilizados para el desarrollo de esta tesis, asimismo se mostrarán algunos espectrogramas que demuestran la pureza y creación de nuevos compuestos los cuales se utilizan en este trabajo, cabe resaltar que la mayoría de los compuestos son nuevos y no están en ninguna base de datos por lo que se describen las condiciones de preparación y se presentan los diferentes difractogramas para identificar y reportar los nuevos compuestos y un difractograma característico para cada compuesto en el cual se visualizan las reflexiones características del nuevo compuesto así como las cantidades utilizadas para preparar los compuestos y las condiciones de deposición de las perovskitas en vidrios con dióxido de titanio.

3.1 Técnicas

3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX o XRD)

Cuando un haz de rayos X choca con la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa, como se muestra en la Figura 3.1. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la *difracción* del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son:

1. Que el espaciado entre las capas de los átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de radiación y
2. Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera regular.

En 1912, W.L Bragg trató la difracción de rayos X por cristales. En este caso, un haz estrecho de radiación choca con la superficie del cristal formando un ángulo θ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en los puntos O, P y R (Ver Figura 3.1). Donde se calcula un factor proporcional a la distancia interplanar por medio de la ecuación 3.1:

$$AP + PC = n\lambda \quad (3.1)$$

Donde n es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en los puntos O, C, D y el cristal parecerá reflejar la radiación X (λ). Pero, como se describe en la ecuación 3.2:

$$AP = PC = d \text{ sen } \theta \quad (3.2)$$

Donde d es la distancia interplanar (entre planos) del cristal. Así se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz, es decir, todos los haces difractados y en fase se combinan y multiplican su intensidad de salida, que forman un ángulo θ con la superficie del cristal, se describe con la ecuación 3.3:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (3.3)$$

Esta última ecuación se llama *ecuación de Bragg* y es de gran importancia. Hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición descrita en la ecuación 3.4:

$$\text{Sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (3.4)$$

Para todos los demás ángulos, tiene lugar interferencias destructivas por lo que ningún haz llega al detector.^[37]

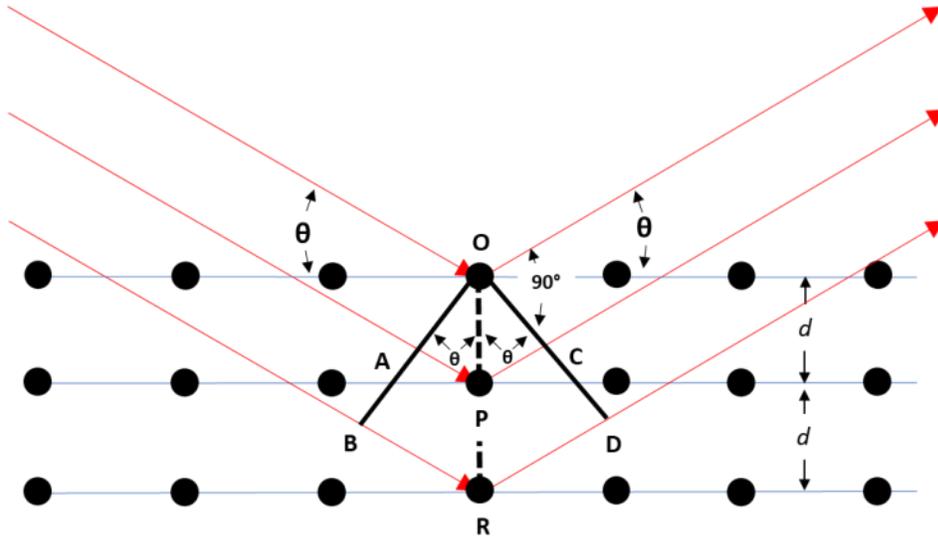


Figura 3.1 Difracción de rayos X producidos por un cristal.

3.1.2 Espectrometría de absorción molecular ultravioleta/visible

La espectroscopía de absorción molecular se basa en la medida de la transmitancia T o de la absorbancia A de un haz de luz de diferentes frecuencias o longitudes de onda a través de disoluciones que se encuentran en cubetas transparentes o en vidrios con capas ultrafinas que tienen un camino óptico. La concentración de un analito absorbente está relacionada linealmente con la cantidad del haz absorbido cuando pasa a través del material a analizar, a esto se le conoce como absorbancia y se representa matemáticamente con la ecuación 3.5:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (3.5)$$

Donde T es la transmitancia, P_o es la potencia del haz de luz que se irradia e incide sobre la muestra, P es la potencia del haz de luz que se irradia e incide sobre el detector después de pasar a través de la muestra, ϵ es el coeficiente de absortividad molar, b el camino óptico y c la concentración del analito.

A como son definidas matemáticamente la transmitancia y la absorbancia (ver Tabla 3.1), resulta imposible de medirse en un laboratorio ya que al diluir el analito debe mantenerse en algún recipiente transparente el cual también influirá en la medición del haz incidente sobre la muestra dado que dicho haz en el caso de una muestra líquida, viaja primero por aire, después a través de la pared de la cubeta, posteriormente por el analito y por último de nuevo por la otra pared de la cubeta y el aire, todo esto resultando en la atenuación del haz original causado por las diferentes reflexiones ocurridas durante el camino del haz.

Además de lo anterior la atenuación del haz puede ocurrir por la dispersión causada por moléculas grandes del analito, así como también, a veces, por culpa de la absorción de las paredes de la cubeta o de la muestra.

Para compensar el error de medición producido por todo lo anteriormente dicho, se compara por medio de un “blanco”, con la potencia del haz transmitido por una cubeta idéntica pero que solo tiene disolvente en el caso de muestras líquidas o con un vidrio sin la capa ultrafina depositada, dando como resultado las ecuaciones 3.6 y 3.7:

$$T = \frac{P_{muestra}}{P_{blanco}} = \frac{P}{P_o} \quad (3.6)$$

para transmitancia, y:

$$A = \log \frac{P_{blanco}}{P_{muestra}} \approx \log \quad (3.7)$$

para absorbancia, obteniendo transmitancias y absorbancias experimentales que se aproximan a los valores verdaderos ver Figura 3.2.^[37]

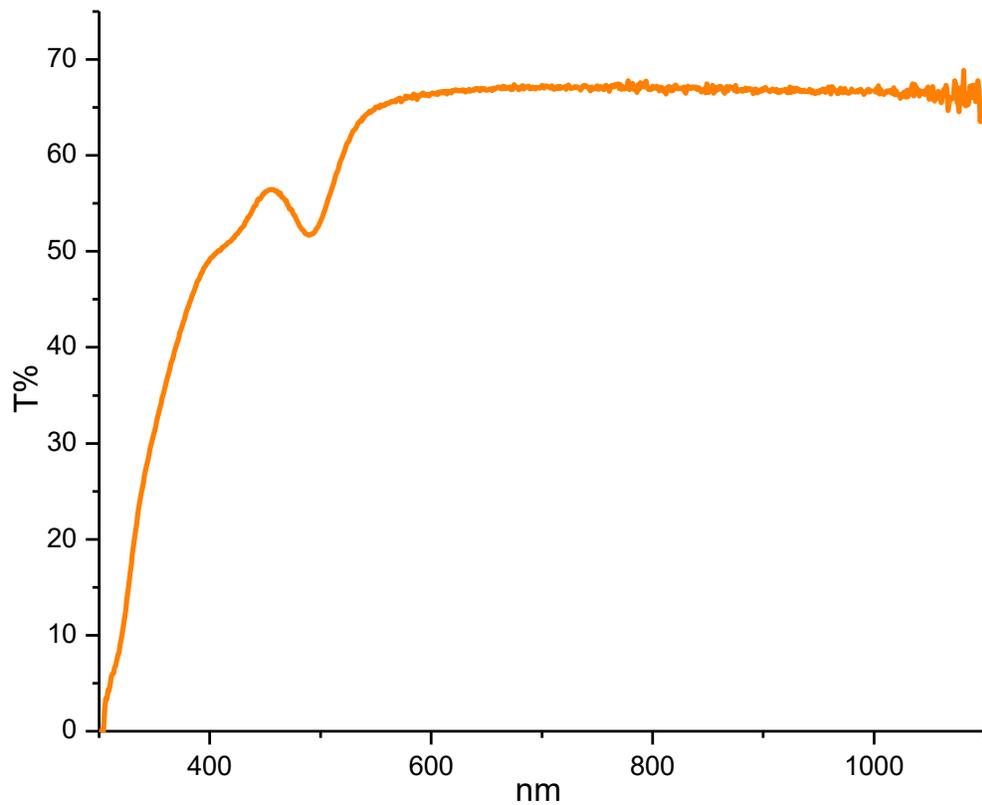


Figura 3.2 Grafica de porcentaje de Transmitancia a temperatura ambiente de una muestra de 3-2 Et₄PI-Bil₃ cristalizada a 80°C por 60 minutos.

Tabla 3.1 Terminos y simbolos importantes utilizados en las medidas de absorción.

Termino y símbolo	Definición
Absorbancia A	$\log \frac{P_0}{P}$
Transmitancia T	$\frac{P}{P_0}$
Absortividad molar ϵ	$\frac{A}{bc}$

3.1.2.1 Absorbancia

La medición de la absorbancia al igual que la transmitancia es útil para estimar en que longitud de onda del espectro visible absorbe o emite radiación electromagnética algún compuesto, radiación que se mide en forma remanente luego de haber pasado a través de una muestra un haz polarizado que va desde una longitud de onda de mayor energía a una de menor (en el caso de este trabajo se realizó un barrido de 200 a 1200 nm), se detecta y cuantifica su intensidad para visualmente compara contra los espectros de transmitancia, este análisis al ser con fines cualitativos solo se realizó a los sistemas basados a partir de la ecuación de Mitzi, se realizó en solución de DMF/DMSO 1:1 por lo que a diferencia de la transmitancia se pueden notar varios picos de absorción correspondientes a los solventes y a los reactivos sin reaccionar antes de los 400 nm (no presentes en los análisis de transmitancia dado que el sistema ya ha cristalizado), así como de pequeños cristales o semillas de cristalización homogéneamente dispersadas que son a lo que se le atribuye la absorción a partir de los 400 nm señal que si aparece en los espectros de transmitancia pero desplazados hacia una zona de menor energía unos 50 nm ya que cristalizado en capa fina se encuentra sin presencia de solventes los cuales podrían influir en

los fenómenos de transmisión a la hora de realizar la medición del haz incidente en la muestra.

Todos los análisis espectrofotométricos de absorbancia se realizaron en un equipo *Thermo Scientific Evolution 300 UV-Vis Spectrophotometer*.

3.1.2.2 Transmitancia

El análisis de transmitancia de los compuestos cristalizados y depositados por spin coating sobre vidrios con TiO_2 fue crucial para caracterizar de forma rápida y practica los compuestos estudiados, además en el presente trabajo se comprobó que los compuestos con fosfonio presentan absorción de radiación electromagnética en el rango del espectro visible al igual que las perovskitas reportadas de MAPbI_3 y $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ por lo que podría decirse que los yoduros de tetraalquilfosfonio son buenos candidatos para utilizarse como capa sensibilizadora y absolvedora de energía lumínica.

Todos los análisis espectrofotométricos de transmitancia se realizaron en un equipo *Thermo Scientific Evolution 300 UV-Vis Spectrophotometer*.

3.1.3 Reflectancia difusa

La reflexión difusa es un proceso que tiene lugar cuando un haz de radiación choca con una superficie granular finamente dispersado en una superficie. En este tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como hay muchas superficies semejantes y se encuentran aleatoriamente orientadas, la radiación se refleja en todas direcciones, como se ilustra en la Figura 3.3. Es característico que la intensidad de la radiación reflejada sea más o menos independiente del ángulo de visión.

La reflexión difusa no es un fenómeno superficial, sino una consecuencia de interacciones como dispersión, transmisión y absorción de la radiación que se producen al iluminar el volumen de cristales de un área específica medida. La absorción de la radiación por los cristales reduce la intensidad reflejada según la ley de Lambert-Beer.

Se han desarrollado varios modelos para describir la intensidad de la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos. El más utilizado de estos modelos lo desarrollaron Kubelka y Munk. Fuller y Griffiths, en su discusión sobre este modelo, demostraron que la intensidad de la reflectancia relativa para una potencia de $f(R'_{\infty})$ viene dada por la ecuación 3.8:

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1-R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (3.8)$$

Donde R'_{∞} es el cociente entre la intensidad reflejada por la muestra y la de un patrón no absorbente, como el cloruro de potasio finamente pulverizado o el spectralon. La cantidad k es el coeficiente de absorción molar del analito y s es el coeficiente de dispersión. Para una muestra diluida, k está relacionado con la absorptividad molar ϵ y la concentración molar del analito c mediante la relación $k=2.303 \epsilon c$.

Los espectros de reflectancia, por lo tanto, son una representación gráfica de $f(R'_{\infty})$, frente al número de onda (Figura 3.4), pero los datos de reflectancia generalmente se expresan en porcentaje de reflectancia (%R), término análogo a porcentaje de transmitancia en espectroscopia de absorción. Por lo tanto, surge la ecuación 3.9:

$$\%R = \frac{I_s}{I_r} \times 100\% \quad (3.9)$$

donde I_s es la intensidad del haz integrado y reflejado hacia el detector por la muestra e I_r la intensidad de un patrón de referencia, que en el caso de esta tesis se utilizó un spectralon.^[37]

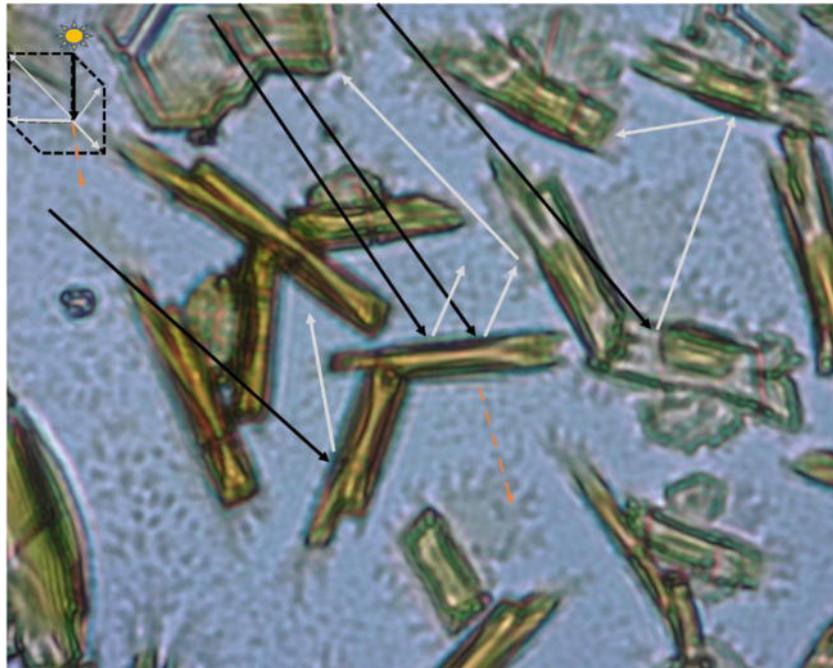


Figura 3.3 Esquematización de la reflexión en una muestra particulada de 3-2 Et₄PI-Bil₃ cristalizada a 80°C por 60 minutos: las flechas negras representan un haz de radiación proveniente de una fuente; las flechas grises indican la reflexión del haz en la superficie de la muestra; y la flecha naranja y punteada indica un haz de radiación de menor energía transmitido a través del cristal.

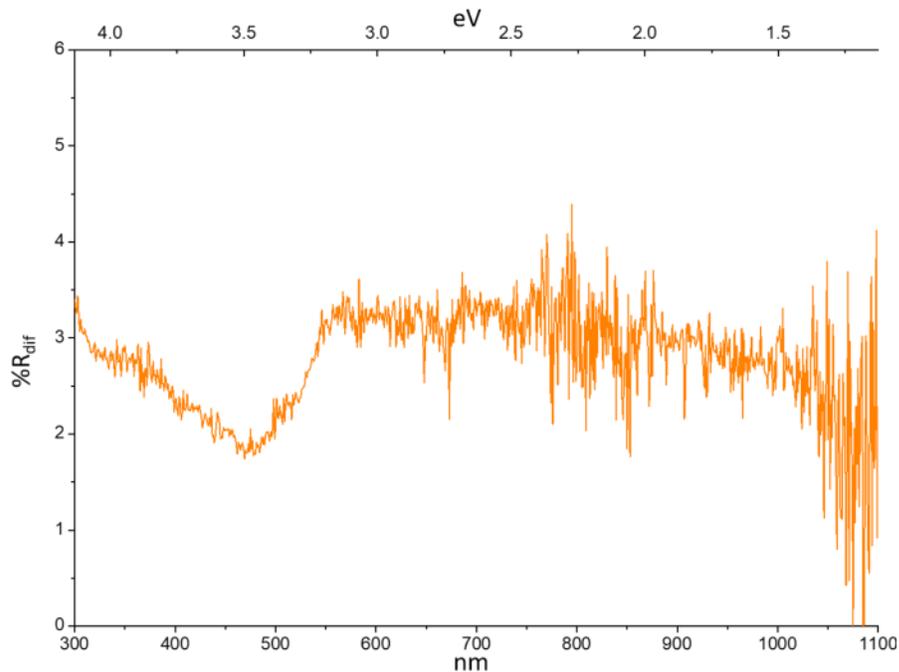


Figura 3.4 Grafica del porcentaje de reflectancia difusa a temperatura ambiente de una muestra de 3-2 $Et_4PI-BiI_3$ cristalizada a $80^\circ C$ por 60 minutos

Mediante la medición de esta propiedad y utilizando la teoría de Kubelka-Munk (ver sección 3.1.4) se puede calcular con buena precisión el band gap de los compuestos trabajados en el presente trabajo.

El inconveniente a la hora de medir dicha propiedad radica en que el compuesto forzosamente tiene que ser opaco y reflejar la luz y muchos de los compuestos aquí tratados son muy transparentes lo cual daba muy bajo porcentaje de reflectancia difusa y según criterios estadísticos, para que se considere una buena medición y por ende un cálculo válido para reportar el resultado ante la comunidad científica, se deben obtener valores de entre 20% y 60% lo cual en nuestro caso no ocurre con prácticamente ningún compuesto y no se le toma tanta importancia pues solo se realizaron con fines cualitativos para comprobar por medio de la aproximación del band gap que en efecto se trata de un material semiconductor.

La razón por la que se decidió utilizar dicha forma para el cálculo del band gap es que no se necesita saber el espesor de la película dado que una esfera de integración recolecta toda la luz reflejada lo que permite cuantificar con precisión dicho valor de band gap.

Otro inconveniente que se tuvo fue que la esfera de integración estaba sucia o dañada lo que ocasionaba mucho ruido en las mediciones, pero con software de procesamiento estadístico (*OriginPro 8*) se procesaron dichos datos para posteriormente realizar el cálculo de cada compuesto.

3.1.4 Teoría de Kubelka-Munk

Como se mencionó anteriormente, el modelo más utilizado y aceptado para describir el comportamiento de la luz en términos cuantitativos, es el de Kubelka-Munk.

Dado que las partículas cristalinas que constituyen las muestras son muy variados en tamaños, formas y ángulos dispuestos, la determinación del camino óptico recorrido por la luz es casi imposible de establecer, por lo que suele utilizarse esta aproximación que contempla e integra la resolución simultánea de ecuaciones diferenciales de primer orden que describen la disminución de la intensidad de luz reflectada sobre la muestra debido a los fenómenos de dispersión y absorción, de dicha energía irradiada por el material a analizar.

Considérese una película (film) formada por cristales aleatoriamente distribuidos que absorben y dispersan la luz, cuyas dimensiones son menores que el espesor de la película depositada. Debe suponerse que la película tiene

dimensiones laterales infinitas (para eliminar el efecto punta) y es iluminada por una fuente de luz monocromática a una longitud de onda determinada (λ).

La teoría funciona mejor y si se trata de materiales ópticamente gruesos donde más del 50% de la luz se refleja y menos del 20% se transmite.

Dado lo anterior, si se considera que el espesor o grosor de la película es infinito y además es opaca, se cumple lo descrito en las ecuaciones 3.10 y 3.11:

$$FKM = f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \propto \alpha \quad (3.10)$$

Y

$$R_{\infty} = \frac{R_{\infty}(muestra)}{R_{\infty}(referencia)} \quad (3.11)$$

Donde $f(R_{\infty})$ es una función de remisión por lo que FKM es conocido como la función de remisión de Kubelka-Munk que a su vez es directamente proporcional al coeficiente de absorción α , R_{∞} es la reflectancia de la película “infinitamente” gruesa. Esta función de la reflectancia difusa para muestras ópticamente gruesas guarda una dependencia lineal con el coeficiente de absorción del material. La función Kubelka-Munk es calculada a partir de los datos de absorción medidos por reflectancia difusa y nos permite calcular el valor de la banda prohibida o Band Gap de una muestra (ver Figura 3.5).

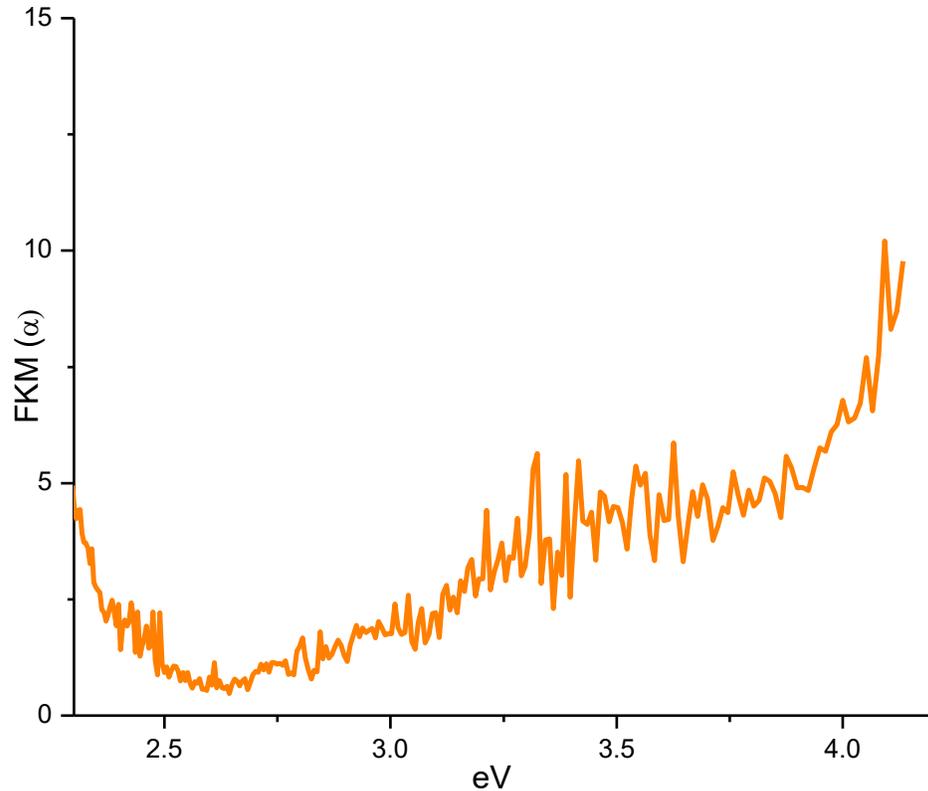


Figura 3.5 Función de remisión de Kubelka-Munk: aplicada a porcentaje de reflectancia difusa de una muestra de 3-2 Et₄PI-BiI₃ cristalizada a 80°C por 60 minutos

Para calcular la energía de Band Gap (E_g) debemos observar el espectro de reflexión difusa para señalar el inicio de la pendiente de la gráfica, también debemos observar el coeficiente de absorción utilizando una *gráfica de Tauc* donde el ajuste lineal al inicio de la pendiente cruza con la línea base de la absorción y se extrapola siguiendo la tendencia lineal de las abscisas (energía de fotón), a ese valor se le atribuye la energía de banda prohibida o Band Gap.

La absorción de la línea base se definirá por la región del espectro a un valor de energía menor que el Band Gap. En la mayoría de los casos, la absorción de la línea base estará en o ligeramente por encima del eje de energía, pero en la región infrarroja del espectro se comienza a ver los efectos de la dispersión; y la absorción de la línea base en la gráfica de Tauc podría estar por encima del eje de la energía.^[57-58]

Una Gráfica de Tauc se utiliza para determinar el Band Gap óptico o Tauc gap, en semiconductores. Se utiliza a menudo para caracterizar propiedades ópticas. Típicamente, una gráfica de Tauc muestra la cantidad $h\nu$ (energía de la luz) en las abscisas y la cantidad $(\alpha h\nu)^{1/r}$ en la ordenada, donde α es el coeficiente de absorción del material. El valor del exponente r denota la naturaleza de la transición:

La grafica resultante tiene un régimen lineal distinto que denota el inicio de la absorción como lo muestra la Figura 3.6.

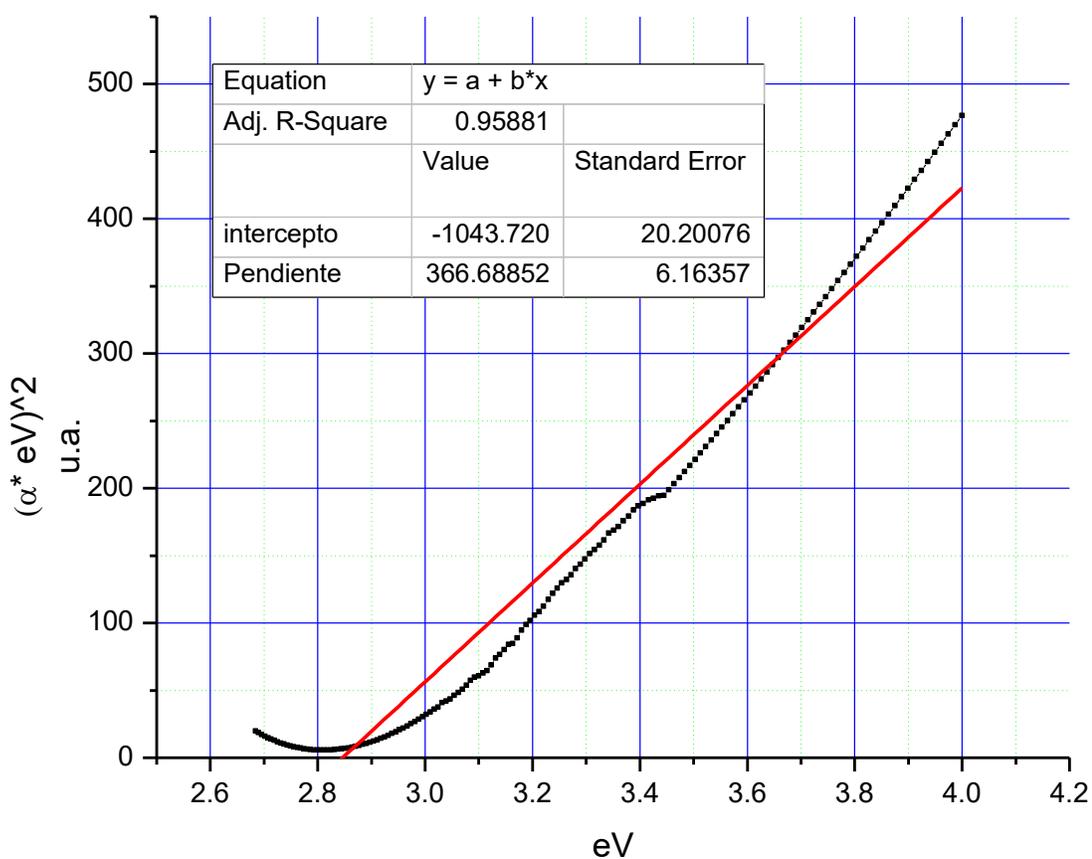


Figura 3.6 Gráfica de Tauc para el cálculo del Band Gap de una muestra de 3-2 Et₄PI-Bil₃ cristalizada a 80°C por 60 minutos; con extrapolación sobre la tendencia lineal del coeficiente de absorción multiplicado por la energía de la luz ambos al cuadrado; E_g calculada de 2.84 eV.

3.1.4.1 Determinación del tipo de transición electrónica

Del análisis del espectro de absorción de un material, es posible precisar el tipo de transición electrónica, es decir, si se trata de un semiconductor directo o indirecto. Para un semiconductor cristalino es comúnmente aceptado que cerca del borde de absorción óptica, el coeficiente de absorción se relaciona con la energía de la luz incidente descrito por la ecuación 3.12:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (3.12)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón, E_g es el band Gap, A una constante proporcional que representa la fracción de electrones capaces de saltar la banda prohibida E_g cuando incide sobre estos un fotón de energía $h\nu$ y n una constante que adopta distintos valores, según el tipo de transición electrónica:

- $n = 1/2$ para transiciones directas permitidas
- $n = 3/2$ para transiciones directas prohibidas
- $n = 2$ para transiciones indirectas permitidas
- $n = 3$ para transiciones indirectas prohibidas

Es importante señalar, que la ecuación 3.12, no contempla la influencia de los valores del coeficiente de absorción para energías inferiores a E_g .^[58]

Para establecer si la fase cristalina a temperatura ambiente tiene transiciones electrónicas de tipo directo o indirecto, se grafica el logaritmo

natural de $(\alpha h\nu)$ en las ordenadas contra el logaritmo natural de $(h\nu - E_g)$ en las abscisas como se muestra en la Figura 3.7.

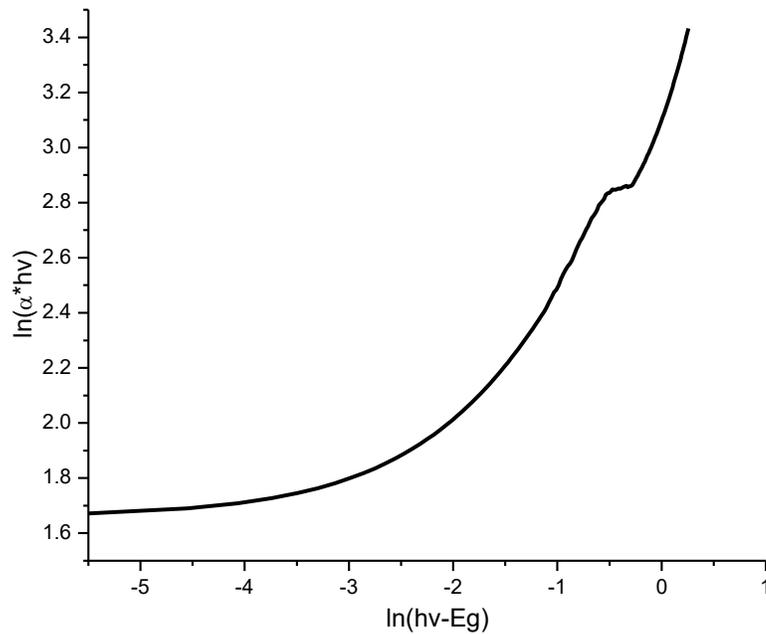


Figura 3.7 Representación logarítmica del coeficiente de absorción versus la energía fotónica menos el band gap: para una muestra de 3-2 Et₄PI-BiI₃ cristalizada a 80°C por 60 minutos y medidos a temperatura ambiente.

A continuación, se decide el valor de n con la pendiente de la línea más recta cerca del borde de la banda, por tanto, se obtendrá la gráfica de la Figura 3.8.

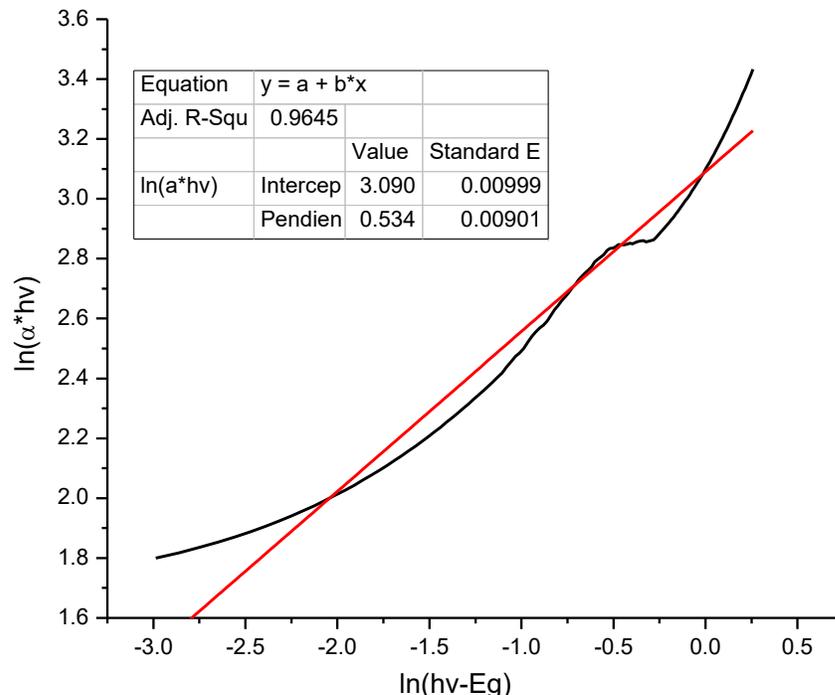


Figura 3.8 $\ln(h\nu-E_g)$ versus $\ln(\alpha h\nu)$ para determinar el valor de n y así el tipo de transición para una muestra de 3-2 $\text{Et}_4\text{PI-Bil}_3$ cristalizada a 80°C por 60 minutos y medidos a temperatura ambiente.

El valor de la pendiente es de 0.5 por lo que $n = 0.5 = 1/2$ así que el tipo de transición electrónica de una muestra de 3-2 $\text{Et}_4\text{PI-Bil}_3$ cristalizada a 80°C por 60 minutos y medidos a temperatura ambiente corresponde a una transición directa permitida. Esto quiere decir que la transición se realiza cerca de la banda de conducción sin perder energía en forma de recombinación o de fonón.

3.1.5 Análisis de FT-IR del precursor Yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI)

Este análisis solo se realizó al precursor dado que es un compuesto meramente orgánico y se sintetizó en el laboratorio por lo que se tenía que tener certeza de que en efecto se trataba del compuesto esperado para poder continuar con la síntesis y posterior caracterización de los compuestos trabajados en este trabajo.

La medición del espectro FT-IR se realizó en una equipo modelo *Interspec 200-x FTIR Spectrometer* marca *INTERSPECTRUM*.

Para la caracterización de tal precursor primero se pesaron 300 mg de bromuro de potasio (KBr) en una balanza analítica y posteriormente se comprimió para formar una pastilla transparente con la cual se calibró el equipo. Posteriormente la misma pastilla se pasó a un mortero de ágata para molerse finamente con un pistilo, una vez que la pastilla fue pulverizada se añadieron 5 mg del precursor en polvo y se homogeneizó dentro del mismo mortero. Por último, dicha mezcla se volvió a comprimir para formar otra pastilla que esta vez en lugar de ser transparente fue opaca con manchas blancas. La medición se llevó a cabo en un rango de 3500 cm^{-1} a 500 cm^{-1} y se corrió con 30 escaneos para el procesamiento y afinado de las señales.

3.1.6 Spin Coating

El spin coating es un procedimiento utilizado para depositar películas delgadas uniformes en sustratos planos como el vidrio. Por lo general, se aplica una pequeña cantidad de material de recubrimiento en el centro del sustrato, que está girando a baja velocidad o no gira en absoluto, en el caso de esta tesis, todos los recubrimientos se realizaron con el sustrato fijo y se esparció por toda la superficie la misma cantidad de recubrimiento según la muestra a estudiar. Luego, el sustrato se gira a alta velocidad para extender el material de recubrimiento por la fuerza centrífuga. Una máquina utilizada para el spin coating se denomina spin coater, o simplemente centrifugadora.^[59]

La rotación continua mientras el fluido sale de los bordes del sustrato, hasta que se alcanza el espesor deseado de la película. El disolvente aplicado suele ser volátil, y al mismo tiempo se evapora. Cuanto mayor es la velocidad angular

de giro, más delgada es la película. El grosor de la película también depende de la viscosidad y concentración de la solución y del solvente.

3.1.7 Deposición física de vapor de metales (PVD)

La deposición física de vapor (PVD, por sus siglas en inglés) utiliza un proceso físico (tales como el calentamiento o la pulverización catódica) para producir vapor de un material, que se deposita a continuación sobre el objeto que requiere recubrimiento. El PVD se utiliza en la fabricación de artículos que requieren películas delgadas para mecánica, óptica, funciones electrónicas, químicas; por ejemplo, dispositivos semiconductores tales como paneles solares de película delgada, película de PET para el envasado de alimentos, globos y recubrimientos de herramientas de corte para elaboración metálica. Los recubrimientos industriales más comunes aplicados por PVD son nitruro de titanio, el nitruro de zirconio, nitruro de cromo y nitruro de aluminio, sin embargo, en este trabajo solo depositamos películas de oro y plata para la fabricación del contra electrodo en las distintas celdas solares.

Por el fundamento de la técnica, el material se deposita inevitablemente también en la mayoría de las superficies interiores de la cámara de vacío, incluyendo el soporte que se utiliza para mantener las celdas.

3.1.7.1 Tipos de deposición física de vapor

- Depósito por arco catódico: En el que un arco eléctrico de alta potencia genera vapor altamente ionizado que se deposita sobre la pieza de trabajo.
- Haz de electrones deposición física de vapor: En la que el material a ser depositado se calienta a una alta presión de vapor por bombardeo de electrones y se deposita por condensación en la pieza de trabajo.

- **Deposición por evaporación Térmica:** es un proceso físico de deposición en fase vapor (PVD), normalmente en alto vacío (10^{-5} torr o valores de vacío superiores), en el cual átomos o moléculas alcanzan un sustrato desde una fuente térmica de vaporización sin colisiones en la cámara de depósito. Este proceso es uno de los más simples y antiguos en lo que respecta a la deposición de películas delgadas en la que el material se calienta a una alta presión de vapor y es calentada por una corriente eléctrica producida por una resistencia directa, llegando a la evaporación, el material evaporado logra alcanzar el sustrato (en nuestro caso las celdas) sin colisión con moléculas de gases, siendo esta la técnica utilizada en el presente trabajo.^[60]
- Deposición por láser: En la que un láser de alta potencia fija el material.
- La deposición catódica: En la que una descarga de plasma incandescente (generalmente localizada alrededor del “objetivo” por un imán) bombardea el material de pulverización catódica en forma de vapor.

Diversas técnicas de medición de capas pueden ser utilizadas para medir las propiedades físicas de los recubrimientos PVD, por ejemplo:

- Monitoreo en tiempo real del espesor de películas delgadas: En nuestro caso, se utilizó el efecto piezoeléctrico en sensor de cristal comercial calibrado de un equipo modelo *Thin Film Deposition Thickness / Rate Monitor STM-100 / MF*, la única medición de la deposición del contra electrodo de plata u oro en las celdas, pues se estableció un ancho de 80nm de espesor como estándar para la elaboración de dispositivos en el presente trabajo.
- Medición del espesor de las capas duras de una y varias capas: donde el análisis de los datos de reflectancia espectral proporciona resultados de medición del grosor de la película rápidamente. Los algoritmos avanzados de

simulación en el software están diseñados específicamente para medir el espesor de capas simples y múltiples^[61]

- Probador Calo: Prueba de espesor del revestimiento, siendo esta técnica abrasiva y aplicable solo en superficies más duras que el vidrio.
- Nanoindentación: prueba de dureza de los recubrimientos de película fina.
- Pin en probador de disco: mide el desgaste y el coeficiente de fricción.
- Probador de Scratch: prueba de adhesión.

3.1.8 Espectroscopia Raman

Cuando una radiación pasa a través de un medio transparente, una fracción del haz se dispersa en todas direcciones y la longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas difiere de la del haz incidente y, además, que los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión.

La teoría de la dispersión Raman demuestra que el fenómeno está relacionado con el mismo tipo de cambios vibracionales cuantizados que se producen en la absorción infrarroja. Por tanto, la diferencia de longitud de onda entre la radiación visible incidente y la dispersada corresponde a las longitudes de onda de la región del infrarrojo medio.

Una ventaja importante de los espectros Raman con respecto a los de infrarrojo, se debe al hecho de que el agua no produce interferencias y, por tanto, es posible obtener los espectros Raman de disoluciones acuosas.

Los Espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada un cierto ángulo (por lo general 90 grados) con un espectrómetro adecuado. Como mucho las intensidades de las líneas Raman son el 0.001 por ciento de la intensidad de la fuente y, en consecuencia, su detección y medida resultan más difícil que el espectro infrarrojo.^[37]

3.1.9 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En un microscopio electrónico de barrido se barre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a: 1.- Electrones retrodispersados y secundarios, en los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones y 2.- la emisión de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones.^[37]

3.1.10 Fotoluminiscencia (PL)

La fluorescencia y la fosforescencia se parecen en que la excitación se consigue mediante la absorción de fotones. Como consecuencia, con frecuencia se alude a los dos fenómenos con el termino más general de fotoluminiscencia.

La Fluorescencia se diferencia de la fosforescencia en que las transiciones electrónicas responsables de la fluorescencia no conllevan un cambio en el espín del electrón. Como consecuencia, la fluorescencia presenta una vida corta,

cesando la luminiscencia casi inmediatamente ($<10^{-5}$ s). Por el contrario, las emisiones de fosforescencia están acompañadas por un cambio en el espín del electrón, que hace que la radiación se mantenga durante un tiempo fácilmente detectable después de haber acabado la irradiación (a menudo varios segundos o más).

En la mayoría de los casos, la emisión fotoluminiscente, tanto si es de fluorescencia como de fosforescencia, es de mayor longitud de onda y por ende menor energía, que la radiación utilizada para su excitación.^[37]

En el caso de los minerales fotoluminiscentes, la luz es absorbida durante un determinado periodo de tiempo y, al ser emitida, lo hace con una longitud de onda mayor que la incidente, es decir, no se trata de un fenómeno óptico de refracción (difracción o reflexión).

En la Figura 3.9 se muestra un esquema del sistema experimental que se suele utilizar para hacer experimentos de fotoluminiscencia. Las fuentes de luz que se suelen utilizar en este tipo de experimentos son láseres. Hay varias razones por la que se prefieren estas fuentes de luz sobre lámparas u otras. Por ejemplo, los láseres emiten fotones de una energía muy determinada: se dice que

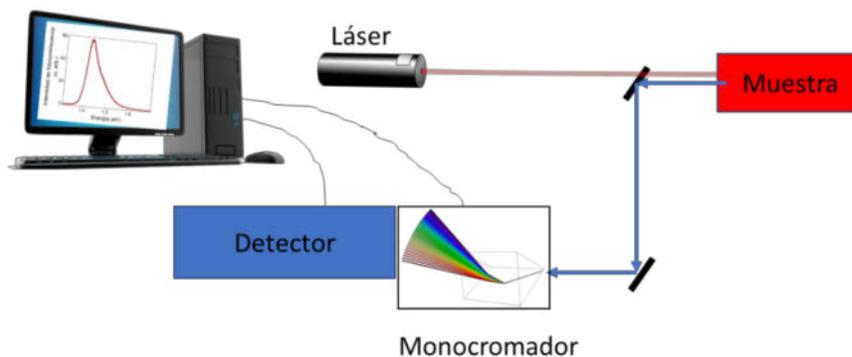


Figura 3.9 Esquema del sistema experimental para el análisis de fotoluminiscencia;

son muy monocromáticos. Además, los láseres pueden emitir una luz muy intensa y en línea recta, lo que permite que podamos dirigir el haz de luz con espejos, y que al final del trayecto no hayamos perdido casi potencia. Es necesario que la energía de los fotones de la luz láser sea mayor que el gap del semiconductor. Esto es algo que se consigue con láseres basados en determinados gases y también láseres basados en semiconductores, que en el caso de este trabajo y como las muestras absorben y emiten en el rango del espectro ultravioleta visible por lo que no necesitan de mucha potencia, se utilizó una lámpara de Xenón a 450 W.

Con la ayuda de unos espejos, se dirige el haz de luz hasta la muestra, donde ocurren los fenómenos de absorción y emisión. Entonces, la luz emitida por la muestra se recoge con unas lentes y se dirigen con espejos hasta un monocromador.

A la salida del monocromador hay un detector, que puede ser por ejemplo un fotodiodo o un fotomultiplicador, que en el caso del presente trabajo se utilizó un fotomultiplicador. Su misión es medir cuánta luz sale del monocromador. Dicha cantidad se registra, por último, en un ordenador. Así, tenemos un sistema automatizado que mide la señal del detector para una orientación de la red de difracción. Luego gira un poco la red y toma otra medida, y así sucesivamente.

Los datos obtenidos sirven para saber el valor de banda prohibida, otra aplicación es conocer que tan puro y cristalino es nuestro material. Si nuestro material es muy puro, tenemos un pico muy claro, definido y estrecho. En cambio, si nuestro material es no homogéneo, el valor del gap variará de unos puntos a otros y al final tendremos un montón de picos superpuestos que veremos en la pantalla del ordenador como un pico muy ancho.

Otras aplicaciones de esta técnica podrían ser, si comparamos la intensidad de la fotoluminiscencia a temperatura ambiente y a temperatura muy baja, podemos estimar que tan bueno es el material a la hora de emitir luz. A esto se le llama eficiencia radiativa; Por último, si tenemos materiales adyacentes con diferente composición, la fotoluminiscencia nos puede ayudar a conocer como están alineadas las bandas de estos materiales.^[62,63]

3.1.10.1 Análisis de PL del Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n2 (Et₈P₂MABi_{1.66}I_{4.66}), n3 (Et₈P₂(MA)₂Bi_{2.33}I_{6.33}), n4 (Et₈P₂(MA)₃Bi₃I₈), n5 (Et₈P₂(MA)₄Bi_{3.66}I_{9.66})

Para la realización de este análisis se prepararon muestras nuevas considerando las temperaturas que presentaron mejor cristalización de los compuestos, las cuales fueron las mismas que en el apartado 3.2.4.1, n=1 a 200 °C, n=2 a 120 °C, n=3 a 120 °C, n=4 a 200 °C y n=5 a 200 °C.

Dichas mediciones se realizaron en colaboración con la Universidad Autónoma de Chihuahua (UACH) en el laboratorio de química II, en un equipo modelo *Fluorolog®-3 Modular Spectrofluorometer* de la marca *Horiba / Jobin Yvon*. En el presente trabajo y como las muestras absorben y emiten en el rango del espectro ultravioleta visible, se utilizó una lámpara de Xenón a 450 W. el detector utilizado fue un fotomultiplicador.

En todas las mediciones se utilizó como blanco un vidrio con las capas de dióxido de titanio para calibrar el equipo dado que todas las muestras están depositadas sobre dicho sustrato.

3.2 Síntesis, deposición en vidrio y cristalización

Como el subtítulo lo indica, este apartado abordará las especificaciones físicas y químicas tanto, en la elaboración de los compuestos químicos utilizados, así como si estos fueron comprados y su pureza, condiciones de deposición y cristalización, técnicas de fabricación y análisis, etc.

Como la mayoría de lo trabajado se realizó y analizó en los mismos equipos, en este apartado se mencionarán las marcas y los modelos de dichos equipos, así como las condiciones de operación.

3.2.1 Yoduro de tetrabutilfosfonio (Bu_4PI ó $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{PI}$)

Para la síntesis del yoduro de tetrabutilfosfonio (Sólido blanco), precursor para la síntesis de estructuras tipo perovskita al reaccionar con una estequiometría adecuada con yoduro de bismuto (BiI_3), se realizó una reacción de adición nucleofílica a partir de sus precursores el yoduro de tributilfosfina (Bu_3PI ó $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{PI}$, líquido transparente) y el yodobutano (BuI ó $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{I}$, líquido transparente), con una estequiometría molar 1:1 por medio de ultrasonido*, dejándolo reaccionar durante 23 horas a máxima potencia, en un vial color ámbar de 50 mL sellado herméticamente, formando una piedra color blanco y con un aroma muy penetrante e irritante proveniente del vial de reacción. Para lo anterior se pesaron en condiciones de atmósfera inerte (N_2) 14.4 mmol de tributilfosfina ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{P}$, Sigma Aldrich) equivalentes a 3 g y 14.4 mmol de yodobutano ($\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$, Cytec) equivalentes a 2.6241 g.

3.2.1.1 Limpieza del Yoduro de tetrabutilfosfonio

El vial ámbar con el reactivo sintetizado se retiró del ultrasonido y posteriormente se picó y directamente del vial se rompió la piedra formada en el fondo con una espátula de acero, el polvo obtenido se pasó a un vial transparente de plástico de 50mL recubierto con aluminio para evitar la interacción de la luz, y se agregó éter de petróleo (Sigma Aldrich) hasta cubrir los 25 mL marcados en el vial y se procedió a agitar por medio de vortex a 2500 rpm por 5 minutos. Una vez disperso en el solvente todo el polvo blanco, se esperó aproximadamente 30 minutos, se decantó el éter de petróleo y se volvió a agregar éter de petróleo limpio al vial para repetir lo anteriormente descrito por 16 ocasiones más, todo esto tomando una muestra del solvente de la superficie sobrenadante (etiquetado como lavado n, siendo n el número de veces que se agregaba éter al vial) y comparando con éter de petróleo limpio por medio del desplazamiento de la transmitancia que presenta el éter sucio contra el limpio y varia de aproximadamente 200 a 250 nm, estando más desplazado a los 200 nm aquellos lavados con el éter más limpio como se muestra en la Figura 3.10.

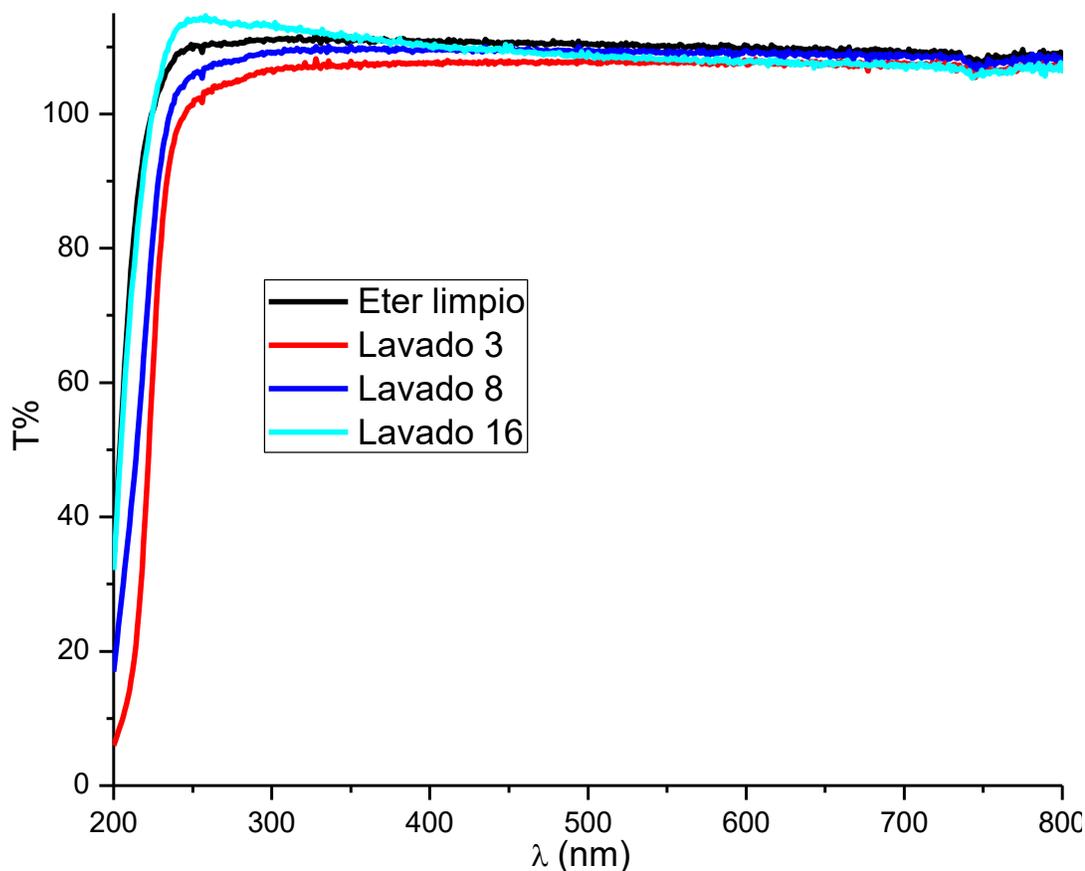


Figura 3.40 Grafica comparativa del éter muestreado durante el lavado del yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto.

3.2.2 Yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI ó $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{PI}$)

Para la síntesis del yoduro de tetraetilfosfonio (Sólido blanco), precursor para la síntesis de estructuras tipo perovskita al reaccionar con una estequiometría adecuada con yoduro de bismuto (BiI_3), se realizó una reacción de adición nucleofílica a partir de sus precursores el yoduro de trietilfosfina (Et_3P ó $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{P}$, líquido transparente) y el yodo etano (EtI ó $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, líquido transparente), con una estequiometría molar 1:1 por medio de ultrasonido*, dejándolo reaccionar durante 24 horas a máxima potencia, en un vial color ámbar de 50mL sellado herméticamente, formando una piedra color blanco y con un aroma muy

penetrante e irritante proveniente del vial de reacción. Para lo anterior se pesaron en condiciones de atmosfera inerte (N_2) 25.1 mmol de yoduro de trietilfosfina ($C_6H_{15}P$, Sigma Aldrich) equivalentes a 3.0 g y 25.1 mmol de yodoetano (C_2H_5I , Cytec) equivalentes a 3.8811 g.

3.2.2.1 Limpieza del Yoduro de tetraetilfosfonio

El vial ámbar con el reactivo sintetizado se retiró del ultrasonido y posteriormente se picó directamente del vial se rompió la piedra formada en el fondo con una espátula de acero, el polvo obtenido se pasó a un vial transparente de plástico de 50 mL recubierto con aluminio para evitar la interacción de la luz, y se agregó éter de petróleo (Sigma Aldrich) hasta cubrir los 40 mL marcados en el vial y se procedió a agitar por medio de vortex a 2500 rpm por 5 minutos. Una vez disperso en el solvente todo el polvo blanco, se esperó aproximadamente 30 minutos y se volvió a agregar éter de petróleo al vial para repetir lo anteriormente descrito por 2 ocasiones más, todo esto tomando una muestra del solvente de la superficie sobrenadante (etiquetado como lavado n, siendo n el número de veces que se agregaba éter al vial) y comparando con éter de petróleo limpio por medio del desplazamiento de la transmitancia que presenta el éter sucio contra el limpio y varia de aproximadamente 200 a 250 nm, estando más desplazado a los 200 nm aquellos lavados con el éter más limpio como se muestra en la Figura 3.11.

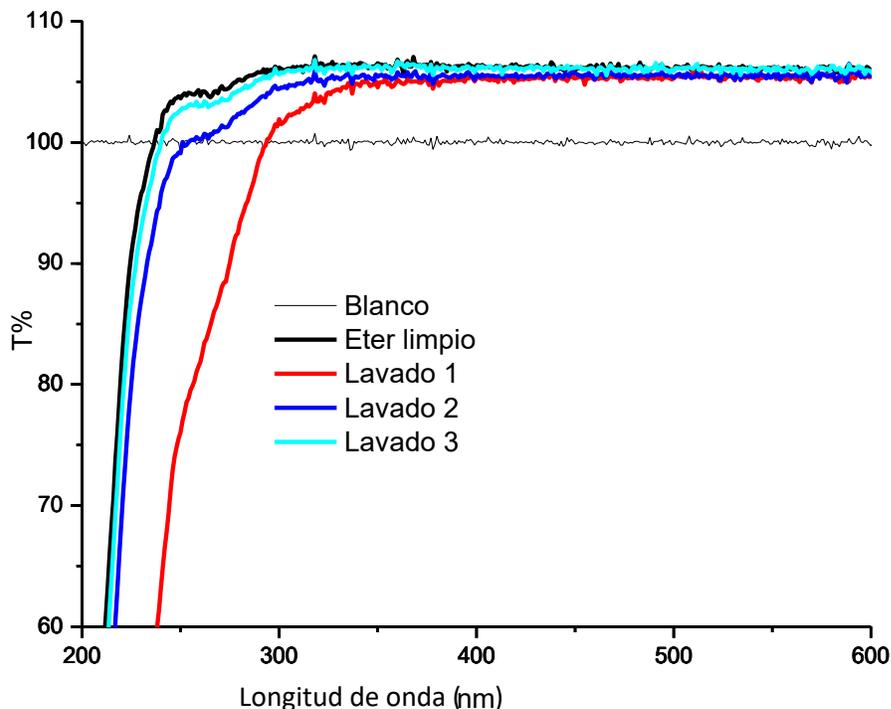


Figura 3.11 Grafica comparativa del éter muestreado durante el lavado del yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto.

3.2.3 Yoduros de Metilamonio

Estos compuesto se trabajaron primero que los cationes basados en fosfonio dado que el metilamonio a diferencia de los fosfonios se compró en lugar de ser sintetizado.

Todas las muestras de los sistemas depositados en vidrios de 2.4 x 2.4 cm (que fueron previamente lavados como si se tratara de vidrio con FTO) y que posteriormente se les añadieron dos capas de TiO₂ (para aumentar la porosidad de la superficie y obtener un mejor fijado de las capas de compuestos a depositar) simulan el armado de la celda solar con dichas capas.

En todos los casos si se trata de una misma mezcla de reactivos y se trate de mismas estequiometrías se utilizará un mismo código de color para los

difractogramas que se comparan entre sí variando sus condiciones de cristalización.

3.2.3.1 Yoduro de Metilamonio y plomo 1:1 (MAI:PbI₂)

Esta estequiometría es la más utilizada en la elaboración de celdas solares de tipo perovskita híbridas orgánico-inorgánico y por ende la más estudiada, por lo que al inicio de esta tesis y con el objetivo de ir conociendo las técnicas de deposición y síntesis, se comenzó a trabajar con este compuesto para posteriormente variar y comparar condiciones y resultados obtenidos.

3.2.3.2 Yoduro de Metilamonio y plomo 3:1 (MAI:PbI₂)

Para la síntesis del yoduro de metilamonio y plomo (MAPbI₃) con estequiometría 3:1, se pesaron en balanza analítica y un vial de vidrio de 15 mL, dentro de una caja de atmósfera inerte (N₂), 1.32 mmol de yoduro de metilamonio (MAI, 98%, Sigma Aldrich) equivalentes a 0.2109 g y 0.44 mmol de yoduro de plomo (PbI₂, 98.5%, Sigma Aldrich), posteriormente se añadió 1 mL de N,N-dimetilformamida (DMF, Sigma Aldrich) y se puso en agitación magnética durante 2 horas a 80 °C. Posterior a las 2 horas, se procedió a depositar 120 µL en vidrios cubiertos con dióxido de titanio (TiO₂), esto con el objetivo de que en la superficie mesoporosa se adhiriera más homogéneamente la capa de perovskita a base de metilamonio y plomo, simulando también la capa de TiO₂ que llevará la celda solar ya armada.

3.2.3.3 Yoduro de Metilamonio y bismuto 1:1

El yoduro de metilamonio y bismuto con estequiometría 1:1 se sintetizó pesando en un vial y en una balanza analítica dentro de una caja de atmósfera inerte las cantidades de 0.534 mmol de yoduro de metilamonio (MAI) equivalentes a 84.9 mg y 0.534 mmol de yoduro de bismuto (BiI_3) equivalentes a 315.1 mg, posteriormente se añadió 1 mL de DMF y se puso en agitación por 2 horas a 80 °C. Luego de la agitación se depositaron por medio de spin coating 125 μL de la mezcla en vidrios de 2.4 x 2.4 cm, esto para generar 7 muestras a las cuales se les varió la temperatura y el tiempo de cristalización para estudiar su

3.2.3.4 Yoduro de Metilamonio y bismuto 2:1

El yoduro de metilamonio y bismuto con estequiometría 2:1 se sintetizó pesando en un vial y en una balanza analítica dentro de una caja de atmósfera inerte las cantidades de 0.88 mmol de yoduro de metilamonio (MAI) equivalentes a 140.1 mg y 0.44 mmol de yoduro de bismuto (BiI_3) equivalentes a 260.1 mg, posteriormente se añadió 1 mL de DMF y se puso en agitación por 2 horas a 80 °C. Luego de la agitación se depositaron por medio de spin coating 125 μL de la mezcla en vidrios de 2.4 x 2.4 cm, esto para generar 7 muestras a las cuales se les varió la temperatura y el tiempo de cristalización para estudiar su comportamiento.

3.2.3.5 Yoduro de Metilamonio y bismuto 3:2

El yoduro de metilamonio y bismuto con estequiometría 3:2 se sintetizó dado que en la literatura ya se había reportado su síntesis y band gap (Pazoki, M.^[30]), así que se pesó en un vial y en una balanza analítica dentro de una caja de atmósfera inerte las cantidades de 0.93 mmol de yoduro de metilamonio (MAI) equivalentes a 149.3 mg y 0.62 mmol de yoduro de bismuto (BiI₃) equivalentes a 370 mg, posteriormente se añadió 1.3 mL de DMF y se puso en agitación por 2 horas a 80 °C. Luego de la agitación se depositaron por medio de spin coating 125 µL de la mezcla en vidrios de 2.4 x 2.4 cm, esto para generar 8 muestras a las cuales se les varió solo la temperatura de cristalización.

3.2.4 Yoduros de tetraalquilfosfonio y bismuto

Se sintetizaron dos tipos de yoduros de alquilfosfonio y bismuto, el etil- y butilfosfonio, y dado que se esperaban semejantes resultados se trabajó primero con el butilfosfonio ya que su precursor la butilfosfina es mucho más barato que la etilfosfina a pesar de que se requiere de mayor trabajo para lavarlo luego de su síntesis, por lo que se tienen distintas estequiometrías del yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto y solo la más fácil de cristalizar (3:2) del yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto, cabe resaltar que dicha estequiometría se basó a partir del yoduro de metilamonio y bismuto reportado en la literatura^[30] que presentó, a pesar de las distintas temperaturas de cristalización, la misma fase cristalina y casi los mismos valores de intensidad en los distintos difractogramas.

Todas las muestras de los sistemas depositados en vidrios de 2.4 x 2.4 cm (que fueron previamente lavados como si se tratara de vidrio con FTO) y que posteriormente se les añadieron dos capas de TiO₂ (para aumentar la porosidad

de la superficie y obtener un mejor fijado de las capas de compuestos a depositar) simulan el armado de la celda solar con dichas capas.

En todos los casos si se trata de una misma mezcla de reactivos y se trate de mismas estequiometrías se utilizará un mismo código de color para los difractogramas que se comparan entre sí variando sus condiciones de cristalización.

3.2.4.1 Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 1:1 (Bu₄PI:BiI₃ 1:1)

El yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto (C₁₆H₃₆PBiI o Bu₄PBiI) con estequiometria 1:1 se sintetizó pesando en un vial y en una balanza analítica dentro de una caja de atmosfera inerte las cantidades de 0.41 mmol de yoduro de tetrabutilfosfonio (C₁₆H₃₆PI o Bu₄PI) equivalentes a 158.1 mg y 0.41 mmol de yoduro de bismuto (BiI₃) equivalentes a 241.6 mg, posteriormente se añadió 1 mL de DMF y se puso en agitación por 2 horas a 80 °C. Luego de la agitación se depositaron por medio de spin coating 125 µL de la mezcla en vidrios de 2.4 x 2.4 cm, esto para generar 8 muestras a las cuales se les varió la temperatura y el tiempo de cristalización.

3.2.4.2 Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 2:1 (Bu₄PI:BiI₃ 2:1)

El yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto (C₁₆H₃₆PBiI_x o Bu₄PBiI_x) con estequiometria 2:1 se sintetizó pesando en un vial y en una balanza analítica dentro de una caja de atmosfera inerte las cantidades de 0.58 mmol de yoduro de tetrabutilfosfonio (C₁₆H₃₆PI o Bu₄PI) equivalentes a 226.9 mg y 0.29 mmol de

yoduro de bismuto (BiI_3) equivalentes a 173.4 mg, posteriormente se añadió 1 mL de DMF y se puso en agitación por 2 horas a 80 °C. Luego de la agitación se depositaron por medio de spin coating 125 μL de la mezcla en vidrios de 2.4 x 2.4 cm, esto para generar 8 muestras a las cuales se les varió la temperatura y el tiempo de cristalización.

3.2.4.3 Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto 3:2 ($\text{Et}_4\text{PI}:\text{BiI}_3$ 3:2)

Con base a que esta estequiometría funcionó y solo se formó una fase estable, a pesar de las diferentes temperaturas y tiempos de cristalización, en el sistema yoduro de metilamonio con yoduro de bismuto ($\text{MAI}:\text{BiI}_3$, 3:2), se decidió preparar yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto (Et_4PI o $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{PI}$) con estequiometría 3:2. Se sintetizó pesando en un vial y en una balanza analítica dentro de una caja de atmósfera inerte las cantidades de 0.64 mmol de yoduro de tetraetilfosfonio ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{PI}$ o Et_4PI) equivalentes a 178.1 mg y 0.43 mmol de yoduro de bismuto (BiI_3) equivalentes a 255 mg, posteriormente se añadió 1.1 mL de DMF dado que los precursores no se disolvieron luego de 19 horas de agitación a 80 °C se añadió un mililitro de DMSO y se puso en agitación notando como todo se disolvía al instante. Luego de la agitación se depositaron por medio de spin coating 125 μL de la mezcla en vidrios de 2.4 x 2.4 cm, esto para generar 8 muestras a las cuales se les varió la temperatura de cristalización.

3.2.5 Yoduros híbridos de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto ($(\text{R}_4\text{P})_2 (\text{MA})_{n-1} \text{Bi}_{(2n+1)/3} \text{I}_{(4+5n)/3}$)

Partiendo de la fórmula $(\text{R}_4\text{P})_2 (\text{MA})_{n-1} \text{Bi}_{(2n+1)/3} \text{I}_{(4+5n)/3}$, para estructuras perovskitas (Ruddlesden-Popper), se trabajaron 5 estequiometrías distintas en donde n se sustituyó por 1 a 5, cabe señalar que todas las mezclas de reacción

se ajustaron a una concentración similar de 400 mg de precursores de perovskita (MAI:Et₄P₂I:BiI₃) por 1.5 mL de solvente (DMF:DMSO 50% v/v).

3.2.5.1 Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n=1 (Et₄P₂BiI₃)

En el compuesto mixto yoduro de tetraetilfosfonio, metilamonio y bismuto (Et₄P₂BiI₃) con estequiometría 2:0:1 la preparación de perovskitas Ruddlesden-Popper propuestas por D. B. Mitzi se sintetizó pesando en un vial y en una balanza analítica dentro de una caja de atmósfera inerte las cantidades de 0 mmol de metilamonio, 0.695 mmol de yoduro de tetraetilfosfonio (Et₄PI ó C₈H₂₀PI) equivalentes a 192.5 mg y 0.348 mmol de yoduro de bismuto (BiI₃) equivalentes a 207 mg, posteriormente se añadió 1.5 mL de DMF:DMSO 1:1 y se puso en agitación por 2 horas a 120 °C. Luego del calentamiento y la agitación, en la caja de atmósfera inerte se depositaron por medio de spin coating 125 µL de la mezcla en vidrios de 2.4 x 2.4 cm, esto para generar 8 muestras a las cuales se les varió la temperatura de cristalización para estudiar su comportamiento.

3.2.5.2 Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n=2 (Et₄P₂MABi_{1.66}I_{4.66})

El compuesto mixto, yoduro de tetraetilfosfonio, metilamonio y bismuto (Et₄P₂MABi_{1.66}I_{4.66}) con estequiometría 2:1:1.6 (respectivamente) para la preparación de perovskitas Ruddlesden-Popper propuestas por D. B. Mitzi, se sintetizó pesando en un vial y en una balanza analítica dentro de una caja de atmósfera inerte las cantidades de 0.234 mmol de yoduro de metilamonio(MAI) equivalentes a 37.5 mg, 0.467 mmol de yoduro de tetraetilfosfonio (Et₄PI o C₈H₂₀PI) equivalentes a 129.4 mg y 0.389 mmol de yoduro de bismuto (BiI₃) equivalentes a 232 mg, posteriormente se añadió 1.5 mL de DMF:DMSO 1:1 y se puso en agitación por 2 horas a 120°C. Luego del calentamiento y la agitación

y en la caja de atmosfera inerte se depositaron por medio de spin coating 125 μ L de la mezcla en vidrios de 2.4 x 2.4 cm, esto para generar 8 muestras a las cuales se les varió la temperatura de cristalización para estudiar su comportamiento.

3.2.5.3 Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n3 ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_2\text{Bi}_{2.33}\text{I}_{6.33}$)

El compuesto mixto yoduro de tetraetilfosfonio, metilamonio y bismuto ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_2\text{Bi}_{2.33}\text{I}_{6.33}$) con estequiometria 2:2:2.33 respectivamente para la preparación de perovskitas Ruddlesden-Popper propuestas por D. B. Mitzi se sintetizó pesando en un vial y en una balanza analítica dentro de una caja de atmosfera inerte las cantidades de 0.353 mmol de yoduro de metilamonio(MAI) equivalentes a 56.6 mg, 0.353 mmol de yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{PI}$) equivalentes a 97.6 mg y 0.411 mmol de yoduro de bismuto (BiI_3) equivalentes a 245 mg, posteriormente se añadió 1.5mL de DMF:DMSO 1:1 y se puso en agitación por 2 horas a 120 °C. Luego del calentamiento y la agitación y en la caja de atmosfera inerte se depositaron por medio de spin coating 125 μ L de la mezcla en vidrios de 2.4 x 2.4 cm, esto para generar 8 muestras a las cuales se les varió la temperatura de cristalización para estudiar su comportamiento.

3.2.5.4 Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n4 ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_3\text{Bi}_3\text{I}_8$)

El compuesto mixto yoduro de tetraetilfosfonio, metilamonio y bismuto ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_3\text{Bi}_3\text{I}_8$) con estequiometria 2:3:3 respectivamente para la preparación de perovskitas Ruddlesden-Popper propuestas por D. B. Mitzi se sintetizó pesando en un vial y en una balanza analítica dentro de una caja de atmosfera inerte las cantidades de 0.425 mmol de yoduro de metilamonio(MAI) equivalentes a 68.2 mg, 0.283 mmol de yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI o $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{PI}$) equivalentes a 78.4 mg y 0.425 mmol de yoduro de bismuto (BiI_3) equivalentes a 253 mg, posteriormente se añadió 1 mL de DMF:DMSO 1:1 y se puso en agitación por 12

horas a 120 °C, posteriormente se agregaron 0.5 mL de DMF:DMSO 1:1 y se dejó en agitación durante 2 horas más. Luego del calentamiento y la agitación y en la caja de atmosfera inerte se depositaron por medio de spin coating 125 µL de la mezcla en vidrios de 2.4 x 2.4 cm, esto para generar 8 muestras a las cuales se les varió la temperatura de cristalización para estudiar su comportamiento dando como resultado lo que parece ser dos fases en donde influye la temperatura de cristalización.

3.2.5.5 Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n5 ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_4\text{Bi}_{3.66}\text{I}_{9.66}$)

El compuesto mixto yoduro de tetraetilfosfonio, metilamonio y bismuto ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_4\text{Bi}_{3.66}\text{I}_{9.66}$) con estequiometria 2:4:3.66 respectivamente para la preparación de perovskitas Ruddlesden-Popper propuestas por D. B. Mitzi se sintetizó pesando en un vial y en una balanza analítica dentro de una caja de atmosfera inerte las cantidades de 0.473 mmol de yoduro de metilamonio(MAI) equivalentes a 75.9 mg, 0.236 mmol de yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI o $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{PI}$) equivalentes a 65.4 mg y 0.433 mmol de yoduro de bismuto (BiI_3) equivalentes a 258 mg, posteriormente se añadió 1 mL de DMF:DMSO 1:1 y se puso en agitación por 12 horas a 120 °C, pasadas las 12 horas se agregaron 0.5 mL de DMF:DMSO 1:1 y se dejó en agitación durante 2 horas más. Luego del calentamiento y la agitación y en la caja de atmosfera inerte se depositaron por medio de spin coating 125 µL de la mezcla en vidrios de 2.4 x 2.4 cm, esto para generar 8 muestras a las cuales se les varió la temperatura de cristalización para estudiar su comportamiento dando como resultado lo que parece ser la misma fase, pero degradándose conforme fue tratado con mayor.

3.2.6 Condiciones de deposición de las películas de TiO₂

La practicidad del TiO₂ para disolverse y depositarse homogéneamente por medio de spin coating radica en el hecho de que se puede trabajar en condiciones normales de laboratorio, por tal razón la deposición tanto de la capa planar como la mesoporosa de este material se realizó fuera de la caja de atmosfera inerte, aunque la preparación de las disoluciones si se llevó a cabo en dicha caja de guantes.

Para la preparación de la capa planar de todos los espectros de DRX utilizados para caracterización y posterior análisis, se utilizaron 125 µL de isopropoxido (trietanolamina) de Titanio (IV), que se disolvieron en, 2 mL de alcohol isopropílico (AIP) y se homogeneizó con agitación magnética a temperatura ambiente durante 15 minutos. La película mesoporosa se preparó pesando en balanza analítica, 158 mg de pasta activa de TiO₂ marca DYESOL, la cual se disolvió con 1.8 mL de etanol, posteriormente se homogeneizo durante 2 horas con agitación magnética a temperatura ambiente.

La deposición de dichas capas se realizó en vidrios comunes de 4.8 x 4.8 cm², por medio de spin coating en un *Laurell WS-650-23 B spin coater*, esparciendo 800 µL de dichas soluciones (primero la capa planar, posterior a un tratamiento térmico de 10 minutos a 120 °C para evaporar solventes, después la mesoporosa con el mismo tratamiento térmico mencionado) sobre la superficie de los vidrios lavados y se procedió a la fijación con un programa de revoluciones ascendentes, primero 10 segundos a 700 rpm, seguido de 10 segundos a 1000 rpm y por ultimo 30 segundos a 2000 rpm.

Por último, se sinterizó en una plancha de alta temperatura y con rampas ascendentes programadas, descritas en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Rampa de temperatura para sinterización de TiO₂

Etapa	Temperatura inicial	Temperatura final	Rampa	Remanencia
1	25°C	250°C	10°C/minuto	
2	250°C	250°C		10 minutos
3	250°C	500°C	10°C/minuto	
4	450°C	500°C		60 minutos
5	450°C	50°C	10°C/minuto	Aprox. 3hrs

Los lavados de los vidrios se realizaron con ultrasonido por 5 minutos con *Hellmanex 300* en una concentración v/v del 2% en agua desionizada, que posteriormente se enjuagaron con agua desionizada y con ayuda de una pisseta; se sonicaron nuevamente pero ahora en alcohol isopropílico igualmente por 5 minutos, posterior a un enjuague con agua desionizada se secaron con aire seco de un compresor. Como tratamiento final y para eliminar residuos orgánicos microscópicos se utilizó un *UVO-Cleaner®* durante 5 minutos.

Estas capas se utilizaron con el único objetivo de fijar sobre ellas los compuestos de estudio emulando la configuración por capas de las celdas solares a base de perovskita ya reportadas y comúnmente utilizadas.

3.2.7 Condiciones de deposición de las películas de Perovskita

Todas las películas de compuestos tipo perovskita descritos en este trabajo se depositaron por medio de spin coating dentro de una caja de atmosfera inerte en un *Personal Spin Coater* de *Ossila*, las condiciones de deposición de todas las capas de estudio se realizó a 2000 rpm durante 30 segundos y variando las condiciones de tratamiento térmico para agregar energía al sistema y fomentar la cristalización de los compuestos, dicho tratamiento es descrito en el apartado específico de la preparación de los compuestos (a partir del apartado 3.2.3).

3.2.8 Disposición de Residuos

La elaboración de las celdas solares de capa fina tipo perovskita y en estado sólido tienen la ventaja de ser dispositivos que necesitan de muy pocos reactivos y por ende dejar muy pocos residuos. A pesar de lo anteriormente dicho, todas las mezclas de reacción que sintetizaban a sistema perovskita (apartados 3.2.3 al 3.2.5.5) y se encontraban como sobra dentro de viales de 15 mL, fueron lavados con acetona que posteriormente se depositaron en el colector C y los solventes de los lavados de los precursores en el colector D del sistema de deposición de residuos de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Por otro lado, las disoluciones de las capas de TiO_2 se lavaron con etanol y acetona y se dispusieron en el contenedor A del sistema de deposición de residuos.

Todas las muestras depositadas en vidrio se dispusieron en el colector de vidrio impregnado con residuos peligrosos.

Capítulo 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se abordarán las especificaciones técnicas de los instrumentos y los materiales utilizados para el desarrollo de esta tesis, así como las condiciones utilizadas a la hora de sintetizar los compuestos y las condiciones de trabajo.

4.1 Caracterización

Una vez obtenidas las mejores condiciones de cristalización para cada sistema, se procedió a preparar las muestras de nuevo y posteriormente caracterizar las muestras por medio de diferentes técnicas descritas en este capítulo.

4.1.1 Absorbancia

4.1.1.1 Absorbancias de los sistemas de $n=1$ a $n=5$

Los cristales formados a partir de la ecuación de Mitzi solo varían en su estequiometría mas no en sus precursores (a excepción del $n=1$ que carece del catión metilamonio) por lo que es de suponer que cristalizarían en más de una fase esto si el bismuto se coordina en distintos estados de oxidación y por ende atrae más cationes que los que se esperaría para formar una perovskita y por último cristalizar en otro complejo. Sin embargo se partió de la suposición empírica, dado que hay cada vez más perovskitas con distintos metales o compuestos orgánicos reportados^[24], de que si el catión de fosfonio es ligeramente mayor al de metilamonio al igual que como ocurre con los metales coordinantes plomo y bismuto respectivamente, en relación a la ecuación de tolerancia de Goldschmidt, se podrían acomodar en forma de perovskita tomando

con menor importancia el número de oxidación y atribuyéndole más al impedimento estérico y complementado con la Hipótesis de Mitzi para saturar el sistema y limitar la formación de posibles compuestos ajenos a la fase cristalina perovskita, se obtuvieron muy semejantes espectros de absorbancia entre las diferentes mezclas de reacción descritas en el apartado 3.2.5.

Como se puede observar en la Figura 4.1, en algunos casos por la ley de Beer la concentración del compuesto es tanta que se dispersa mucho la luz por lo que en los espectros con mayor concentración se presenta ruido, aunado a que los compuestos trabajados presentan efecto de fotoluminiscencia.

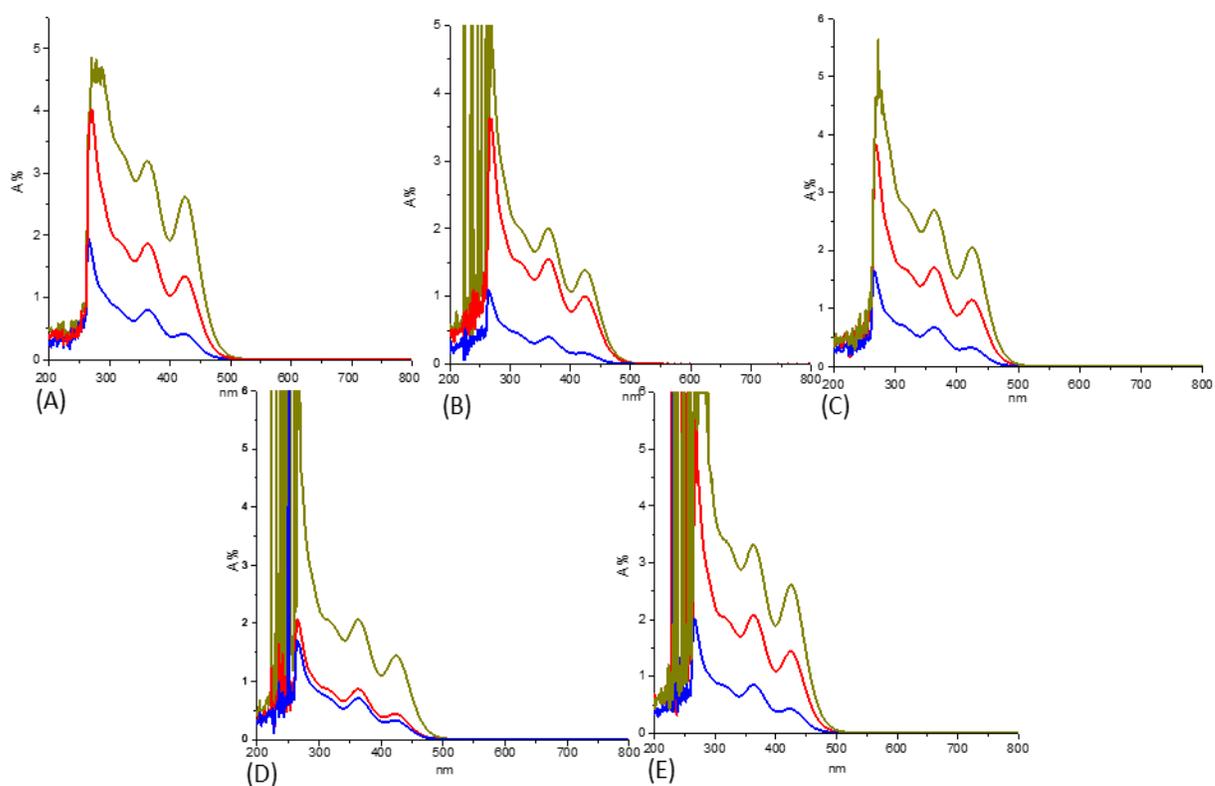


Figura 4.5 Porcentaje de absorbancia en dilución con DMF/DMSO de (A) $n=1$, (B) $n=2$, (C) $n=3$, (D) $n=4$, (E) $n=5$.

Las concentraciones utilizadas en la Figura 4.1 fueron las siguientes:

- Los espectros en rojo de las cinco graficas corresponden a una disolución de 2.5 μL de la mezcla de reacción de $n=1$ a $n=5$ (ver apartado 3.2.5), disueltos en 3 mL de mezcla de solventes DMF/DMSO 1:1 en una cubeta de cuarzo
- Para los espectros en azul de las cinco graficas se partió de la dilución anterior de un volumen total de 3 mL + 2.5 μL , se le retiraron 1.5 mL a la cubeta de cuarzo y se le añadieron 1.5 mL de mezcla de solventes DMF/DMSO 1:1.
- Por último, los espectros en verde fueron preparados y analizados a partir de la cubeta con la solución anterior más 2.5 μL de la mezcla de reacción a analizar ($n=1$ a $n=5$).

4.1.2 Transmitancia

4.1.2.1 Transmitancia de Yoduro de Metilamonio y bismuto 3:2 (MAI: BiI₃ 3:2)

El compuesto que sirvió de base para las estequiometrias utilizadas en el presente trabajo fue el 2D yoduro de metilamonio y bismuto ($\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$) dado que ya está reportada su síntesis, así como su band gap y muy recientemente buena eficiencia en combinación con la perovskita 3D MAPbI_2 .^[64]

Como se observa en el apartado 4.1.6.1 al 4.1.6.4 dependiendo de la estequiometria utilizada, el compuesto cristaliza en diferentes complejos dando como resultado variaciones en los patrones de DRX siendo el más estable el trabajado con estequiometria 3:2 y que independientemente de sus distintas condiciones de cristalización en el espectro de Transmitancia se observa una tendencia con respecto a las temperaturas de cristalización (ver Figura 4.2) siendo las que superan los 140 °C los que empiezan a mostrar una disminución en la transmitancia después de los 500 nm, esto debido a la dispersión de los microcristales y la posible descomposición y posterior evaporación del yoduro de

metilamonio lo que haría que el yoduro de bismuto (BiI_3) quede sin reaccionar y por ende la capa delgada depositada sea más opaca dado que los cristales del BiI_3 son negros lo cual indica que absorben más la radiación visible y tienen un mayor band gap que la perovskita formada por lo que se presenta menor transmitancia y menor elevación de la curva a los 450 nm.

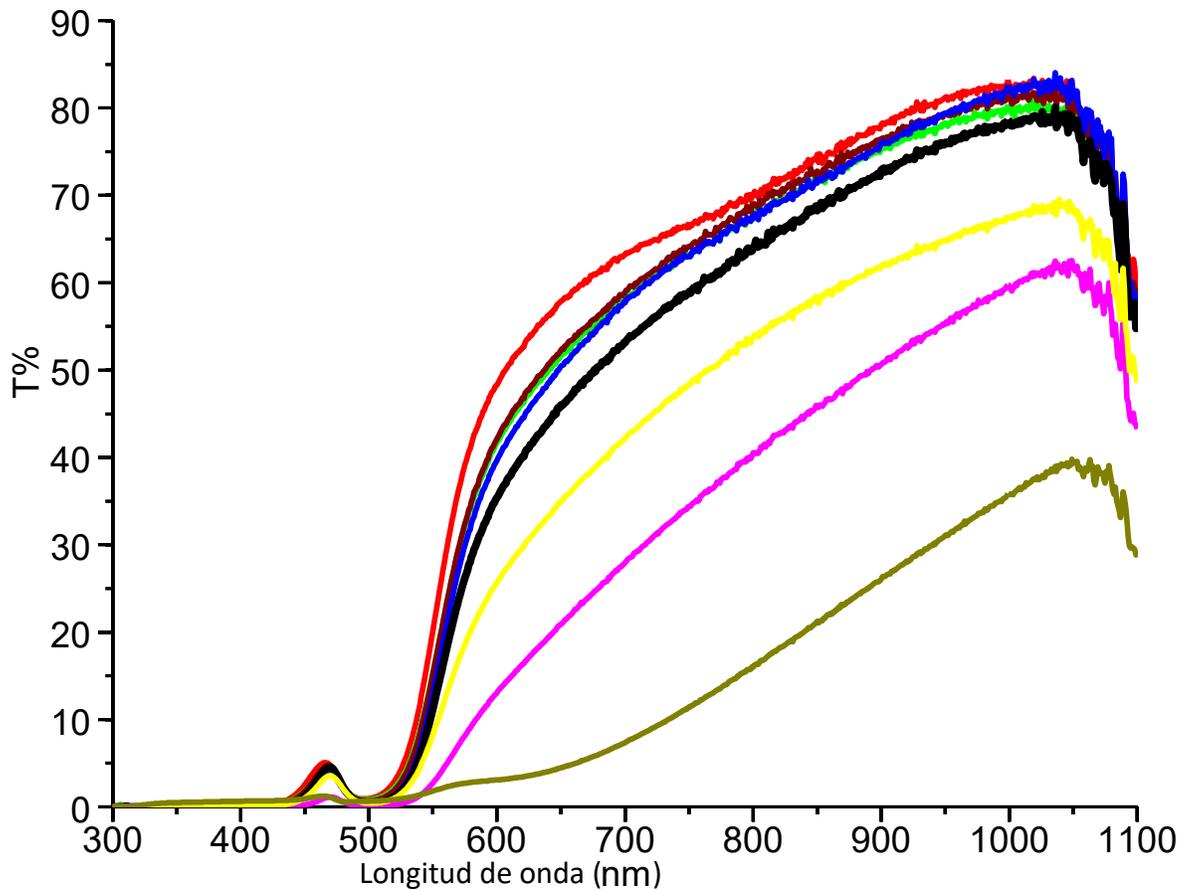


Figura 4.2 Espectros de transmitancia a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de Metilamonio y bismuto 3:2; en rojo se observa la cristalización del compuesto a temperatura ambiente, en verde a 80 °C, en vino a 100 °C, en azul a 120 °C, en negro y como ultimo espectro igual a los anteriores a 140 °C, y en Magenta, Amarillo y verde oscuro, a 160, 180 y 200 °C respectivamente.

4.1.2.2 Transmitancia de Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto 3:2 (Et₄PI: BiI₃ 3:2)

El yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto con estequiometría 3:2 se utilizó como estequiometría principal de estudio bajo la premisa de que el catión tetraetilfosfonio es semejante al metilamonio y debido a que esta estequiometría es la reportada en el sistema MAI:BiI₃ que actualmente está reportado con una eficiencia de conversión energética mayor al 1% y un band gap de semiconductor de 2.4 eV^[24].

En la Figura 4.3 se pueden observar los diferentes espectros de transmitancia correspondientes a las diferentes temperaturas de cristalización posterior a la deposición de una capa delgada de la mezcla de reacción preparada en el apartado 3.2.4.3.

Como se puede apreciar, en concordancia con su espectro de DRX (ver Figura 4.34a), todas las gráficas corresponden a un mismo compuesto que absorbe aproximadamente a los 450 nm y transmite aproximadamente a 500 nm.

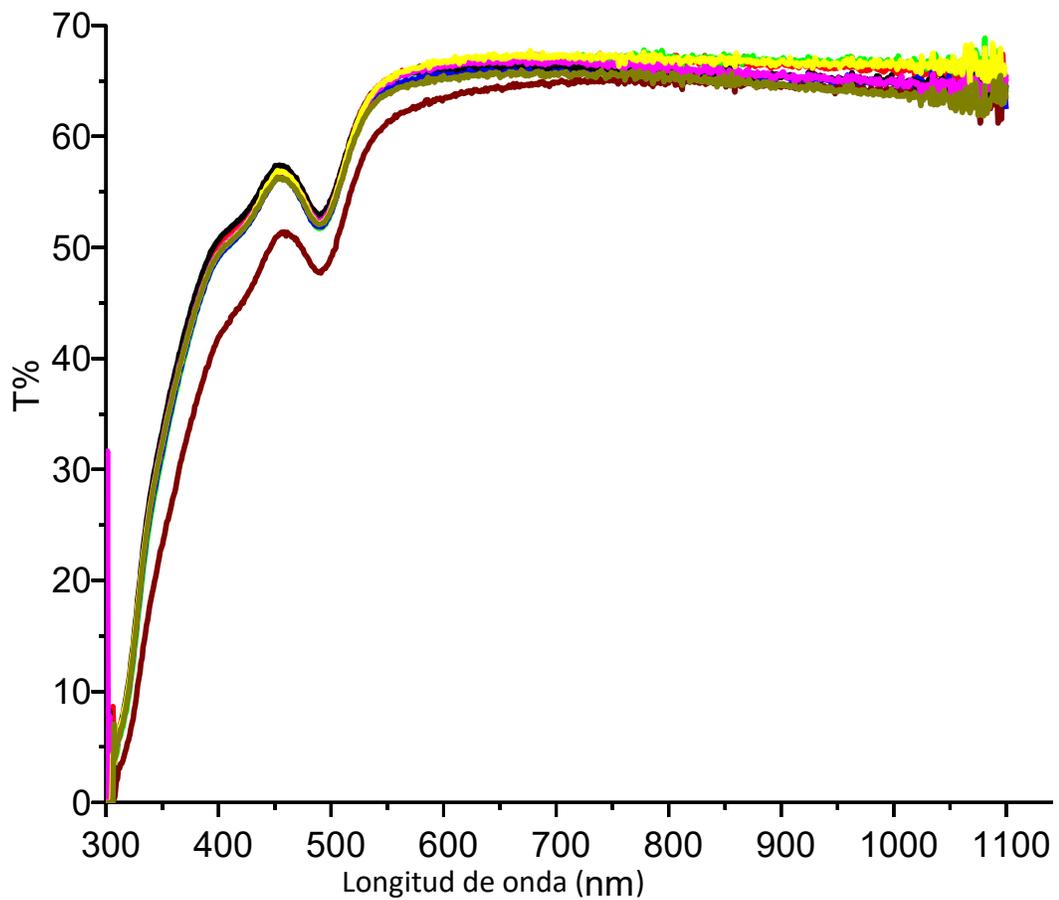


Figura 4.3 Espectros de transmitancia a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto 3:2; en rojo se observa la cristalización del compuesto a temperatura ambiente, en verde a 80°C, en vino a 100°C, en azul a 120°C, en negro a 140°C, en Magenta a 160°C, en Amarillo 180°C y verde oscuro a 200°C.

4.1.2.3 Transmitancia de Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 2:1 ($\text{Bu}_4\text{PI: BiI}_3$ 2:1)

Se decidió no añadir las transmitancias del compuesto con estequiometría 1:1 dado que dichas transmitancias fueron semejantes a las de esta estequiometría pero con algunas perturbaciones y variaciones muy marcadas lo cual se atribuye a que el bismuto se coordinó distinto y cristalizó en algunos otros compuestos por lo que ocasionó dichas variaciones, aunado a que en dicho compuesto se estudiaron las variaciones en los tiempos de cristalización mas no las temperaturas y como lo muestran los espectros de DRX del apartado 4.1.6.6 tiende a cristalizar en lo mismo a partir de 80°C , y a descomponerse o reaccionar en algo distinto a los 120°C dado que existen variaciones en la intensidad de los picos, a dicha temperatura casi desaparece el pico característico que se encuentra aproximadamente a los 8.5 grados 2θ (ver Figura 4.32a); pero en el caso de este compuesto con estequiometría 2:1 se pudo confirmar su estabilidad a la hora de cristalizar incluso sometándose a diferentes temperaturas (ver Figura 4.33b). Por lo que se realizó la comparación de los espectros de transmitancia como lo muestra la Figura 4.4, corroborando lo que arrojó el estudio de DRX.

Como se puede observar a los 350 nm y a los 425 nm se nota una perturbación que refleja en donde comienza a absorber la luz, sin embargo podría deberse a que el compuesto analizado se encuentra directamente en contacto con TiO_2 lo cual en esa unión podría darse un desplazamiento del band gap del compuesto y provocar el fenómeno descrito, también al hecho de que el catión fosfonio a diferencia del amonio, contiene dos nubes de electrones con carga parcial positiva que coordinan en una configuración de perovskita 2D, estas nubes pueden tener distintos valores de absorción y emisión debido a que presentan un distinto ambiente químico según las capas de octaedros arriba o debajo de dicha nube electrónica como lo sugiere la Figura 4.40 del apartado 4.2.1; por último, otra razón podría ser que sobre la capa fijada se encontraran cristales de yoduro de bismuto o de yoduro de fosfonio sin reaccionar o descomponiéndose (esto

último observando que a partir de los 80 °C apenas se comienza a formar un pico a los 675 nm), pero fuera de las perturbaciones mencionadas, se puede constatar que en efecto todas las mediciones corresponden al mismo compuesto.

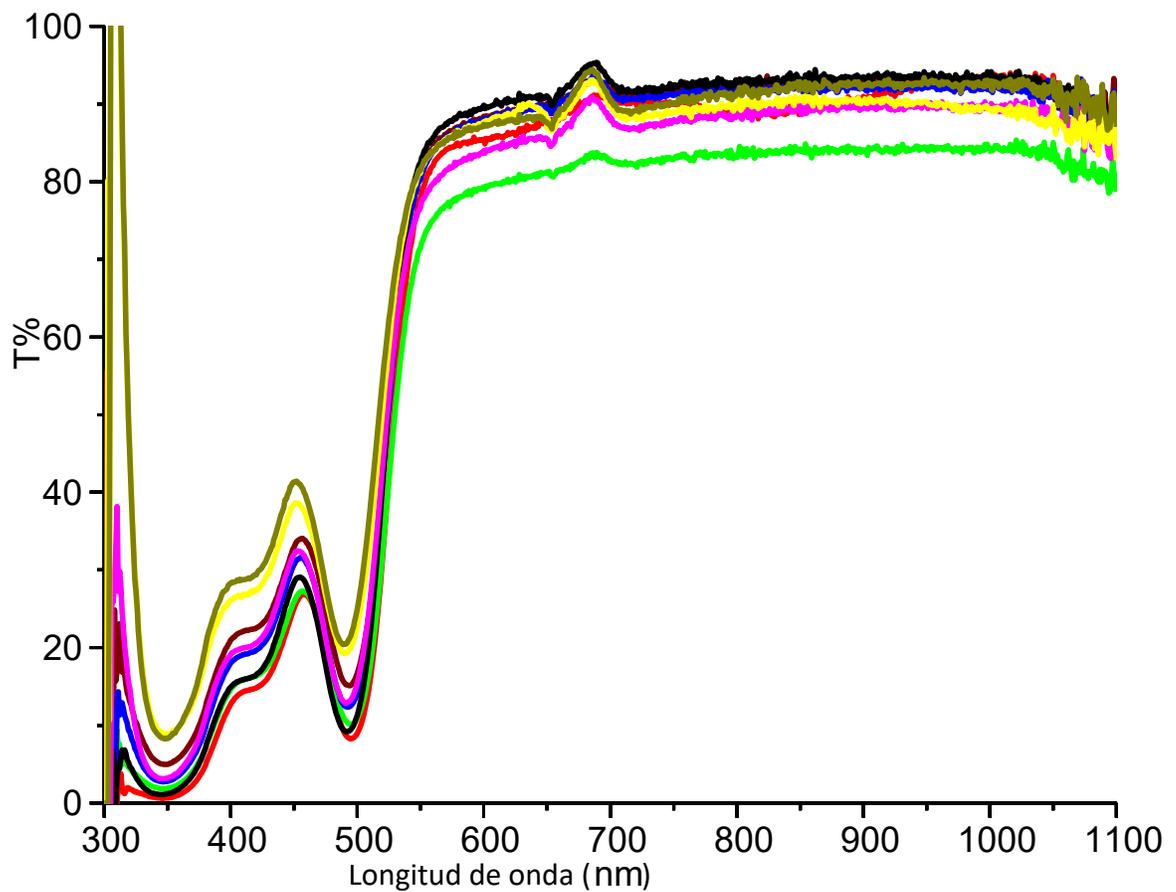


Figura 4.4 Espectros de transmitancia a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 2:1; en rojo se observa la cristalización del compuesto a temperatura ambiente, en verde a 80°C, en vino a 100°C, en azul a 120°C, en negro a 140°C, en Magenta a 160°C, en Amarillo 180°C y verde oscuro a 200°C.

4.1.2.4 Transmitancia de Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n=1 ($\text{Et}_4\text{P}_2\text{BiI}_3$)

Básicamente esta estequiometria es equivalente a $\text{Et}_4\text{PI}:\text{BiI}_3$ 2:1 por lo que era de esperarse que la forma mas no las intensidades de los espectros de transmitancia fueran semejantes al del apartado 4.1.2.2, esto debido a que como se describe en su preparación (apartados 3.2.4.3 y 3.2.5.1) el compuesto con estequiometria 3:2 está en una disolución final de 433.1mg de sólidos y 2.1mL de solventes (DMF/DMSO 1.1:1), mientras que el de estequiometria 2:1 tiene 399.5mg disueltos en 1.5mL de DMF/DMSO 1:1, por lo que al estar más dispersos en la solución (los microcristales) se fijan igualmente con más dispersión en el vidrio formando una capa final más delgada lo que explica porque a diferencia de la transmitancia referida en el apartado 4.1.2.2 en la cual a una longitud de onda de 300 nm se presenta una transmitancia menor a 10% en todos los casos y en el caso de esta, la muestra tratada a 120°C es la que presenta la menor transmitancia que de igual manera es mayor pero con el mismo comportamiento de absorción y transmisión (ver Figura 4.5) que como se mencionó anteriormente se le podría atribuir también a una coordinación distinta del bismuto lo que generaría complejos opacos que provocarían lo mencionado.

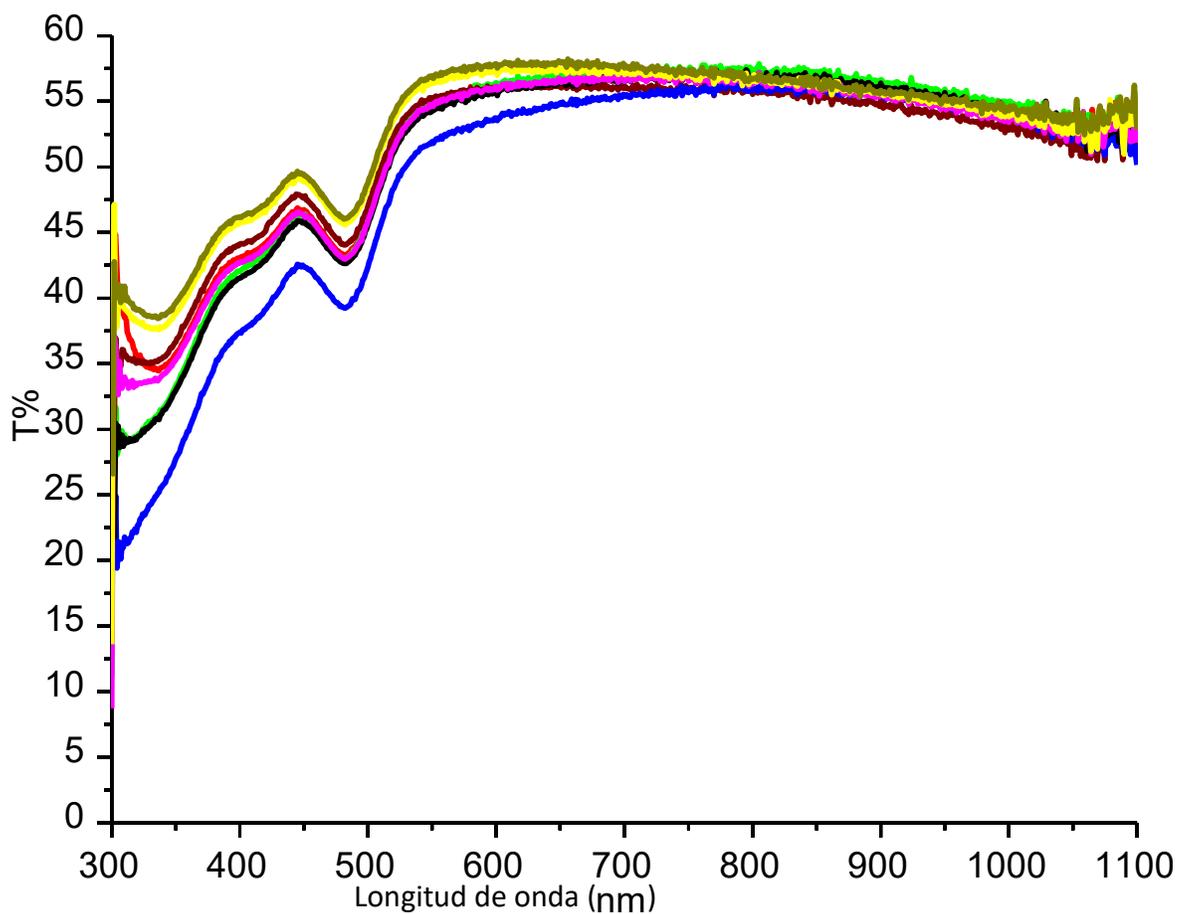


Figura 4.5 Espectros de transmitancia a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de tetraetilfosfonio, metilamonio y bismuto 2:0:1; en rojo se observa la cristalización del compuesto a temperatura ambiente, en verde a 80°C, en vino a 100°C, en azul a 120°C, en negro a 140°C, en Magenta a 160°C, en Amarillo 180°C y verde oscuro a 200°C.

4.1.2.5 Transmitancia de Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n=2
 $(\text{Et}_8\text{P}_2\text{MABi}_{1.66}\text{I}_{4.66})$, n3 $(\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_2\text{Bi}_{2.33}\text{I}_{6.33})$, n4
 $(\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_3\text{Bi}_{3}\text{I}_8)$, n5 $(\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_4\text{Bi}_{3.66}\text{I}_{9.66})$

Todos los espectros de Transmitancia de los compuestos n=2 a n=5 analizados en el presente trabajo presentan la misma tendencia con respecto a las distintas temperaturas de cristalización por lo que se hace la suposición que corresponden al mismo compuesto, pero distintamente cristalizado dado que conforme aumenta el valor de n en la ecuación de Mitzi aumenta la cantidad de yoduro de metilamonio (MAI) en el sistema y esto afecta muy poco en la perturbación de los espectros dando a suponer que en efecto se trata de un compuesto semejante pero como se puede observar, conforme se va añadiendo más MAI al sistema el pico principal que señala una gran absorción se va desplazando a la derecha ósea a una longitud de onda de menor energía, esto atribuido directamente al MAI dado que en los sistemas con mayor cantidad de dicho compuesto conforme se utiliza un tratamiento térmico mayor a los 100°C como el de 120°C (representado en color azul en todas las Figuras a continuación, de la 4.6 a la 4.9) se puede observar cómo baja considerablemente la transmitancia, efecto atribuido a la descomposición térmica del compuesto orgánico así como a vapor de agua posiblemente absorbida por tal reactivo dado que se ha reportado su labilidad y su gran higroscopicidad, que afecta drásticamente las propiedades de cristalización del sistema, esto último siendo la causa de que los compuestos de perovskita y plomo que son los que presentan el récord de eficiencia de conversión energética (PCE), sean inestables a condiciones ambientales^[4]. Y con respecto a la labilidad, de la Figura 4.7 a la 4.9 se puede observar que en el espectro verde oscuro correspondiente a un tratamiento térmico de 200°C, se desplaza drásticamente a una zona de más energía la señal que corresponde a la absorción del compuesto formado y de hecho se parece más a los del sistema n=1 que no contienen MAI por lo que se comprueba que dichas condiciones si afectan la integración del catión metilamonio a la red de perovskita 2D (Ruddlesden-Popper) formada por el

yoduro de tetraetilfosfonio y el yoduro de bismuto, comprobado también en el análisis de los espectros de DRX anexados en la sección 4.1.6.10 al 4.1.6.14 de este trabajo.

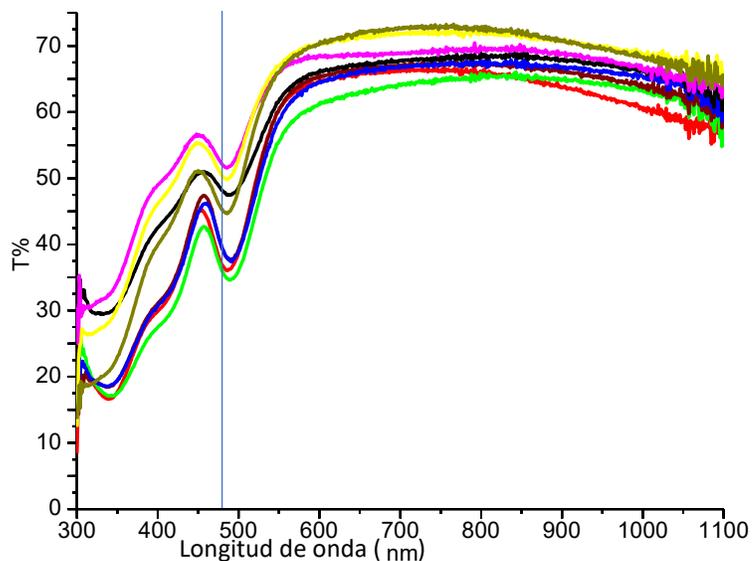


Figura 4.6 Espectros de transmitancia a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de tetraetilfosfonio, metilamonio y bismuto $n=2$; en rojo se observa la cristalización del compuesto a temperatura ambiente, en verde a 80°C, en vino a 100°C, en azul a 120°C, en negro a 140°C, en Magenta a 160°C, en Amarillo 180°C y verde oscuro a 200°C.

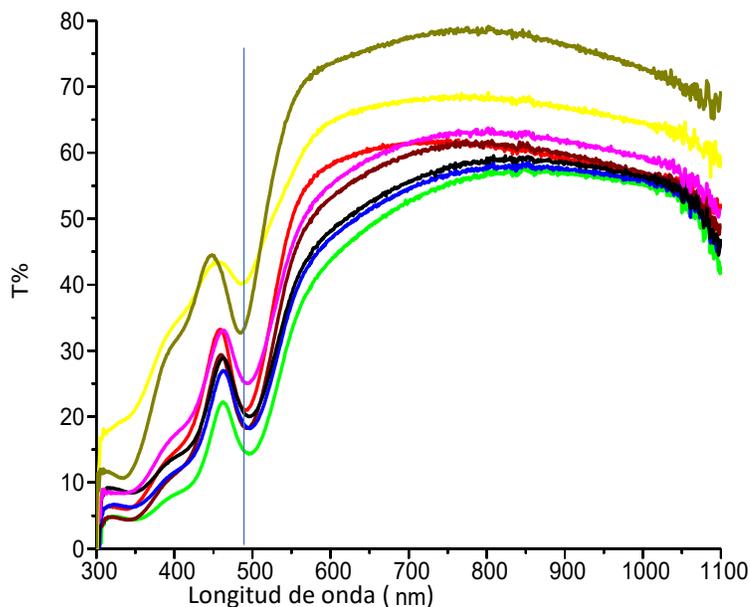


Figura 4.7 Espectros de transmitancia a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de tetraetilfosfonio, metilamonio y bismuto $n=3$; en rojo se observa la cristalización del compuesto a temperatura ambiente, en verde a 80°C, en vino a 100°C, en azul a 120°C, en negro a 140°C, en Magenta a 160°C, en Amarillo 180°C y verde oscuro a 200°C.

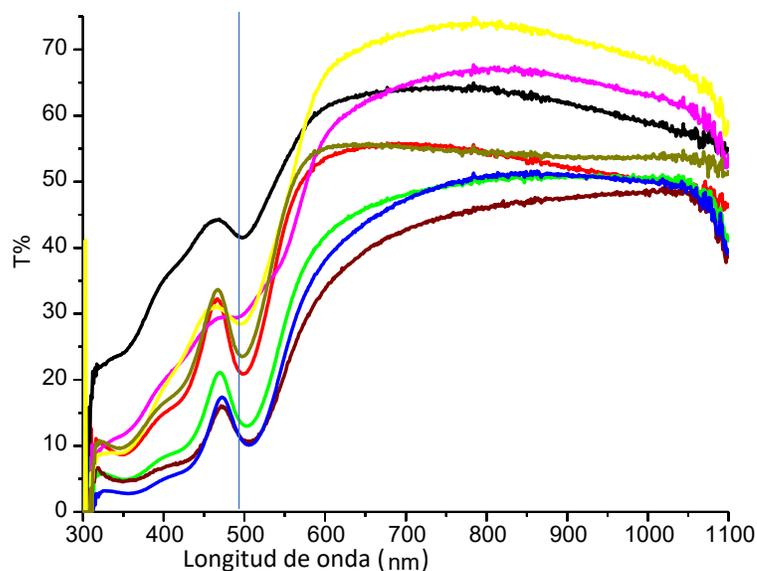


Figura 4.8 Espectros de transmitancia a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de tetraetilfosfonio, metilamonio y bismuto $n=4$; en rojo se observa la cristalización del compuesto a temperatura ambiente, en verde a 80°C , en vino a 100°C , en azul a 120°C , en negro a 140°C , en Magenta a 160°C , en Amarillo 180°C y verde oscuro a 200°C .

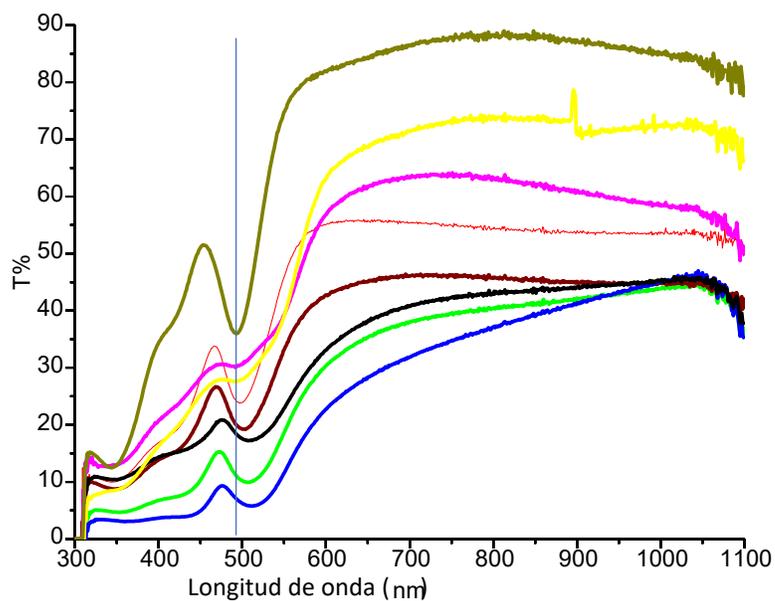


Figura 4.9 Espectros de transmitancia a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de tetraetilfosfonio, metilamonio y bismuto $n=5$; en rojo se observa la cristalización del compuesto a temperatura ambiente, en verde a 80°C , en vino a 100°C , en azul a 120°C , en negro a 140°C , en Magenta a 160°C , en Amarillo 180°C (presenta error de medición después de los 700nm debido a que la muestra se movió en el momento de la medición) y verde oscuro a 200°C .

4.1.3 Reflectancia difusa

En esta sección se calculará y reportará el band gap de los compuestos cuya reflectancia difusa si se pudo obtener, para dicho cálculo se tomará solo la muestra del compuesto que presenta mejor definición y mayor intensidad en el difractograma de rayos X.

4.1.3.1 Reflectancia difusa y cálculo del band gap del Yoduro de metilamonio y bismuto 3-2 MAI-BiI₃ 3-2

Como lo muestra la Figura 4.10 en todos los casos se observan las mismas señales pero se puede observar que los picos de reflexión se comienzan a desplazar hacia una zona de mayor energía fenómeno que se puede atribuir más al espesor de la película depositada que a la degradación del metilamonio dado que en todos los espectros de DRX de este compuesto se puede observar que en efecto en todos los casos es el mismo compuesto por lo que en lugar de atribuirle tal desplazamiento a una deficiente cristalización, se lo atribuimos a microcristales de yoduro de bismuto que se formaron al pasar del spinner a la plancha de calentamiento ya que conforme se utiliza una mayor temperatura de cristalización mayor es el choque térmico que sufre el solvente residual lo que podría generar microburbujas o fracturas en la capa depositada homogéneamente.

Ya que se trata del mismo compuesto se utilizó solo la muestra cristalizada con tratamiento térmico de 160°C, para realizar el cálculo del band gap de dicho compuesto.

Para el cálculo del band gap primero se calculó el factor de Kubelka-Munk y se transformó las unidades del eje de las abscisas en electronvoltios dado que

son proporcionales (ver Figura 4.11). Posteriormente se utilizó una gráfica $Tauc$ (ver Figura 4.12) para encontrar en donde comienza la pendiente y extrapolar linealmente ambas tendencias (vertical y horizontal). Dicho calculo hace referencia a un tipo de transición directa permitida dado que, al momento de realizar la sustitución del exponente, solo con el elevado al cuadrado se obtuvo la pendiente característica para dicha situación, dando como resultado 2.4 eV de E_g , valor ya reportado^[30].

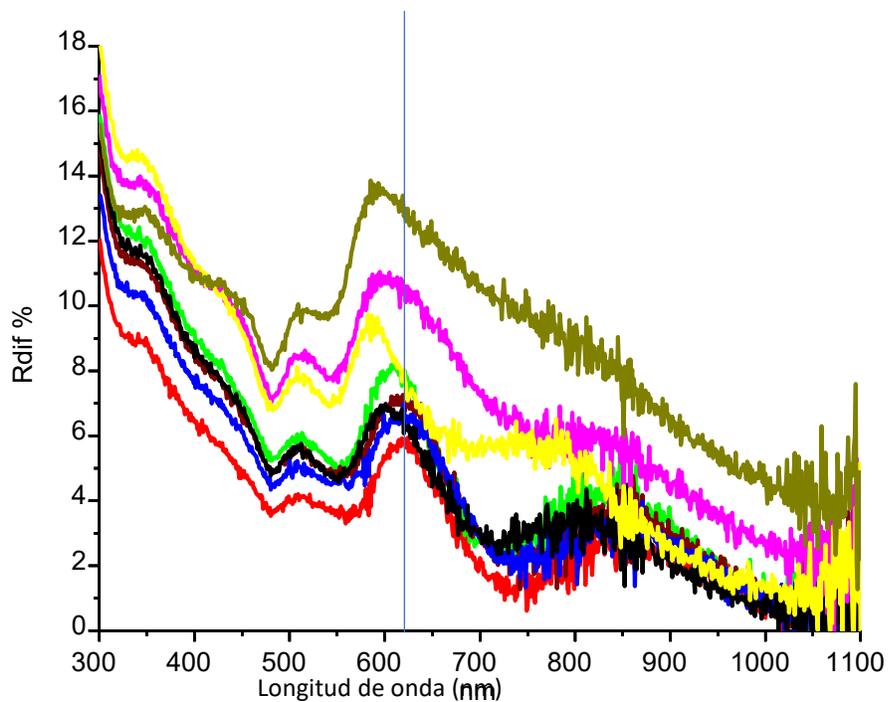


Figura 4.10 Espectros de Reflectancia difusa a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de metilamonio y bismuto 3:2; en rojo se observa el espectro correspondiente a una cristalización del compuesto a temperatura ambiente, en verde a 80°C, en vino a 100°C, en azul a 120°C, en negro a 140°C, en Magenta a 160°C, en Amarillo 180°C y verde oscuro a 200°C.

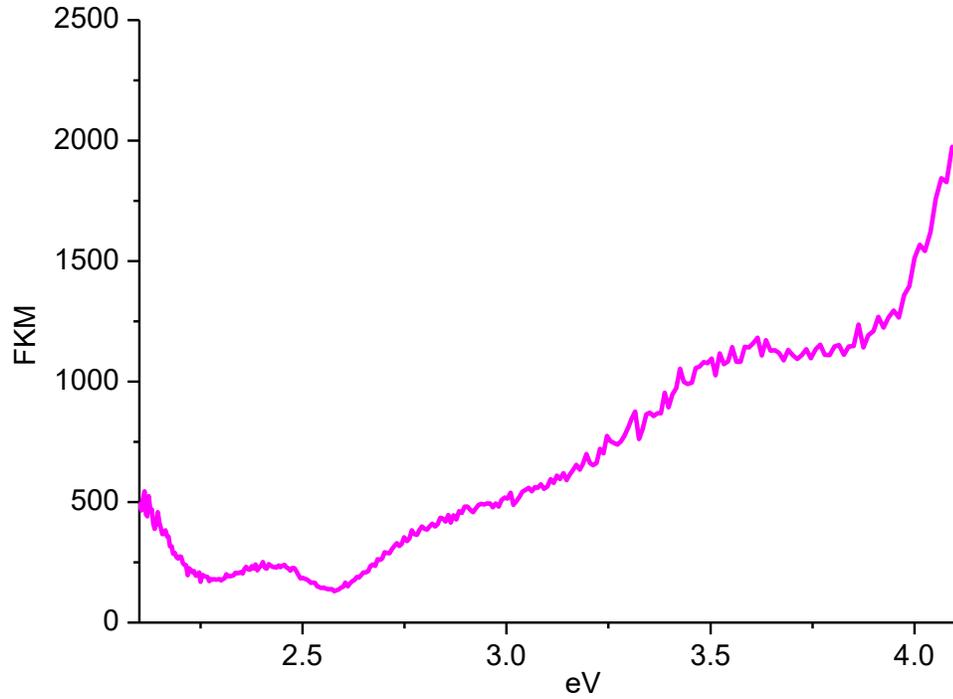


Figura 4.11 Factor de Kubelka-Munk vs. Energía en electronvoltios transformada del espectro de reflectancia difusa de una muestra de yoduro de metilamonio y bismuto con estequiometria 3:2.

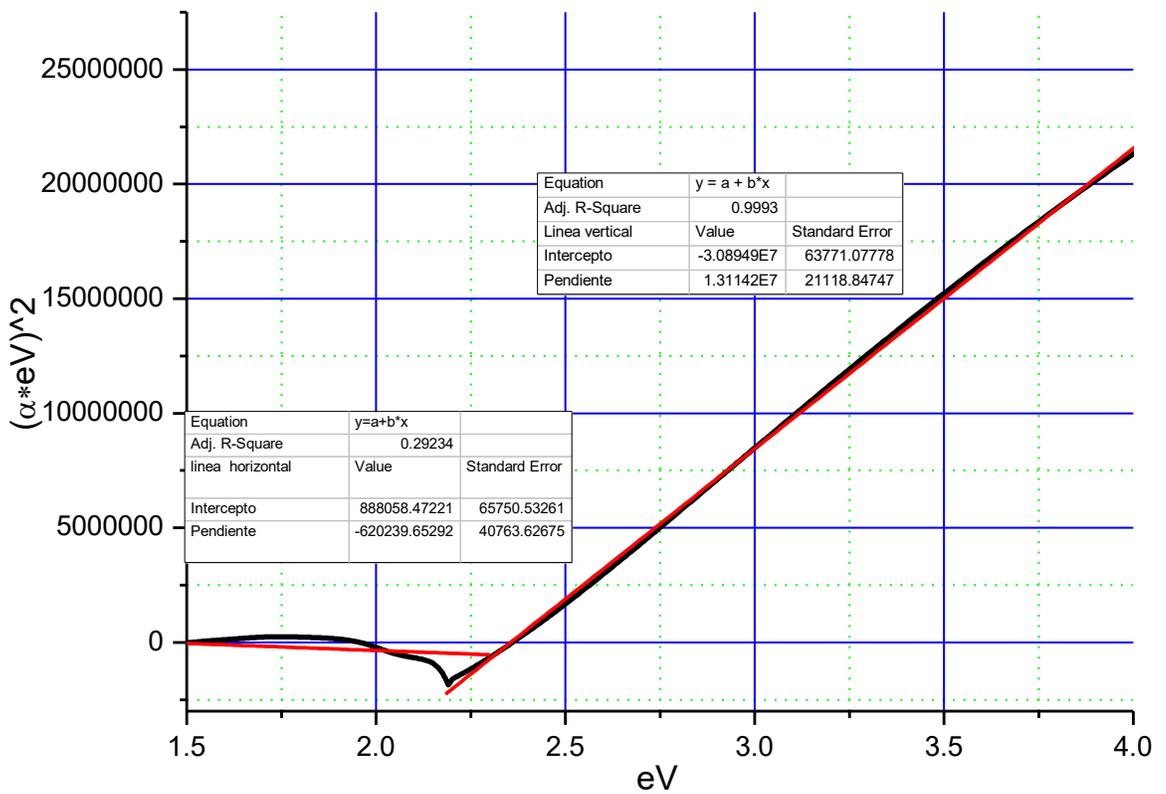


Figura 4.12 Grafica Tauc para cálculo del band gap del compuesto yoduro de metilamonio y bismuto con estequiometria 3:2; la intersección entre las dos líneas rojas ocurre a 2.4eV.

4.1.3.2 Reflectancia difusa y cálculo del band gap del Yoduro de tetraetilfosfonio y Plomo 1:1 (TEFI:PbI₂ 1:1)

Este compuesto no se estudió como todos los demás descritos en el presente trabajo dado que especialmente nos enfocamos en el bismuto como catión metálico, pero partiendo de la suposición anteriormente comentada de que el tetraetilfosfonio y el metilamonio comparten un tamaño de catión semejante, es posible combinarlo con el plomo y obtener igualmente una perovskita en 2D. el problema es que por falta de tiempo no se realizaron caracterizaciones por medio de DRX o alguna otra técnica, pero como ya se tenían películas preparadas se procedió a realizar la medición de reflectancia difusa ya que dicha prueba es muy rápida de realizarse.

La Figura 4.13 muestra las reflectancias difusas para el mismo compuesto a diferentes temperaturas de cristalización. En la figura 4.14 se transformaron los valores de la reflectancia difusa a los de la función de Kubelka-Munk. Por último, la Figura 4.15 muestra su respectiva grafica Tauc en la cual se utilizó solo la que tiene mejor porcentaje de reflectancia que resultó ser la tratada a 80 °C durante 60 minutos. El valor de band gap para este compuesto se calculó en 2.3 eV que como en el caso anterior (MAI:BiI₃ 3:2) se trata de una transición electrónica directa permitida.

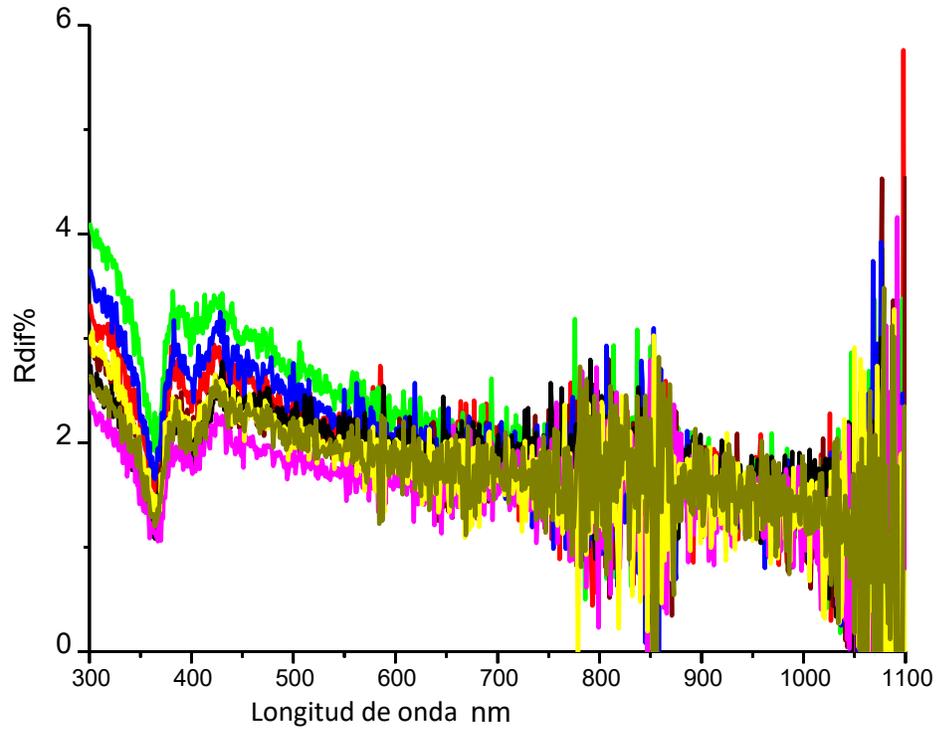


Figura 4.13 Espectros de Reflectancia difusa a diferentes temperaturas de cristalización para el sistema Yoduro de tetraetilfosonio y Plomo 1:1; en rojo se observa el espectro correspondiente a una cristalización del compuesto a temperatura ambiente, en verde a 80°C, en vino a 100°C, en azul a 120°C, en negro a 140°C, en Magenta a 160°C, en Amarillo 180°C y verde oscuro a 200°C.

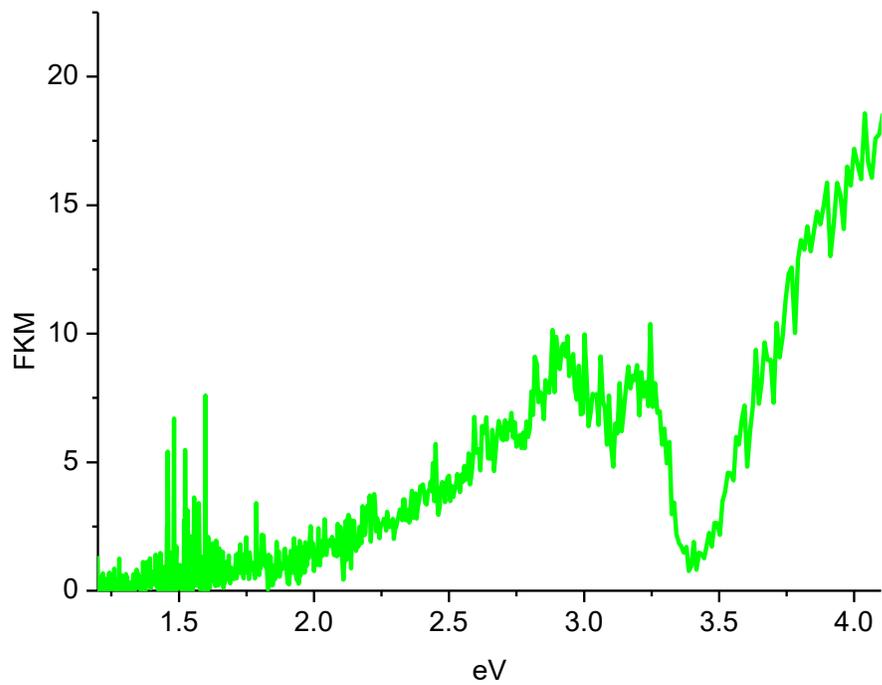


Figura 4.14 Factor de Kubelka-Munk vs. Energía en electronvoltios transformada del espectro de reflectancia difusa de una muestra de yoduro de tetraetilfosonio y plomo con estequiometría 1:1

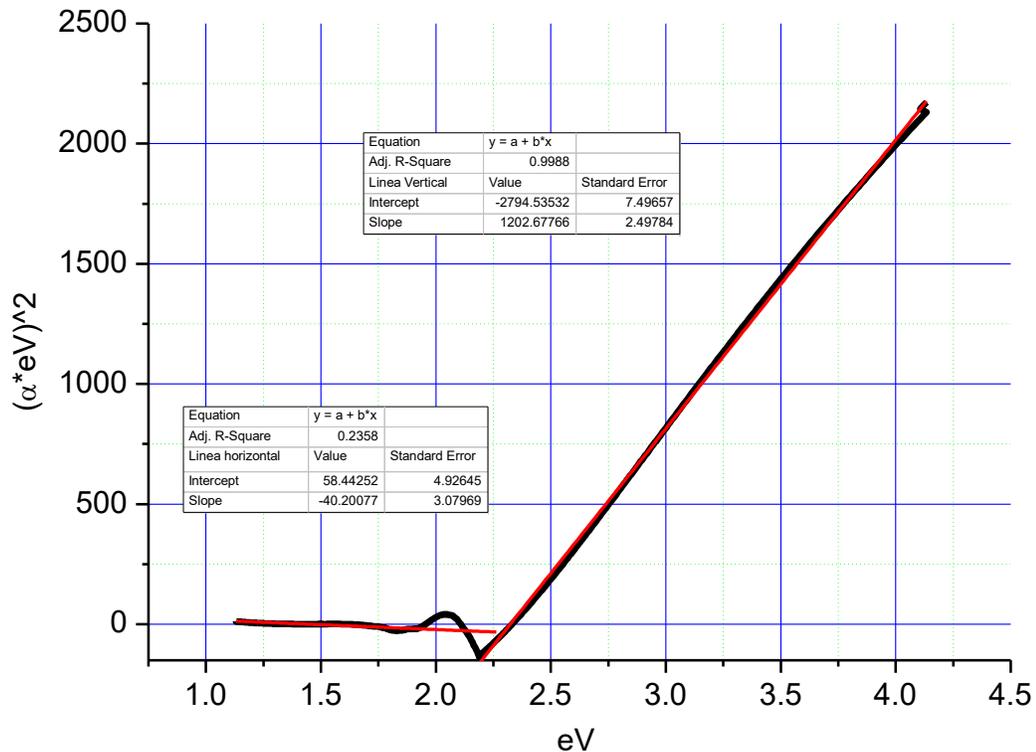


Figura 4.15 Grafica $Tauc$ para cálculo del band gap del compuesto yoduro de tetraetilfosfonio y plomo con estequiometria 1:1; la intersección entre las dos líneas rojas ocurre a 2.3eV.

4.1.3.3 Reflectancia difusa y cálculo del band gap del Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 2:1 (Bu₄PI:BiI₃ 2:1)

De este compuesto solo se tiene información que cristaliza a bajas temperaturas y de hecho cristaliza mucho mejor sin tratamiento térmico pero dejándolo reposar por días en una atmosfera inerte, originalmente este compuesto solo se trabajó para practicar y perfeccionar las técnicas y metodologías de síntesis y análisis principalmente por la limitante del costo, pero se estudió un poco más dado que cuando se comenzó con el presente trabajo el yoduro de tetrabutilfosfonio no se encontraba comercial y ahora sí, también porque en micrografías este compuesto con tal estequiometria era el que cristalizaba muy semejante en morfología al compuesto con la mejor eficiencia

de conversión energética (MAPbI_3), pero con diferente color ya que este compuesto primero es color naranja homogéneo y transparente y después de un tiempo se comienza a tornar opaco.

Con lo anterior mencionado se le prestó atención y se volvió a preparar más para estudiar todo lo anteriormente reportado en este capítulo, por lo que a continuación se muestra el espectro de reflectancia difusa (ver Figura 4.16) y se omitieron los demás por el hecho de que presentaban el mismo comportamiento óptico y seguían la misma tendencia de curvas, pero igualmente con muy poco índice de reflectividad.

La función de Kubelka-Munk (ver Figura 4.17) como en los casos anteriores se realizó previo al graficado T_{auc} para observar mejor el coeficiente de absorción, en este caso se utilizó el espectro de la muestra con tratamiento térmico de 80°C dado que es el que cristalizó con mayor intensidad.

En la Figura 4.18 se puede observar la gráfica T_{auc} para el cálculo del band gap para el compuesto Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 2:1, en donde la intersección de la gráfica ocurre a los 3.2 eV. Cabe señalar que la medición es muy pobre y ruidosa por lo que al grafico de la función de Kubelka-Munk se le realizó un procesado con la herramienta *smoothing* del programa *OriginPro8*, esto utilizando la mitad de los puntos, el método *Zavitzk-Golay* y un orden polinomial de 2, por lo que el valor no es de mucha confianza. Dicho lo anterior y tomando la misma metodología anteriormente aplicada para definir su transición electrónica, se determinó que es directa permitida.

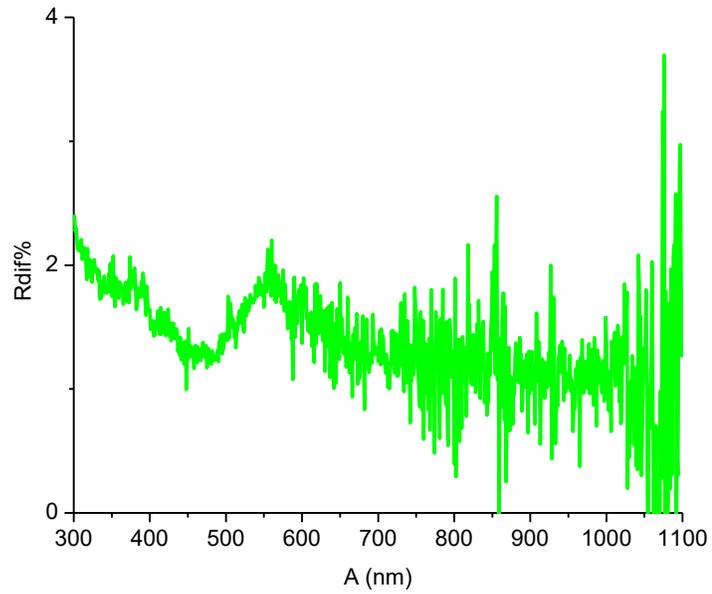


Figura 4.16 Espectros de Reflectancia difusa para el sistema Yoduro de tetrabutilfosfonio y Bismuto 2:1; temperatura de cristalización a 80°C durante 60 minutos.

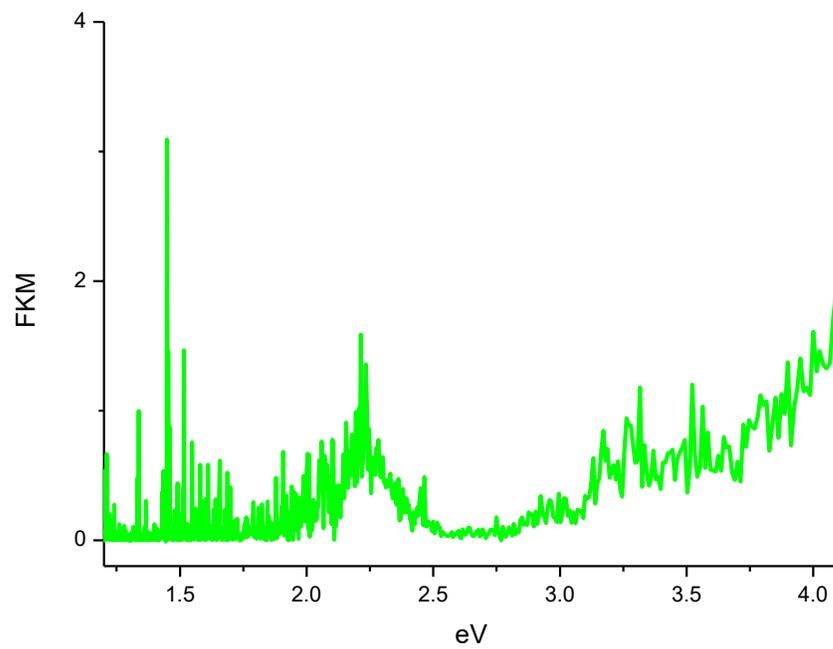


Figura 4.17 Factor de Kubelka-Munk vs. Energía en electronvoltios transformada del espectro de reflectancia difusa de una muestra de yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto con estequiometría 2:1

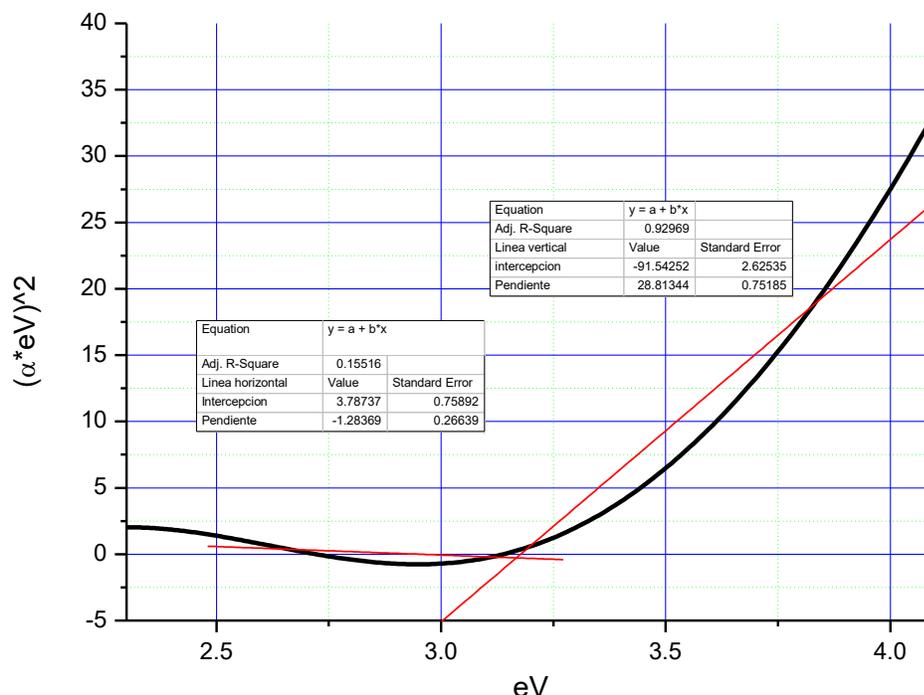


Figura 4.18 Grafica Tauc para cálculo del band gap del compuesto yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto con estequiometria 2:1; la intersección entre las dos líneas rojas ocurre a 3.2eV.

4.1.3.4 Reflectancia difusa y cálculo del band gap del Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n=2 ($\text{Et}_8\text{P}_2\text{MABi}_{1.66}\text{I}_{4.66}$), n3 ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_2\text{Bi}_{2.33}\text{I}_{6.33}$), n4 ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_3\text{Bi}_{3}\text{I}_8$), n5 ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_4\text{Bi}_{3.66}\text{I}_{9.66}$)

Como se comentó al inicio de este apartado, para poder realizar una buena medición se necesitan valores de reflectancia difusa mayores al 20% y en estos compuestos depositados en película fina se puede ver a través de ellos por lo que era de esperarse que tuvieran valores bajos en esta medición.

Por lo anterior mencionado y dado que todas las muestras tenían el mismo patrón de curvas y ruido, se decidió tomar solo una de cada sistema que tuviera la mejor definición y compararlas entre sí. Para lo anterior, del sistema n=1 se utilizó el espectro de la muestra cristalizada a 200 °C, del n=2 a 120 °C, n=3 a 120 °C, n=4 a 200 y para n=5 la de la muestra cristalizada a temperatura ambiente. En la Figura 4.19 se puede observar también que, a pesar de ser

diferentes estequiometrias y tratamientos térmicos, los espectros muestran mucha congruencia entre sí, dando a suponer que en efecto son el mismo sistema cristalino.

Se observa que $n=4$ (espectro color vino) decae drásticamente con respecto a los demás lo cual se le atribuye a que tiene más metilamonió y se trató con una temperatura muy agresiva de 200 °C, pero a pesar de lo mencionado conserva la tendencia de sus compuestos homólogos.

Dado el ruido que presentan las muestras se realizó una corrección del ruido con la herramienta “smoothing” del programa *OriginPro8*, con el método *Zavitzk-Golay* y utilizando 40 puntos y un orden polinomial de 2. Dando como resultado la Figura 4.20 de la cual se partió para posteriormente calcular el factor de Kubelka-Munk mostrado en la Figura 4.21.

Cabe señalar que al realizar la gráfica Tauc para dicho compuesto (Figura 4.22) se obtuvo una curva muy marcada en lugar de una “L” invertida que es lo que normalmente se espera por lo que en lugar de extrapolar con tendencia lineal tanto la pendiente horizontal como la vertical, se decidió aplicar una regresión lineal utilizando todos los puntos de la curva lo que resultó en una intersección en 2.6 eV que se estima es el band gap para esta serie de compuestos.

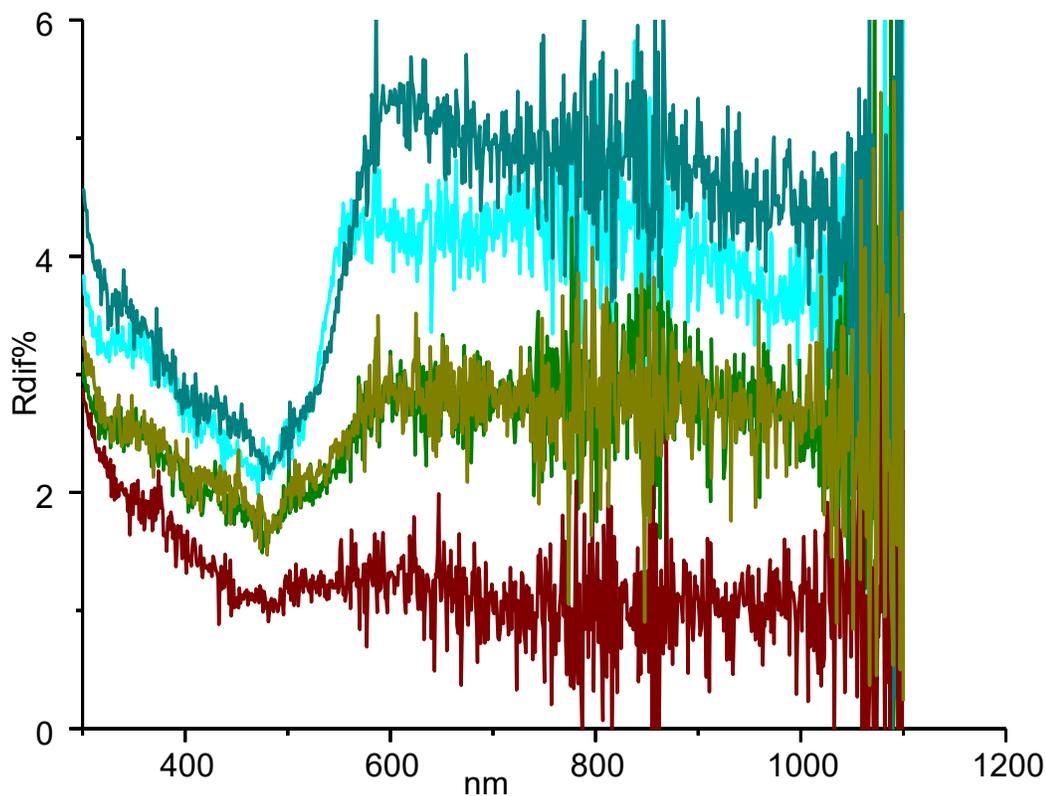


Figura 4.19 Espectros de Reflectancia difusa a diferentes temperaturas de cristalización para los sistemas Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto $n=2$ ($Et_8P_2MABi_{1.66}I_{4.66}$), $n=3$ ($Et_8P_2(MA)_2Bi_{2.33}I_{6.33}$), $n=4$ ($Et_8P_2(MA)_3Bi_{3}I_8$), $n=5$ ($Et_8P_2(MA)_4Bi_{3.66}I_{9.66}$); en celeste se observa el espectro correspondiente a $n=1$, en verde oliva $n=2$, en celeste oscuro $n=3$, en color vino $n=4$, en verde oscuro $n=5$.

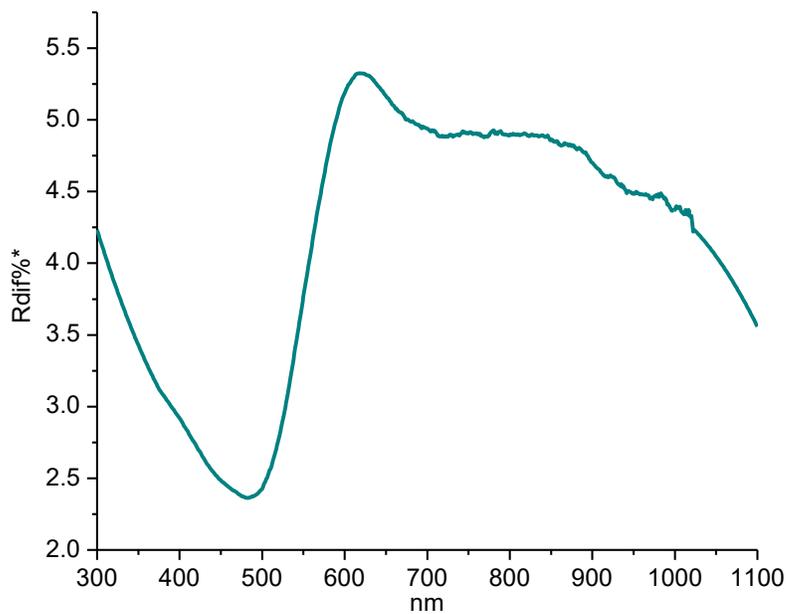


Figura 4.20 Espectros de Reflectancia difusa procesado con herramienta "smoothing" para el sistema Yoduro de metilamonio, tetraetilfosfonio y Bismuto $n=3$ representativo de los demás sistemas; temperatura de cristalización a 120°C durante 60 minutos.

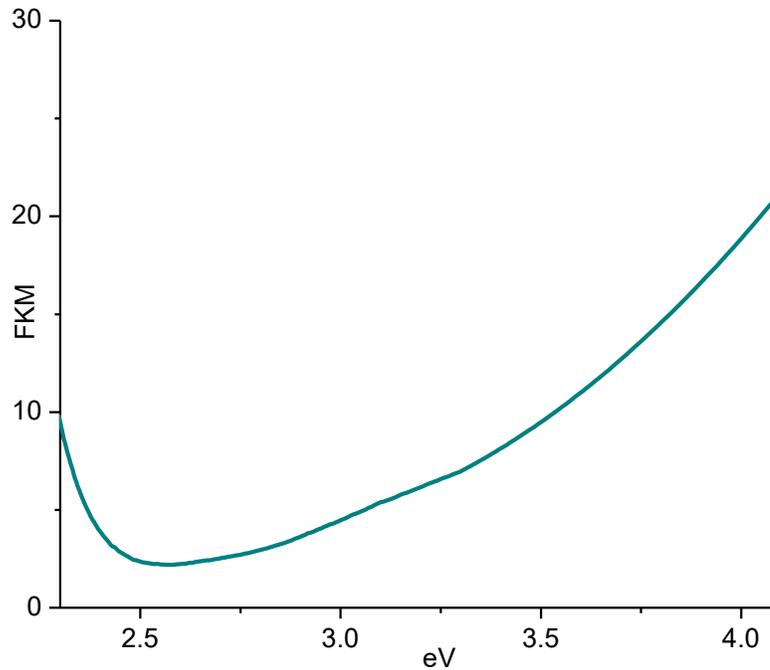


Figura 4.21 Factor de Kubelka-Munk vs. Energía en electronvoltios transformada del espectro de reflectancia difusa procesado con herramienta "smoothing" para el sistema Yoduro de metilamonio, tetraetilfosfonio y Bismuto $n=3$ representativo de los demás sistemas; temperatura de cristalización a 120°C durante 60 minutos.

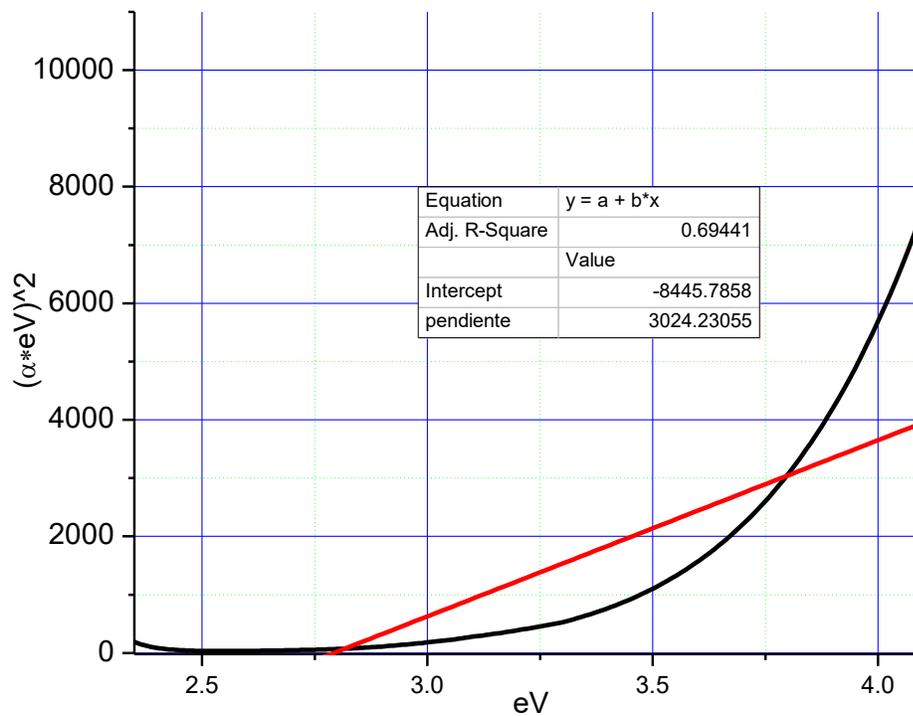
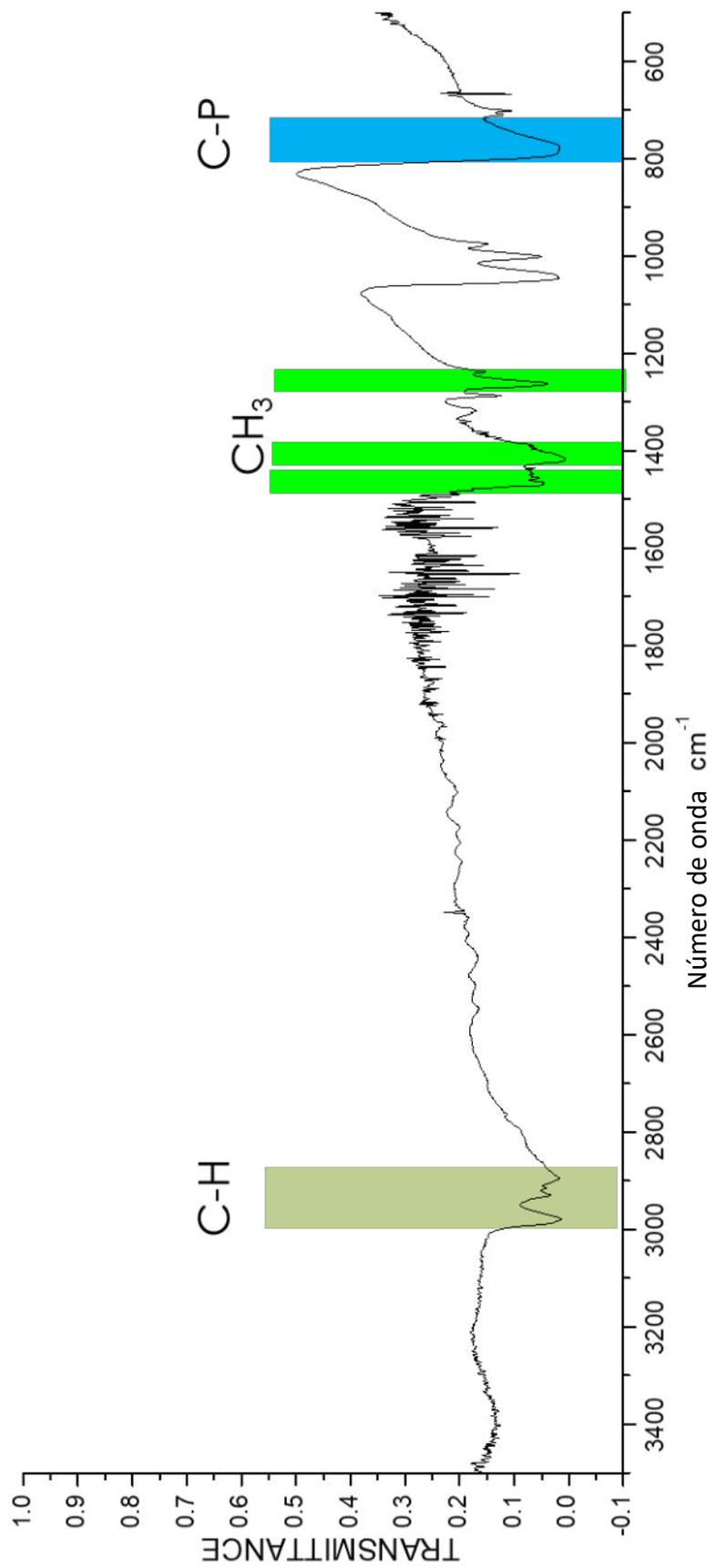


Figura 4.22 Grafica Tauc para cálculo del band gap del compuesto Yoduro de metilamonio, tetraetilfosfonio y Bismuto $n=3$ representativo de los demás sistemas; temperatura de cristalización a 120°C durante 60 minutos. $E_g=2.6$ eV.

4.1.4 Análisis de FT-IR del precursor Yoduro de tetraetilfosfonio (Et₄PI)

La figura 4.23 muestra el espectro resultante de la medición descrita en el párrafo anterior en la cual se pueden observar las bandas en 2979, 2928 y 2890 cm⁻¹ que corresponden al estiramiento del enlace C-H de los grupos alquilo. En aproximadamente 1465, 1415 y 1260 cm⁻¹ se encuentran las bandas que corresponden al modo de balanceo simétrico y asimétrico de los grupos metilo CH₃. Por último, en 780 cm⁻¹ se observa una banda que corresponde al enlace carbón-fosforo C-P.



23 Espectro FT-IR del Precursor Yoduro de tetraetilfosfonio.

4.1.5 Análisis de PL del Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n2 ($\text{Et}_8\text{P}_2\text{MABi}_{1.66}\text{I}_{4.66}$), n3 ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_2\text{Bi}_{2.33}\text{I}_{6.33}$), n4 ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_3\text{Bi}_{3}\text{I}_8$), n5 ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_4\text{Bi}_{3.66}\text{I}_{9.66}$)

Como se observa en la figura 4.24 se realizaron cuatro mediciones de películas nuevas preparadas para dicha medición, así como una medición a la muestra sometida a las condiciones de humedad la cual es de color verde oscuro y como se puede observar trata de emitir puesto que se separa de la línea del blanco pero no forma el pico característico que se nota en las otras 4 muestras y dado a que según los resultados de estabilidad tal composición es la más estable, en las mediciones de n=2 a n=5 se omiten tanto el blanco como los espectros de fotoluminiscencia de las muestras expuestas a condiciones de humedad.

Como se puede observar, en todos los casos los compuestos presentan el fenómeno de fotoluminiscencia a la misma longitud de onda por lo que se comprueba que los cristales formados en las películas son del mismo compuesto químico, pero con diferentes tamaño de cristal y distinta homogeneidad en la dispersión de la superficie de los vidrios con dióxido de titanio donde fueron depositados (ver Figura 4.25 a 4.28).

Es importante señalar que estas mediciones se realizaron dos semanas después de haber sido preparadas y se mantuvieron guardadas lo más herméticamente posible dentro de cajas de plástico envueltas en Parafilm.

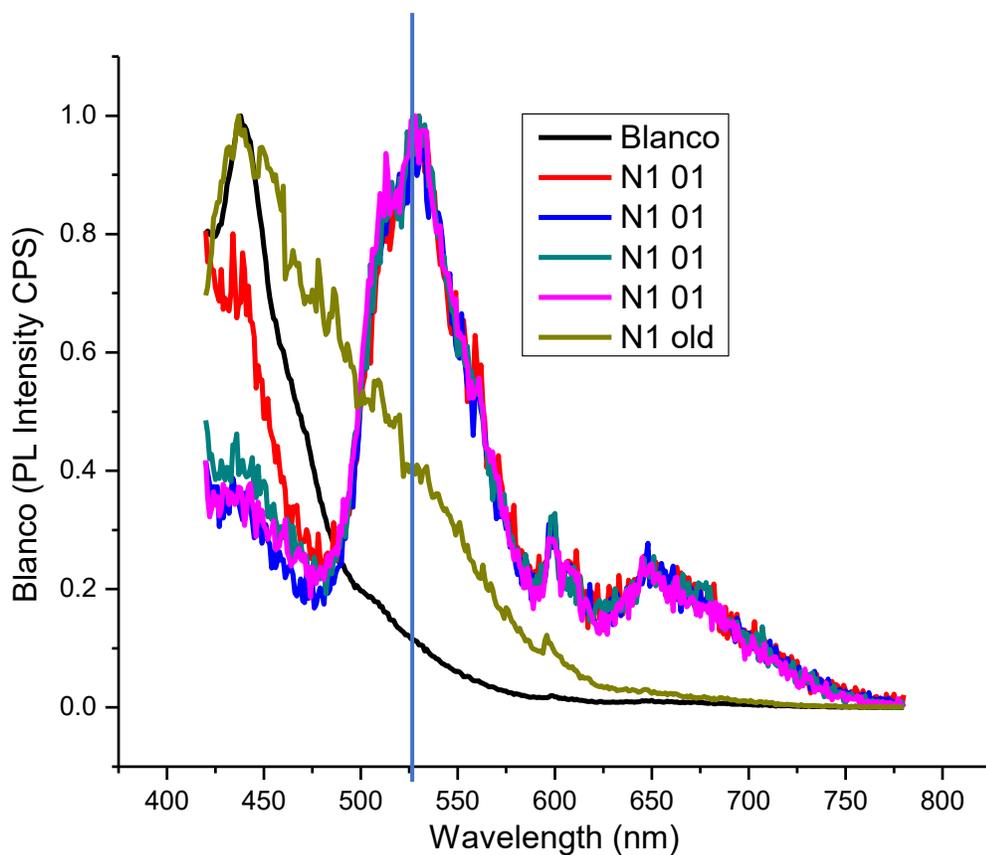


Figura 4.24 Espectro de Fotoluminiscencia de $n=1$ cristalizado a 200°C

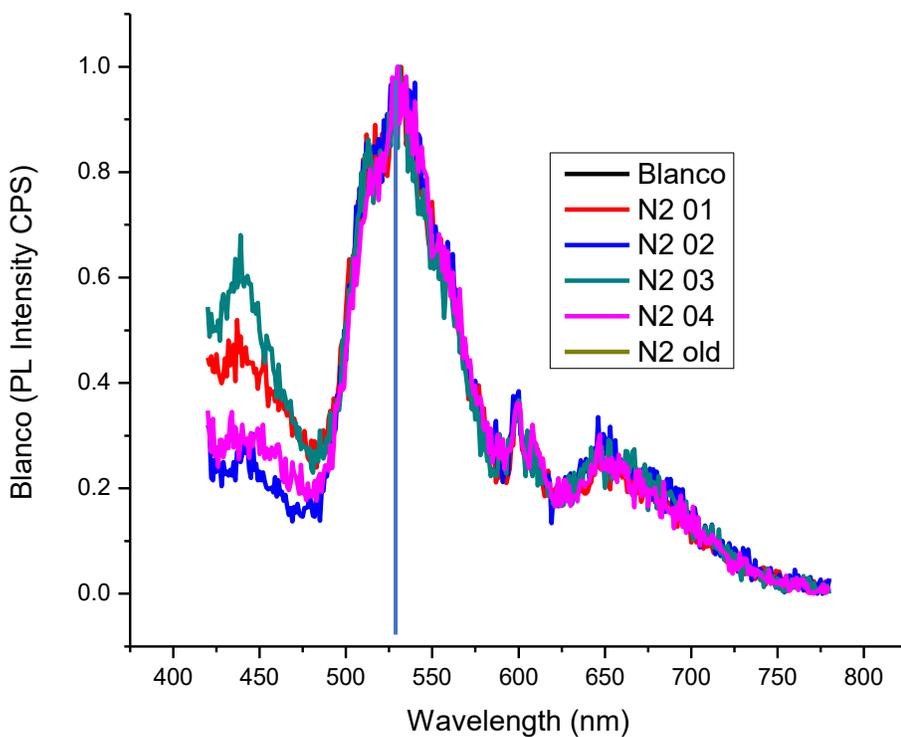


Figura 4.25 Espectro de Fotoluminiscencia de $n=2$ cristalizado a 120°C

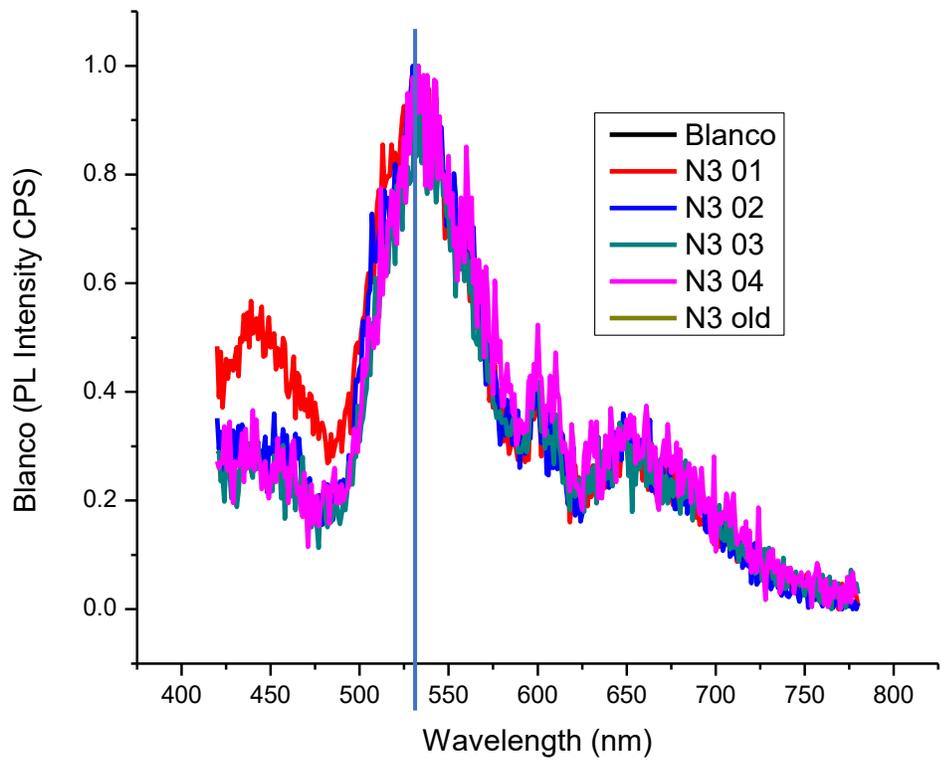


Figura 4.26 Espectro de Fotoluminiscencia de $n=3$ cristalizado a 120°C

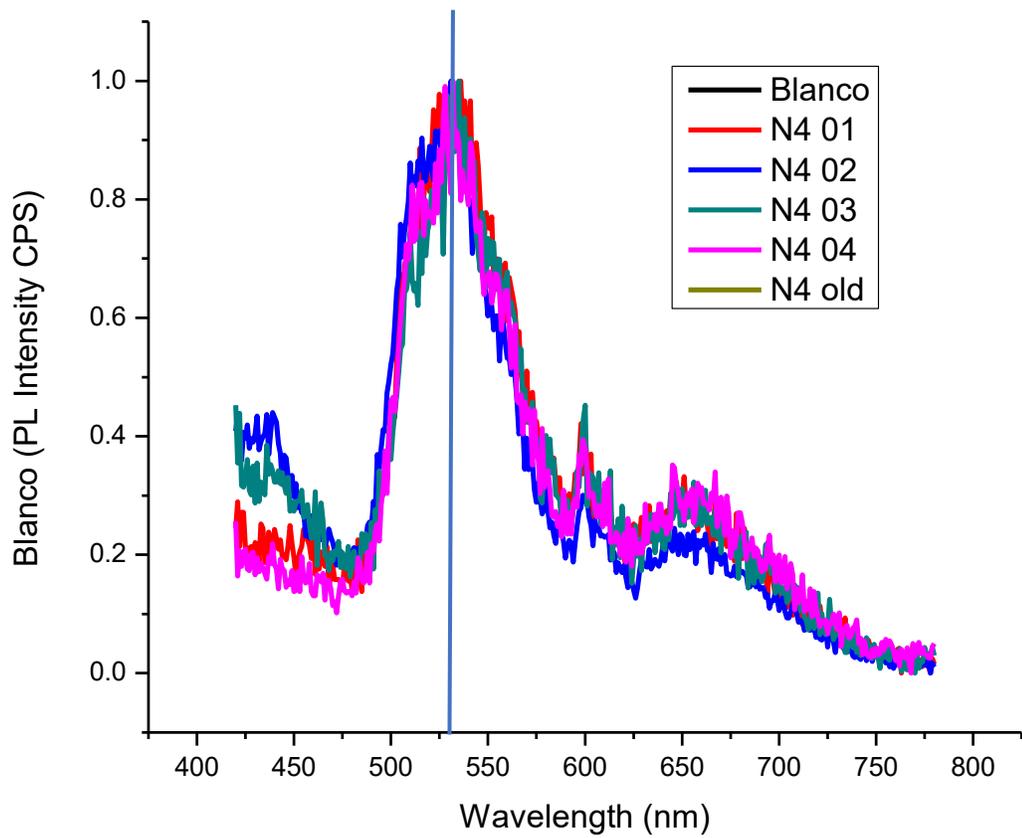


Figura 4.27 Espectro de Fotoluminiscencia de $n=4$ cristalizado a 200°C

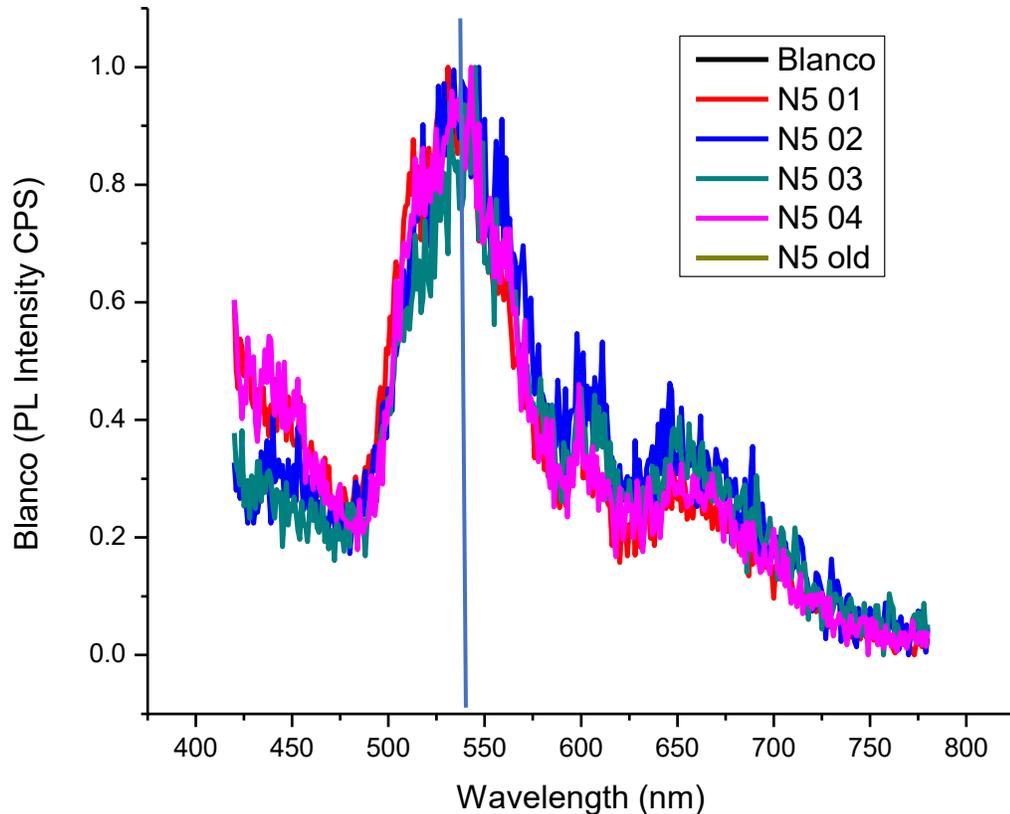


Figura 4.28 Espectro de Fotoluminiscencia de $n=5$ cristalizado a 200°C

4.1.6 Análisis de DRX

4.1.6.1 Yoduros de Metilamonio y bismuto

Se estudiaron distintas estequiometrias de esta composición basándose principalmente en el hecho de que ya existía una reportada en la literatura^[30] que presentó, a pesar de las distintas temperaturas de cristalización, la misma fase cristalina y casi los mismos valores de intensidad en los distintos difractogramas.

Todas las muestras de los sistemas depositados en vidrios de 2.4×2.4 cm (que fueron previamente lavados como si se tratara de vidrio con FTO) y que posteriormente se les añadieron dos capas de TiO_2 (para aumentar la porosidad de la superficie y obtener un mejor fijado de las capas de compuestos a depositar) simulan el armado de la celda solar con dichas capas.

En todos los casos si se trata de una misma mezcla de reactivos y se trate de mismas estequiometrías se utilizará un mismo código de color para los difractogramas que se comparan entre sí variando sus condiciones de cristalización y utilizarán el mismo código de color los precursores, también se enumeraran de arriba abajo del 1 al 9 o 10 según la cantidad de muestras.

4.1.6.2 Yoduro de Metilamonio y bismuto 1:1

El análisis de Difracción de Rayos X dio como resultado lo que parece ser una sola fase independientemente de las diferentes temperaturas y tiempos de cristalización dado que desaparecen los picos de las posiciones características del precursor yoduro de metilamonio (MAI) y a pesar de que se conservan algunas coincidencias con respecto a los picos correspondientes a las reflexiones de Bragg del precursor yoduro de bismuto (BiI_3) lo cual hace suponer que se cristalizó en una fase semejante a la del yoduro de bismuto pero con cationes espaciadores de metilamonio. Como se muestra en la Figura 4.29a donde las gráficas gris y amarilla muestran los precursores yoduro de bismuto (BiI_3) y yoduro de metilamonio (MAI) respectivamente y las gráficas rojas muestran (de la 3 a la 9) que en efecto se trata de una sola fase a pesar de las diferentes condiciones de cristalización: 3.- 120 °C por 60 minutos; 4.- 100 °C por 60 minutos; 5.-100 °C por 30 minutos; 6.-100 °C por 15 minutos; 7.- 100 °C por 5 minutos; 8.- 80 °C por 60 minutos y 9.- 60 °C por 60 minutos. La Figura 4.29b muestra el espectro de la gráfica 3 el cual cristalizó con mayores intensidades en sus reflexiones y se considera representativa de este compuesto, dicho compuesto se cristalizó a 120 °C durante 60 min.

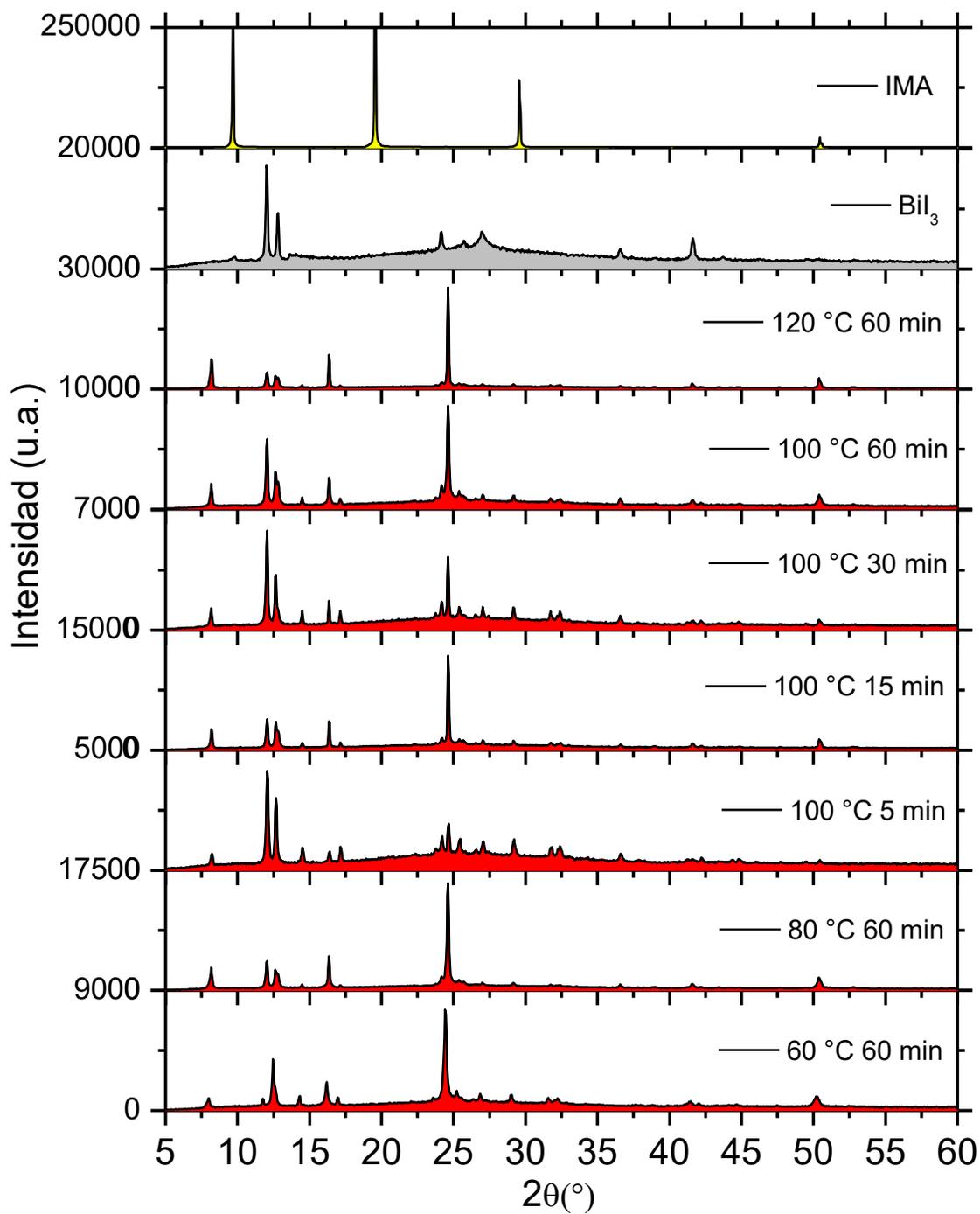


Figura 4.29a Yoduro de metilamonio y bismuto 1:1, DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores.

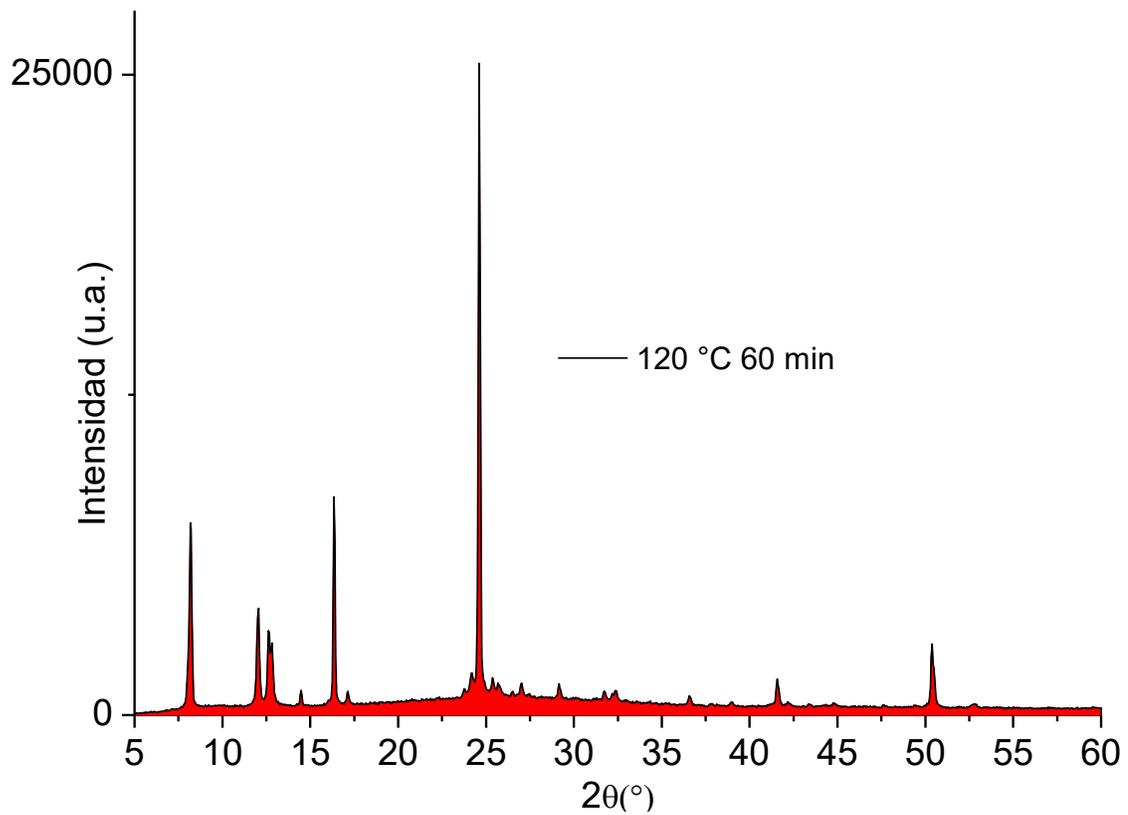


Figura 4.29b Yoduro de metilamonio y bismuto 1:1, DRX de muestra cristalizada a 120 °C durante 60 min.

4.1.6.3 Yoduro de Metilamonio y bismuto 2:1

Para estudiar su comportamiento dio como resultado lo que parece ser una sola fase independientemente de las diferentes temperaturas y tiempos de cristalización dado que desaparecen los picos de las posiciones características del precursor yoduro de metilamonio (MAI) y a pesar de que se conservan algunas coincidencias con respecto a los picos correspondientes a las reflexiones de Bragg del precursor yoduro de bismuto (BiI_3) lo cual hace suponer que se cristalizó en una fase semejante a la del yoduro de bismuto pero con cationes espaciadores de metilamonio y diferente al compuesto con la estequiometría 1:1 dado que en el primer caso el pico de mayor intensidad aparece aproximadamente en 24 grados 2θ y en la 2:1 aparece aproximadamente en 12.5 grados 2θ . Como se muestra en la Figura 4.30a donde las gráficas gris y amarilla muestran los precursores yoduro de bismuto (BiI_3) y yoduro de metilamonio (MAI) respectivamente y las gráficas rojas muestran (de la 3 a la 9) que en efecto se trata de una sola fase a pesar de las diferentes condiciones de cristalización: 3.- 120 °C por 60 minutos; 4.- 100 °C por 60 minutos; 5.- 100 °C por 30 minutos; 6.- 100 °C por 15 minutos; 7.- 100 °C por 5 minutos; 8.- 80 °C por 60 minutos y 9.- 60 °C por 60 minutos. La Figura 4.30b ofrece una vista 2D del difractograma del compuesto que cristalizó y mostró mayores reflexiones por lo que se considera el representativo de todos los demás, dicho compuesto se cristalizó a 120 °C durante 60 min.

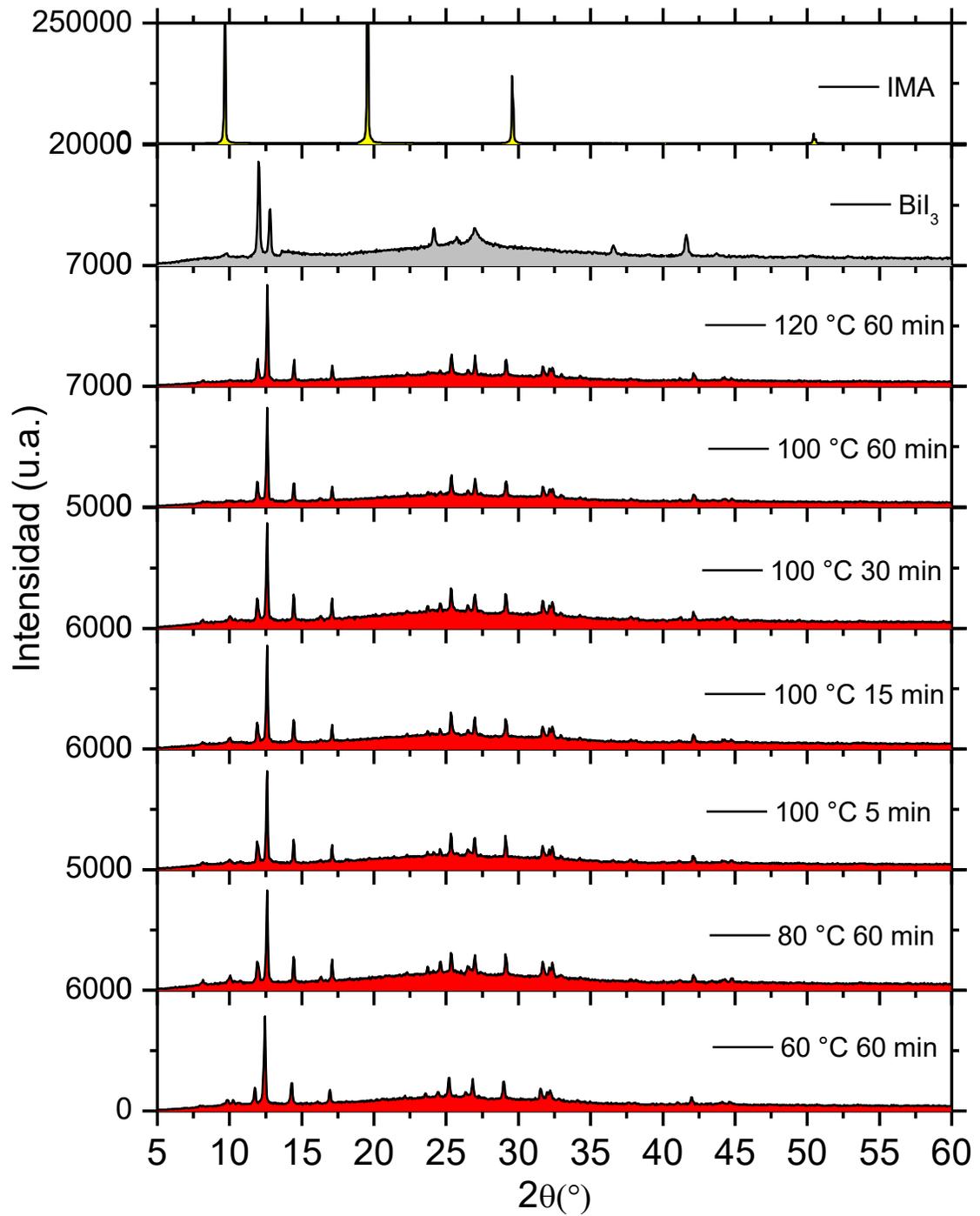


Figura 4.30a Yoduro de metilamonio y bismuto 2:1, DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores.

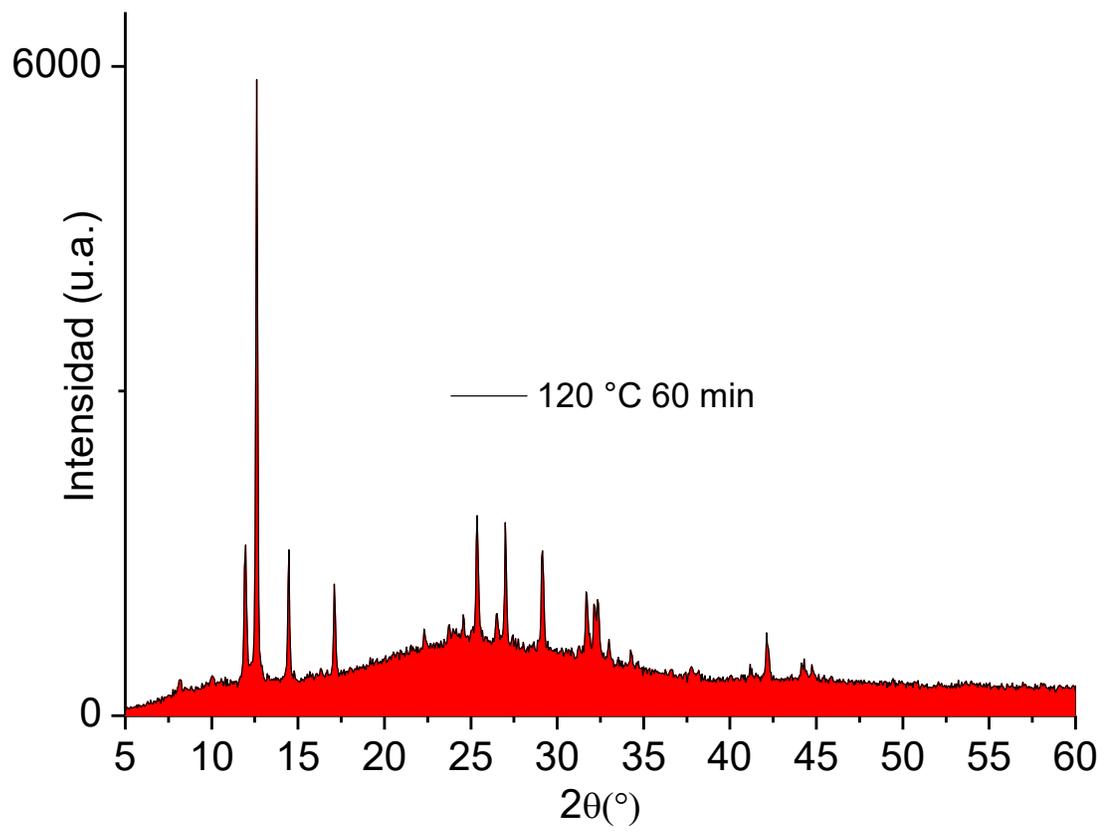


Figura 4.30b Yoduro de metilamonio y bismuto 2:1, DRX de muestra cristalizada a 120 °C durante 60 min

4.1.6.4 Yoduro de Metilamonio y bismuto 3:2

Se comprobó, en los estudios anteriores del mismo compuesto binario pero con distintas estequiometrias, que el tiempo no era tan relevante para formar su fase correspondiente y se estudió su comportamiento dando como resultado lo que parece ser una sola fase independientemente de las diferentes temperaturas de cristalización dado que desaparecen los picos de las posiciones características del precursor yoduro de metilamonio (MAI) y a pesar de que se conservan algunas coincidencias con respecto a los picos correspondientes a las reflexiones de Bragg del precursor yoduro de bismuto (BiI_3) lo cual hace suponer que se cristalizó en una fase semejante a la del yoduro de bismuto pero con cationes espaciadores de metilamonio y semejantes al compuesto con la estequiometría 2:1 dado que las señales del difractograma son prácticamente las mismas solo que en esta composición todas las intensidades estuvieron en un rango de intensidad en unidades arbitrarias (u.a.) de entre 4000 y 5000 independientemente de la temperatura de cristalización dado que en los casos anteriores (estequiometría 1:1 y 2:1) hubo difractogramas que a pesar de tener las mismas señales, las intensidades se encontraban en rangos desde 1500 a 7000. Como se muestra en la Figura 4.31a donde las gráficas gris y amarilla muestran los precursores yoduro de bismuto (BiI_3) y yoduro de metilamonio (MAI) respectivamente y las gráficas rojas muestran (de la 3 a la 10) que en efecto se trata de una sola fase a pesar de las diferentes temperaturas de cristalización: 3.- 200 °C por 60 minutos; 4.- 180 °C por 60 minutos; 5.- 160 °C por 30 minutos; 6.- 140 °C por 60 minutos; 7.- 120 °C por 60 minutos; 8.- 100 °C por 60 minutos; 9.- 80 °C por 60 minutos y 10.- Temperatura ambiente. La Figura 4.31b muestra la gráfica número 3 la cual corresponde al difractograma del compuesto cristalizado con un tratamiento térmico a 200 °C durante 60 min., cabe resaltar que los demás compuestos a pesar de ser tratados a diferentes temperaturas muestran semejantes intensidades y de igual manera todos los picos correspondientes a una reflexión en la estructura del cristal del compuesto, lo cual demuestra que el compuesto además es resistente a una elevada temperatura y no se degrada el

compuesto orgánico metilamonio posiblemente por las propiedades coligativas de la mezcla.

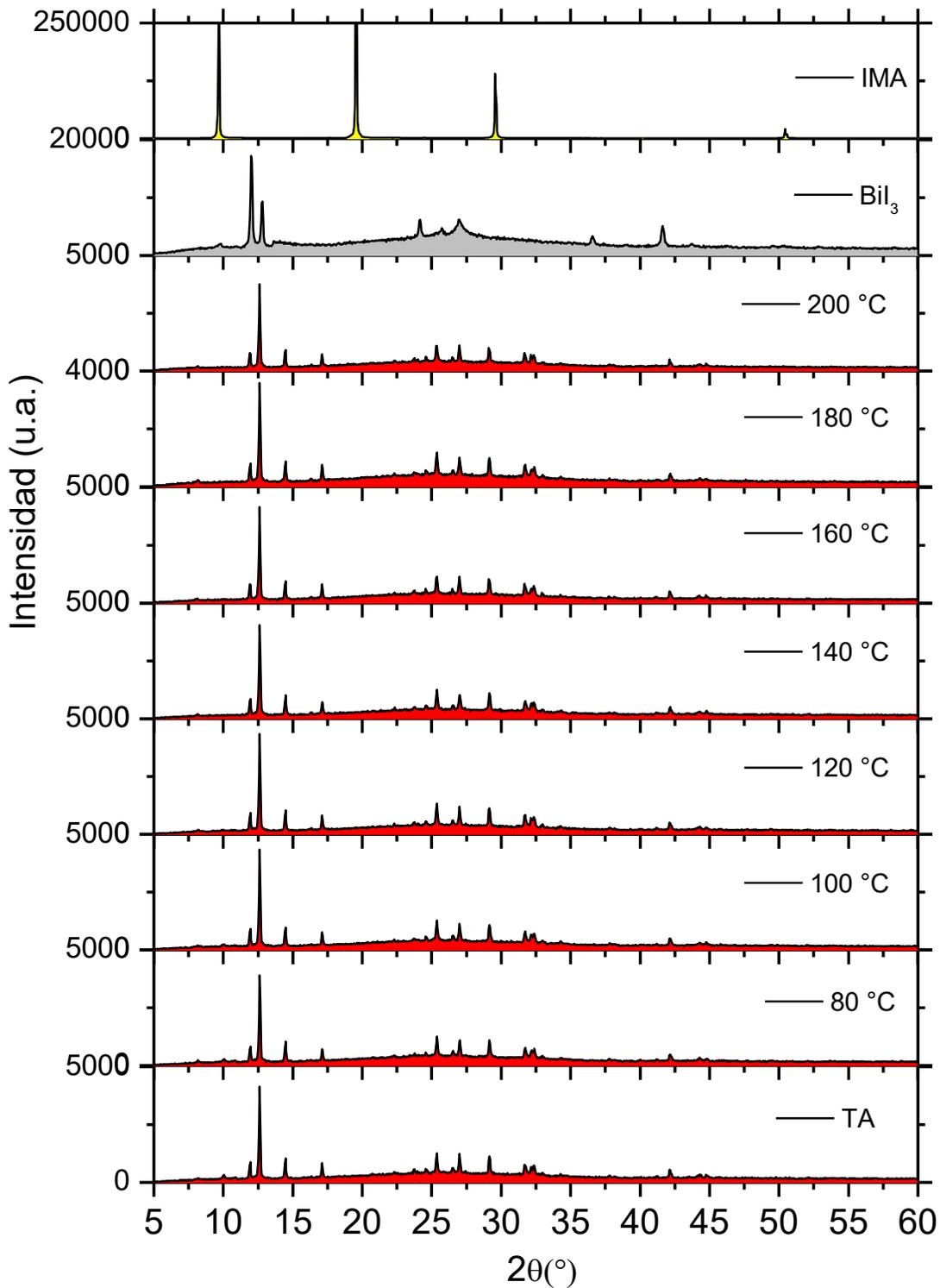


Figura 4.31a Yoduro de metilamonio y bismuto 3:2, DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores.

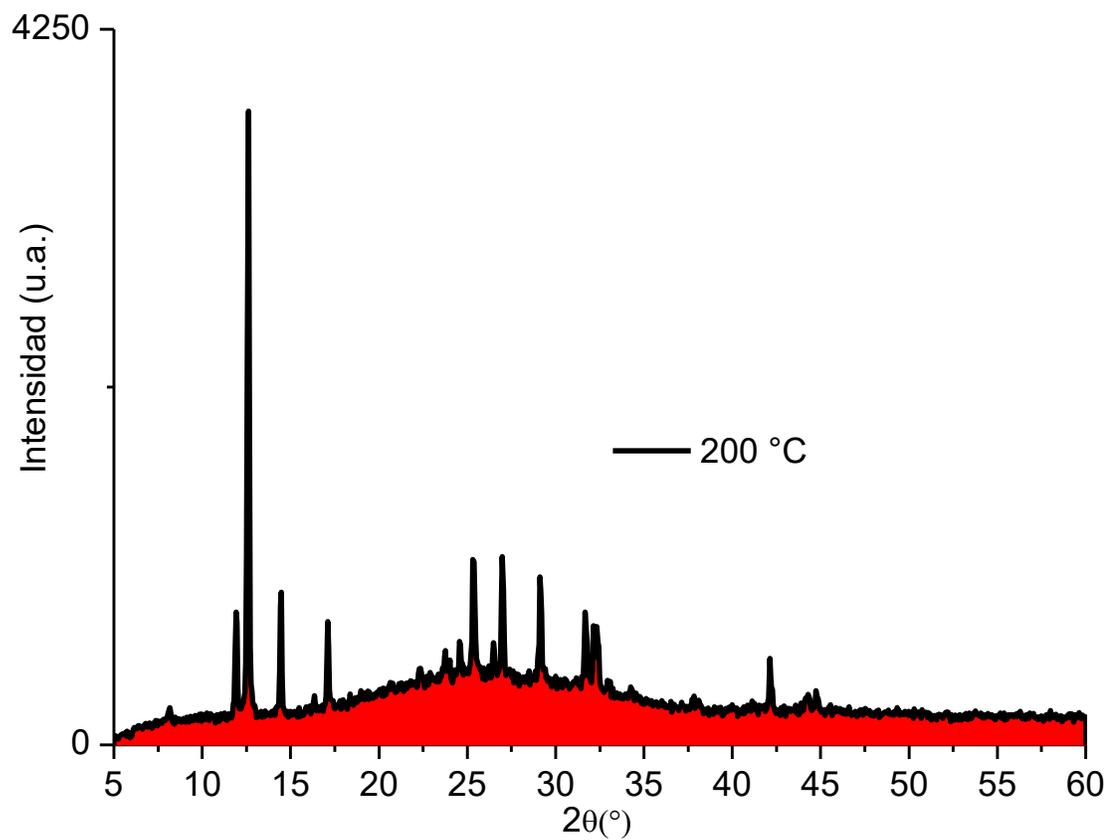


Figura 4.31b Yoduro de metilamonio y bismuto 3:2, DRX de muestra cristalizada a 200 °C durante 60 min

4.1.6.5 Yoduros de tetraalquilfosfonio y bismuto

Se sintetizaron dos tipos de yoduros de alquilfosfonio y bismuto, el etil- y butilfosfonio, y dado que se esperaban semejantes resultados se trabajó primero con el butilfosfonio ya que su precursor la butilfosfina es mucho más barato que la etilfosfina a pesar de que se requiere de mayor trabajo para lavarlo luego de su síntesis, por lo que se tienen distintas estequiometrias del yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto y solo la más fácil de cristalizar (3:2) del yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto, cabe resaltar que dicha estequiometria se basó a partir del yoduro de metilamonio y bismuto reportado en la literatura^[30] que presentó, a pesar de las distintas temperaturas de cristalización, la misma fase cristalina y casi los mismos valores de intensidad en los distintos difractogramas.

Todas las muestras de los sistemas depositados en vidrios de 2.4 x 2.4 cm (que fueron previamente lavados como si se tratara de vidrio con FTO) y que posteriormente se les añadieron dos capas de TiO₂ (para aumentar la porosidad de la superficie y obtener un mejor fijado de las capas de compuestos a depositar) simulan el armado de la celda solar con dichas capas.

En todos los casos si se trata de una misma mezcla de reactivos y se trate de mismas estequiometrías se utilizará un mismo código de color para los difractogramas que se comparan entre sí variando sus condiciones de cristalización y utilizarán el mismo código de color los precursores, también se enumeraran de arriba abajo del 1 al 10 u 11 según la cantidad de precursores.

4.1.6.6 Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 1:1 (Bu₄PI:BiI₃ 1:1)

A 8 muestras a las cuales se les varió la temperatura y el tiempo de cristalización para estudiar su comportamiento dando como resultado lo que parece ser una sola fase en la que a diferencia de los sistemas anteriores si influye un poco la temperatura de cristalización dado que desaparecen los picos de las posiciones características tanto del precursor yoduro de tetrabutilfosfonio (C₁₆H₃₆PI ó Bu₄PI) y del precursor yoduro de bismuto (BiI₃) y aparecen picos correspondientes a las reflexiones de Bragg del nuevo compuesto a sintetizar, pero con intensidades en unidades arbitrarias (u.a.) mucho menores a comparación de los precursores, como el de yoduro de bismuto que su pico más alto ronda aproximadamente por los 350,000*, del yoduro de tetrabutilfosfonio por los 1,400,000, y en los nuevos compuestos no llegan ni a los 20,000 pero se puede notar como a 60°C durante 60 minutos (gráfica 10, Figura 4.32a) aún no se forma el pico característico a 9 grados 2θ y a 80 °C durante 60 minutos (gráfica 9, Figura 4.32a) ya existen todos los picos característicos del nuevo compuesto y a mayor temperatura van aumentando de intensidad alcanzando la mayor altura de la reflexión característica a los 100 °C durante 60 minutos (gráfica 5, Figura 4.32a), pues a 120 minutos y la misma temperatura de 100 °C (grafica 4, Figura 4.32a) la intensidad disminuye y de nuevo aparece una reflexión a los 11 grados 2θ semejante a la que aparece a 80 °C por 60 minutos y a 120 °C por 60 minutos (gráfica 3, Figura 4.32a) se puede notar como los picos van desapareciendo. Cabe resaltar que cristalizó en una fase con reflexiones semejantes en forma a la perovskita de yoduro de metilamonio y plomo, pero con cationes espaciadores tetrabutilfosfonio y un catión metálico de bismuto lo que genera las reflexiones e intensidades con desplazamientos entre picos propios de la estructura, por ejemplo, en la perovskita de plomo la reflexión con mayor intensidad aparece aproximadamente a 13 grados 2θ^[4] y en esta de bismuto a 9 grados 2θ. Como se muestra en la Figura 4.32a donde las gráficas gris y celeste muestran los precursores yoduro de bismuto (BiI₃) y yoduro de tetrabutilfosfonio (Bu₄PI)

respectivamente, y las gráficas naranjas muestran que en efecto se trata de una sola fase en formación (graficas de la 5 a la 10) y descomposición (graficas 3 y 4) durante las diferentes condiciones de cristalización: 3.- 120 °C por 60 minutos; 4.- 100 °C por 120 minutos; 5.-100 °C por 60 minutos; 6.-100 °C por 30 minutos; 7.- 100 °C por 15 minutos; 8.- 100 °C por 5 minutos, 9.- 80 °C por 60 minutos y 10.- 60 °C por 60 minutos, se comenta que en el tratamiento a 100 °C durante 120 minutos se observa descomposición, esto porque el difractograma muestra las mismas reflexiones pero menos definidas y la aparición de un pico correspondiente a una reflexión de Bragg a los $11^\circ 2\theta$.

La Figura 4.32b muestra la gráfica numero 5 la cual corresponde al difractograma del compuesto yoduro de tetrabutylfosfonio y bismuto cristalizado con un tratamiento térmico a 100 °C durante 60 min., en esta composición (1:1) se demuestra que para la mejor cristalización si es determinante el tiempo y la temperatura pues las muestras parten de la misma solución y fueron tratadas a diferentes tiempos, desde 5 hasta 120 minutos en el caso del tratamiento térmico de 100 °C, y de 60 minutos en los tratamientos térmicos desde 60 a 120 °C, y por la intensidad y definición de las reflexiones se seleccionó como el difractograma representativo para esta composición.

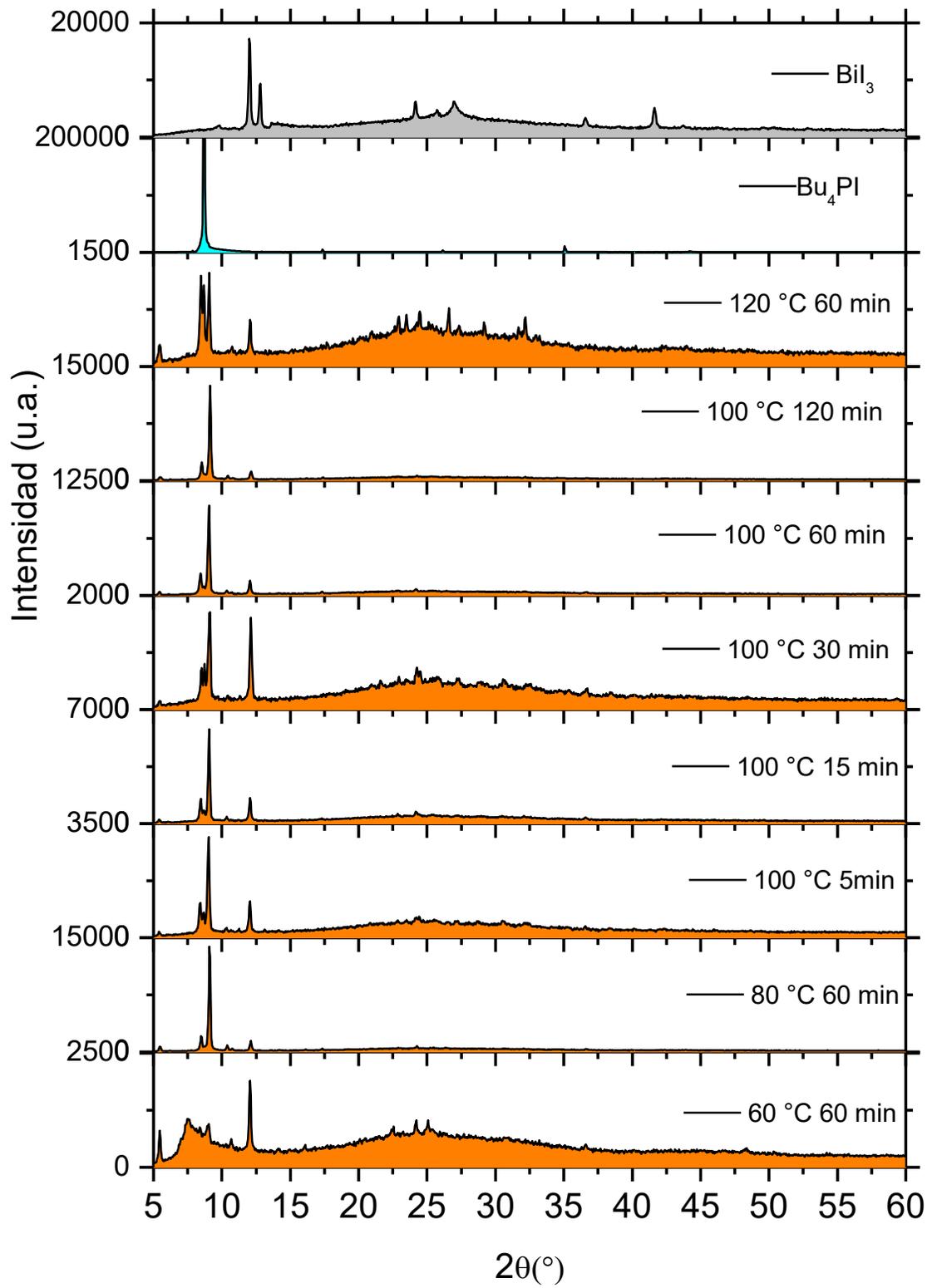


Figura 4.32a Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 1:1, DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores.

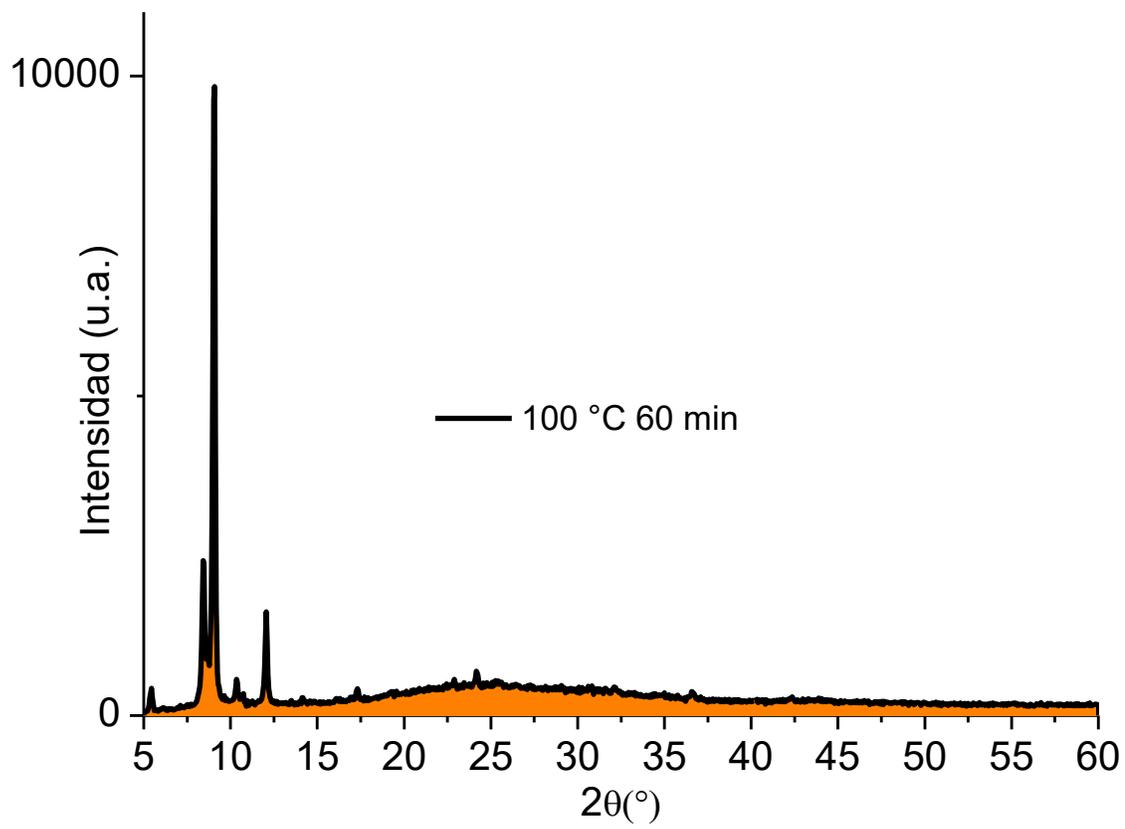


Figura 4.32b Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 1:1, DRX de muestra cristalizada a 100°C durante 60 min.

4.1.6.7 Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 2:1 (Bu₄PI:BiI₃ 2:1)

Muestras a las cuales se les varió la temperatura y el tiempo de cristalización para estudiar su comportamiento dando como resultado lo que parece ser dos fases en donde si influye un poco la temperatura de cristalización dado que desaparecen los picos de las posiciones características tanto del precursor yoduro de tetrabutilfosfonio (C₁₆H₃₆PI ó Bu₄PI) y del precursor yoduro de bismuto (BiI₃) y aparecen picos correspondientes a las reflexiones de Bragg del nuevo compuesto sintetizado, algunos con morfología similar al del precursor yoduro de tetrabutilfosfonio (Bu₄PI) pero de mucha menor intensidad y desapareciendo las señales posteriores a 15 grados 2θ, por lo que se pudiera creer que cristalizó en una fase cristalina con reflexiones semejantes en forma a los de su precursor yoduro de tetrabutilfosfonio (Bu₄PI), pero con catión metálico de bismuto lo que genera las reflexiones e intensidades con desplazamientos entre picos propios de las estructuras, por ejemplo en el precursor la reflexión con mayor intensidad aparece aproximadamente a 10 grados 2θ y en las gráficas naranjas, a 7.5 grados 2θ, a excepción de la de 60 °C durante 60 minutos donde es a 7 grados 2θ (grafica 10, Figura 4.33a). Como se muestra en la Figura 4.33a donde las gráficas gris y celeste muestran los precursores yoduro de bismuto (BiI₃) y yoduro de tetrabutilfosfonio (Bu₄PI) respectivamente y las gráficas naranjas muestran que en efecto se trata de diferentes fases en formación 1 (graficas de la 8 a la 10) y formación 2 (graficas 3 y 7) durante las diferentes condiciones de cristalización: 3.- 120 °C por 60 minutos; 4.- 100 °C por 120 minutos; 5.-100 °C por 60 minutos; 6.-100 °C por 30 minutos; 7.- 100 °C por 15 minutos; 8.- 100 °C por 5 minutos, 9.- 80 °C por 60 minutos y 10.- 60 °C por 60 minutos.

Esta estequiometria como cristalizó con mucha congruencia entre sus distintos tiempos y temperaturas, y además en compuestos semejantes si se dejaba en tratamiento térmico durante 60 minutos, por lo que se volvió a preparar

y analizar su comportamiento, pero ahora para estudiar a diferentes temperaturas de cristalización las cuales fueron: temperatura ambiente(TA), 80, 100, 120, 140 160, 180 y 200 °C para lo cual se obtuvieron los resultados de la Figura 4.33b siendo los dos espectros principales los precursores y los espectros en naranja los productos de la reacción siendo en orden descendente con respecto a su temperatura, el espectro 3 el tratado a 200 °C y el 10 a temperatura ambiente. Se puede observar como el espectro que corresponde a los 80 °C cristaliza de tal manera que supera las intensidades en u.a. de las muestras a otras temperaturas, aparecen señales de reflexión nuevos y desaparecen los posteriores a los 15 grados 2θ lo cual confirma que en efecto es otro compuesto. Cabe señalar que de un análisis a otro se utilizó nuevo yoduro de tetrabutilfosfonio sintetizado y lavado en el laboratorio, además antes de realizar los DRX del análisis de diferentes temperaturas a 60 minutos, se dejó reposar, después de ser depositado en los vidrios, dentro de la caja seca durante 2 días, por lo que eso podría justificar la variación entre las distintas Figuras 4.33 a y b, puesto que los del primer análisis donde se variaron los tiempos se analizaron por DRX al cabo de 1 hora de haber sido procesados (sintetizados y depositados en vidrios). La Figura 4.33c muestra la gráfica número 9 de la Figura 4.33b la cual corresponde al difractograma del compuesto yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto cristalizado con un tratamiento térmico a 80 °C durante 60 min., para esta composición (2:1) se demuestra que la mejor cristalización se logra determinantemente por el tiempo y la temperatura señaladas en la Figura 4.33c en donde se muestran todas las reflexiones presentes en los distintos difractogramas así como las mayores intensidades de dichas reflexiones.

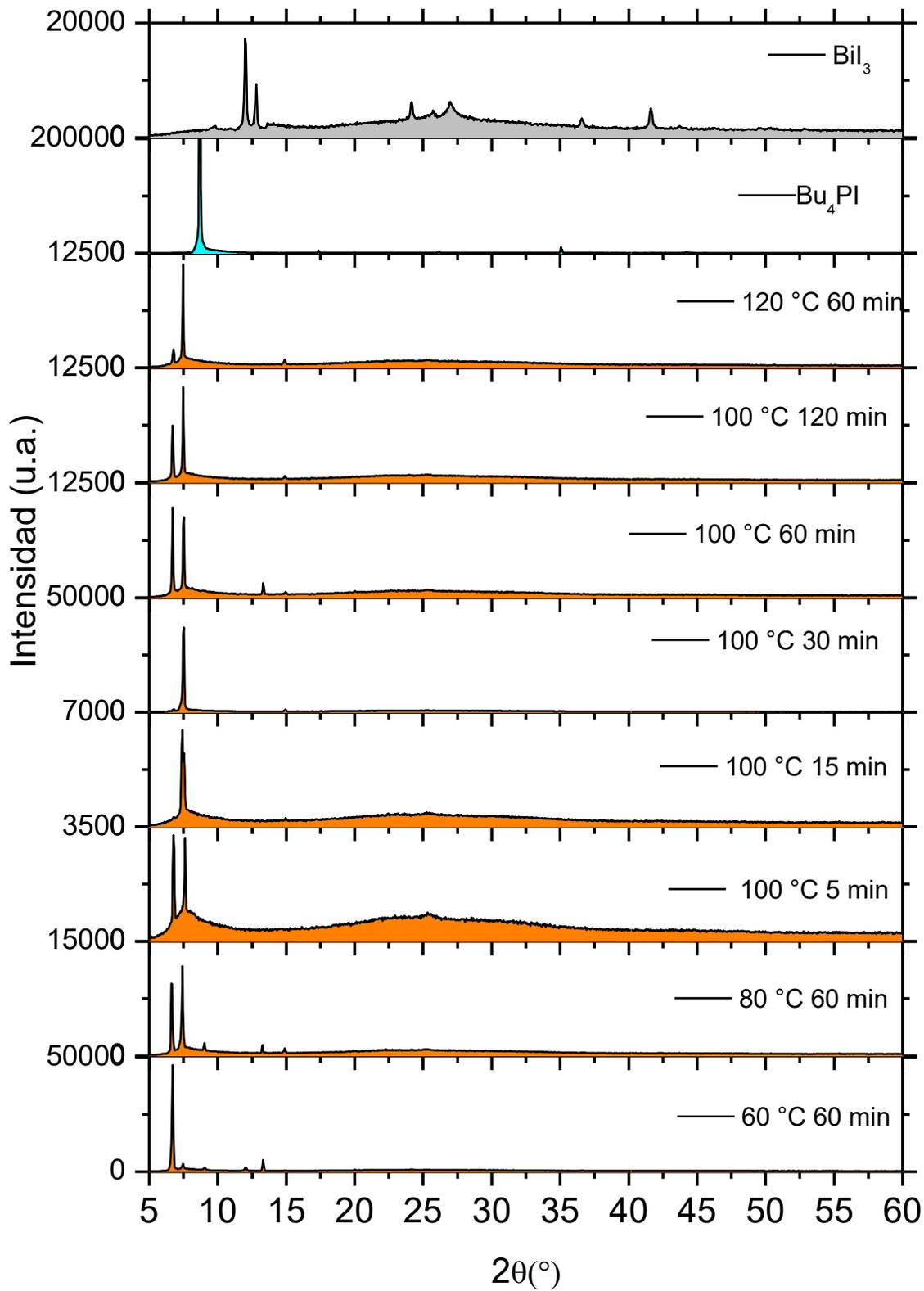


Figura 4.33a Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 2:1, DRX de diferentes tiempos de cristalización y sus precursores.

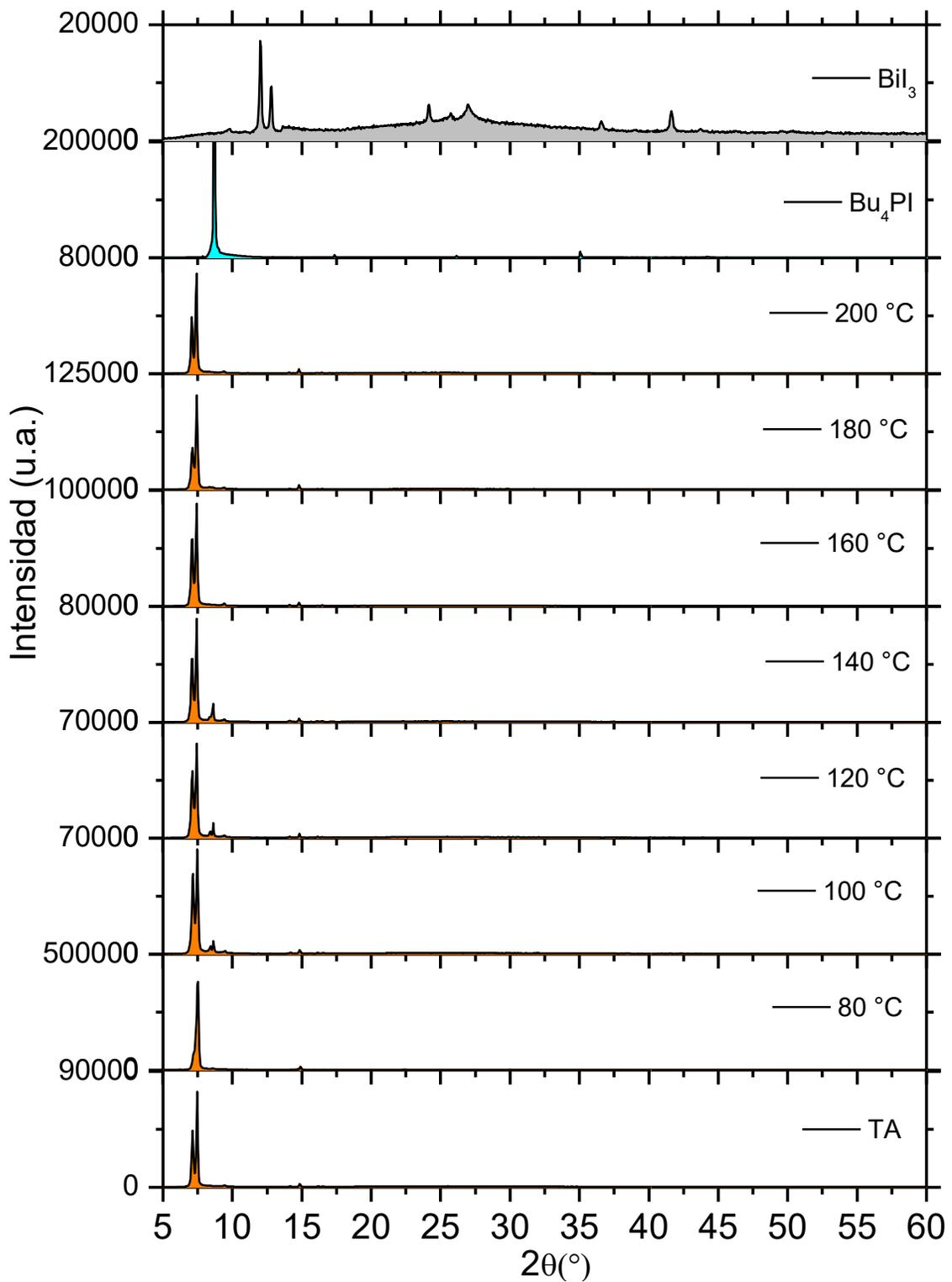


Figura 4.33b Yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto 2:1, DRX de diferentes temperaturas de cristalización y sus precursores

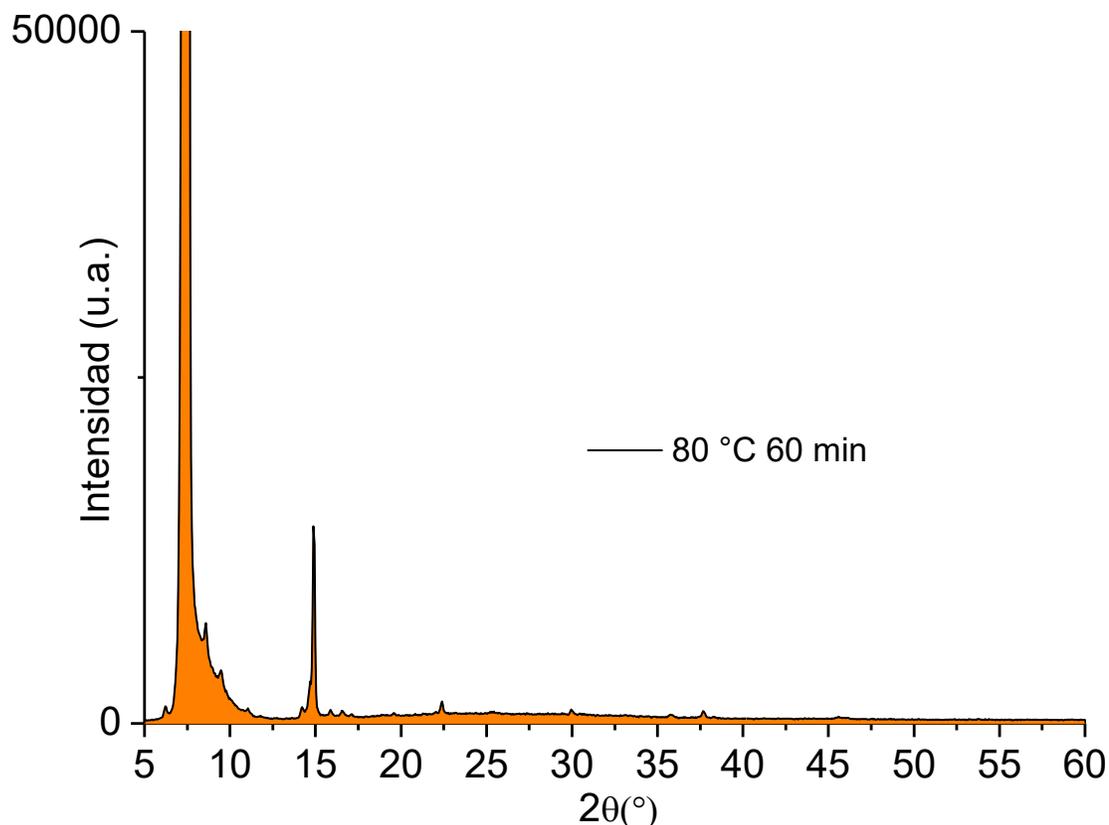


Figura 4.33c Yoduro de tetrabutylfosfonio y bismuto 2:1, DRX de muestra cristalizada a 80°C durante 60 min.

4.1.6.8 Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto 3:2 (Et₄PI:BiI₃ 3:2)

A 8 muestras a las cuales se les varió la temperatura de cristalización para estudiar su comportamiento dando como resultado una sola fase en donde no influye la temperatura de cristalización dado que desaparecen los picos de las posiciones características tanto del precursor yoduro de tetraetilfosfonio (C₈H₂₀PI ó Et₄PI) y del precursor yoduro de bismuto (BiI₃) y aparecen picos correspondientes a las reflexiones de Bragg del nuevo compuesto a sintetiza, todos los difractogramas tuvieron las mismas reflexiones e intensidad en unidades arbitrarias (u.a.) similares, entre sí (como ocurrió con el compuesto a base de metilamonio, ver apartado 4.1.6.4) y al del precursor yoduro de bismuto

(BiI₃) pero de mucha menor intensidad, y desapareciendo las señales posteriores a 30 grados 2θ, por lo que se pudiera creer que se formó una fase cristalina con reflexiones semejantes en forma a los de su precursor yoduro de bismuto (BiI₃), pero con catión espaciador de tetraetilfosfonio, lo que genera las reflexiones e intensidades con desplazamientos entre picos propios de las estructuras, cabe resaltar que todas las gráficas tuvieron intensidades semejantes (entre 3500 y 4000) y 5 picos característicos de gran intensidad en donde la reflexión con mayor intensidad aparece aproximadamente a 7 grados 2θ y el segundo con más intensidad a 10 grados 2θ, el tercero se encuentra aproximadamente a 14 grados 2θ, y el cuarto a 21 grados 2θ, el quinto pico característico aparece a 9 grados 2θ, como se puede notar, a excepción del que llamé quinto pico, hay una periodicidad cada aproximadamente 5 grados 2θ característica de estructuras 2D, esto se logra notar en las distintas graficas verdes. Como se muestra en la Figura 4.34a donde las gráficas gris y azul muestran los precursores yoduro de bismuto (BiI₃) y yoduro de tetraetilfosfonio (Et₄PI) respectivamente (graficas 1 y 2), y las gráficas verdes muestran que en efecto se trata de una sola fase formada (graficas de la 3 a la 10) durante las diferentes temperaturas de cristalización: 3.- 200 °C por 60 minutos; 4.- 180 °C por 60 minutos; 5.-160 °C por 60 minutos; 6.-140 °C por 60 minutos; 7.- 120 °C por 60 minutos; 8.- 100 °C por 60 minutos, 9.- 80 °C por 60 minutos y 10.- Temperatura ambiente. La Figura 4.34b muestra el difractograma de la muestra que cristalizó con mayor intensidad en sus reflexiones correspondiente al tratamiento térmico a 180 °C durante 60 min. por lo que se reporta como el difractograma característico.

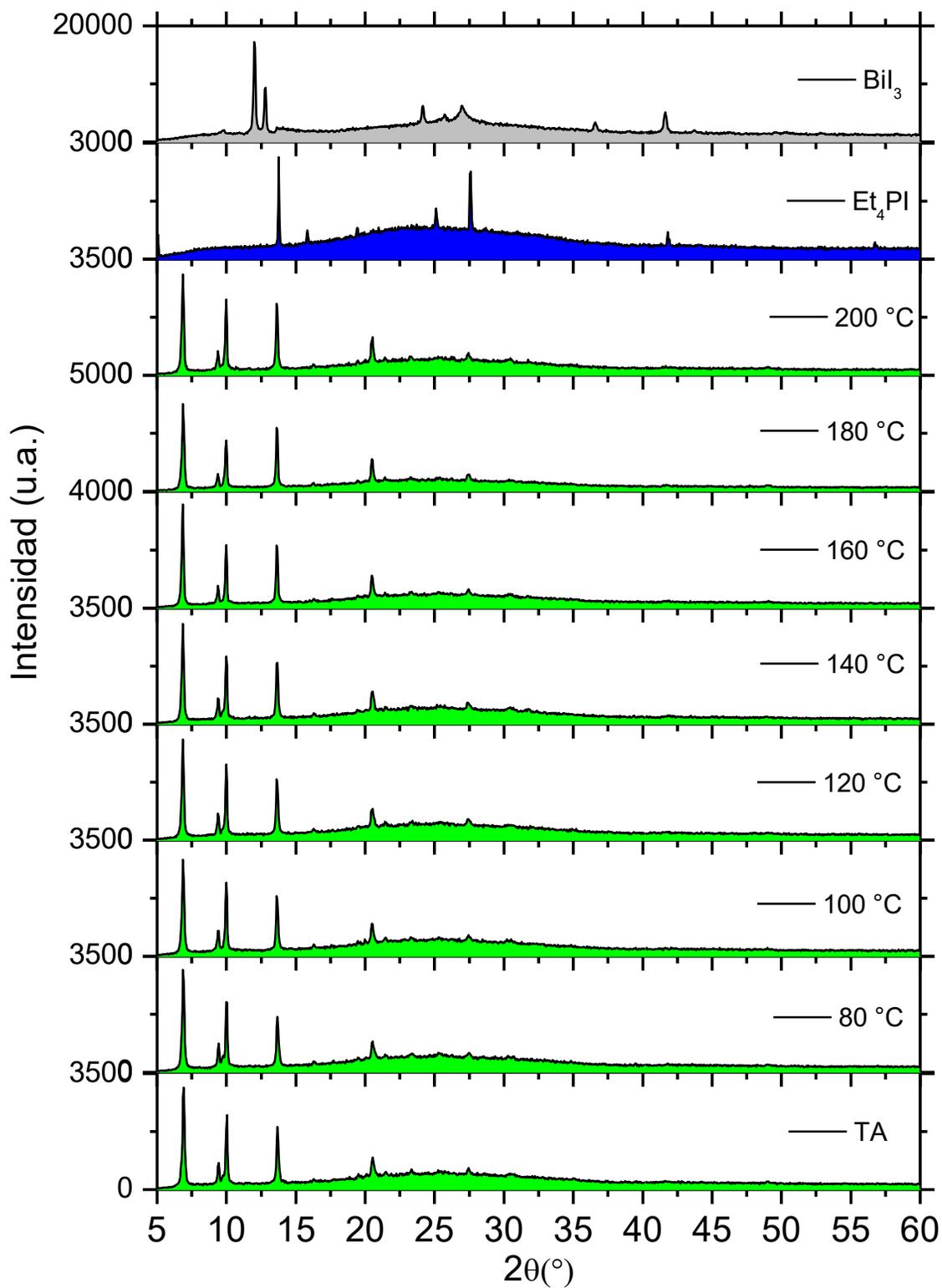


Figura 4.34a Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto 3:2, DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores.

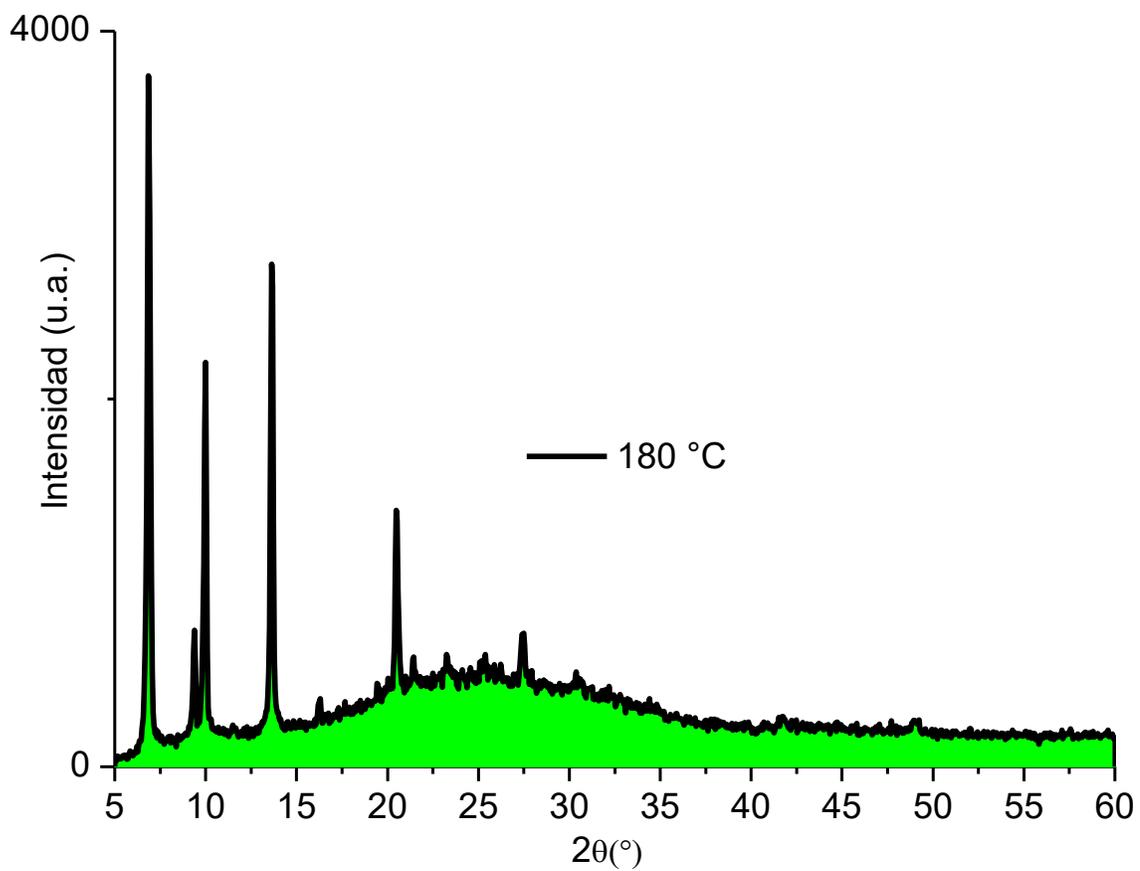


Figura 4.34b Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto 3:2, DRX de muestra cristalizada a 180°C durante 60 min.

4.1.6.9 Yoduros híbridos de tetraetilfosfonio- metilamonio y bismuto ((R₄P)₂ (MA)_{n-1} Bi_{(2n+1)/3} I_{(4+5n)/3})

Partiendo de la fórmula (R₄P)₂ (MA)_{n-1} Bi_{(2n+1)/3} I_{(4+5n)/3}, para estructuras perovskitas (Ruddlesden-Popper), se trabajaron 5 estequiometrias distintas en donde *n* se sustituyó por 1 a 5, cabe señalar que todas las mezclas de reacción se ajustaron a una concentración similar de 400 mg de precursores de perovskita (MAI:Et₄P₂I:BiI₃) por 1.5 mL de solvente (DMF:DMSO 50% v/v).

Todas las muestras de los sistemas depositados en vidrios de 2.4 x 2.4 cm (que fueron previamente lavados como si se tratara de vidrio con FTO) y que posteriormente se les añadieron dos capas de TiO₂ (para aumentar la porosidad de la superficie y obtener un mejor fijado de las capas de compuestos a depositar) simulan el armado de la celda solar con dichas capas.

En todos los casos si se trata de una misma mezcla de reactivos y se trate de mismas estequiometrías se utilizará un mismo código de color para los difractogramas que se comparan entre sí variando sus condiciones de cristalización y utilizarán el mismo código de color los precursores, también se enumeraran de arriba abajo del 1 al 10.

4.1.6.10 Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n=1 (Et₄P₂BiI₃)

El compuesto mixto yoduro de tetraetilfosfonio, metilamonio y bismuto (Et₄P₂BiI₃) con estequiometria 2:0:1 en la preparación de perovskitas Ruddlesden-Popper propuestas por D. B. Mitzi se estudió a partir de 8 muestras a las cuales se les varió la temperatura de cristalización para estudiar su comportamiento dando como resultado lo que parece ser una fase en donde no influye la

temperatura de cristalización dado que desaparecen los picos de las posiciones características tanto del precursor yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI ó $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{PI}$) y del precursor yoduro de bismuto (BiI_3) y aparecen picos correspondientes a las reflexiones de Bragg del nuevo compuesto sintetizado, con morfología similar al del precursor yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI), por lo que se pudiera suponer que cristalizó en una fase con reflexiones semejantes en forma a los de su precursor yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI), pero con catión metálico de bismuto lo que genera las reflexiones e intensidades con desplazamientos entre picos propios de las estructuras, por ejemplo en el precursor la reflexión con mayor intensidad aparece aproximadamente a 30 grados 2θ y en las gráficas azul claro, a 7.5 grados 2θ . Como se muestra en la Figura 4.35a donde las gráficas amarilla, gris y azul oscuro muestran los precursores yoduro de bismuto (BiI_3) y yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI) respectivamente y las gráficas azul claro muestran que en efecto se trata de una sola fase formada durante las diferentes condiciones de cristalización: 3.- 200 °C por 60 minutos; 4.- 180 °C por 60 minutos; 5.- 160 °C por 60 minutos; 6.- 140 °C por 30 minutos; 7.- 120 °C por 60 minutos; 8.- 100 °C por 60 minutos, 9.- 80 °C por 60 minutos y 10.- TA.

La Figura 4.35b muestra el difractograma de la muestra que cristalizó con mayor intensidad en sus reflexiones correspondiente al tratamiento térmico a 200 °C durante 60 min. por lo que se reporta como el difractograma característico.

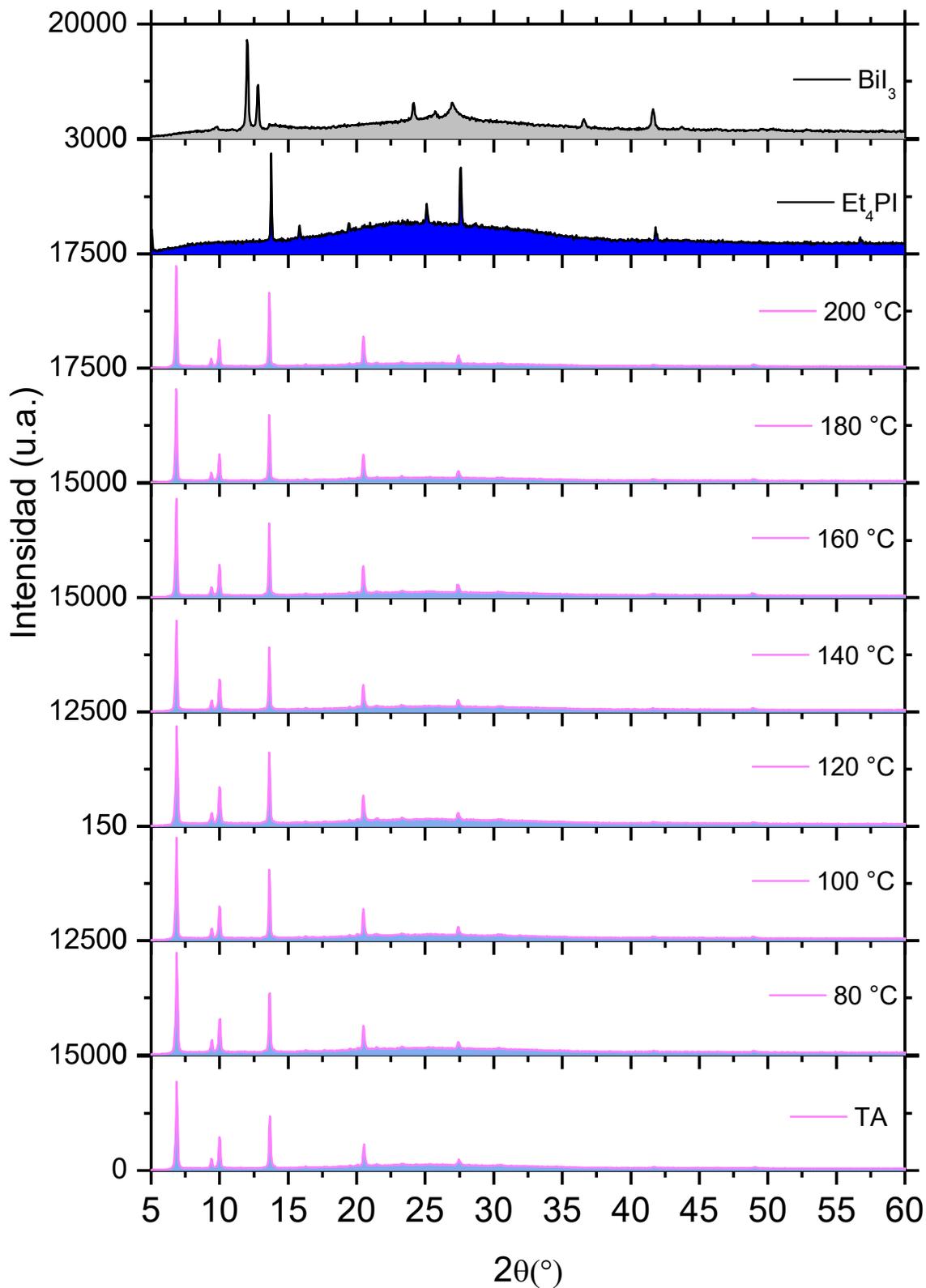


Figura 4.35a Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto $n=1$ ($\text{Et}_4\text{P}_2\text{BiI}_3$), DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores, en la esquina superior derecha se muestra un zoom de la gráfica 8.

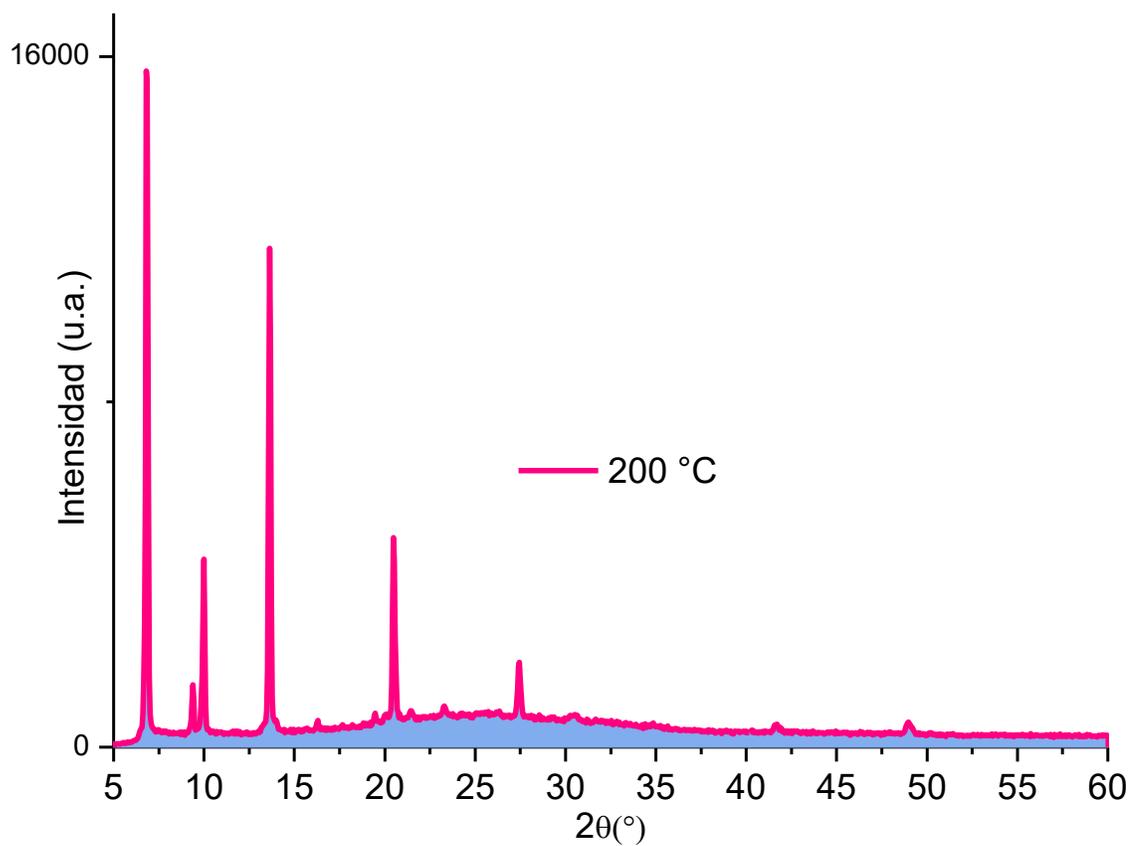


Figura 4.35b Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto $n=1$ ($\text{Et}_3\text{P}_2\text{BiI}_3$), DRX de muestra cristalizada a 200°C durante 60 min.

4.1.6.11 Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n=2 ($\text{Et}_8\text{P}_2\text{MABi}_{1.66}\text{I}_{4.66}$)

En el compuesto mixto, yoduro de tetraetilfosfonio, metilamonio y bismuto ($\text{Et}_8\text{P}_2\text{MABi}_{1.66}\text{I}_{4.66}$) con estequiometría 2:1:1.6 (respectivamente) para la preparación de perovskitas Ruddlesden-Popper propuestas por D. B. Mitzi se generaron 8 muestras a las cuales se les varió la temperatura de cristalización para estudiar su comportamiento dando como resultado lo que parece ser una sola fase en donde no influye la temperatura de cristalización por que desaparecen los picos de las posiciones características tanto del precursor yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI ó $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{PI}$) y del precursor yoduro de bismuto (BiI_3) y aparecen picos correspondientes a las reflexiones de Bragg del nuevo compuesto sintetizado, con morfología similar al del precursor yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI) pero a diferencia del compuesto n=1, de menor intensidad, por lo que se pudiera suponer que cristalizó en una sola fase con reflexiones semejantes en forma a los de su precursor yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI), incorporando en la estructura también los cationes orgánicos de metilamonio pero con catión metálico de bismuto lo que genera las reflexiones e intensidades con desplazamientos entre picos propios de las estructuras, por ejemplo en el precursor la reflexión con mayor intensidad aparece aproximadamente a 30 grados 2θ y en las gráficas verde claro, a 7.5 grados 2θ . Como se muestra en la Figura 4.36a donde las gráficas amarillo, gris y azul oscuro muestran los precursores yoduro de metilamonio (MAI), yoduro de bismuto (BiI_3) y yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI) respectivamente y las gráficas verde claro muestran que en efecto se trata de una sola fase formada durante las diferentes condiciones de cristalización: 4.- 200 °C por 60 minutos; 5.- 180 °C por 60 minutos; 6.-160 °C por 60 minutos; 7.-140 °C por 30 minutos; 8.- 120 °C por 60 minutos; 9.- 100 °C por 60 minutos, 10.- 80°C por 60 minutos y 11.- TA. La Figura 4.36b muestra el difractograma de la muestra que cristalizó con mayor intensidad en sus reflexiones correspondiente al tratamiento térmico a 120 °C durante 60 min. por lo que se reporta como el difractograma característico.

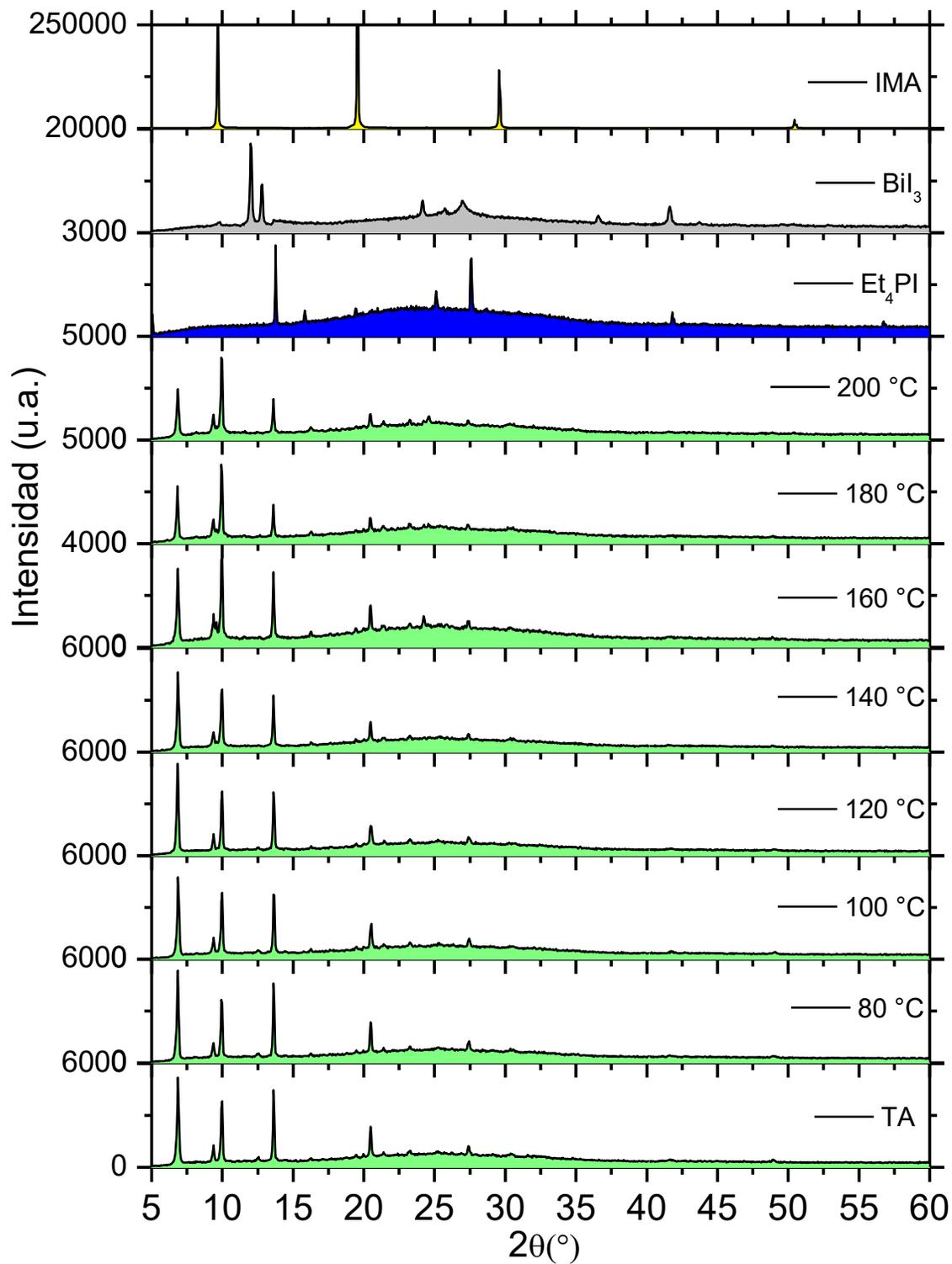


Figura 4.36a Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto $n=2$ ($\text{Et}_3\text{P}_2\text{MABi}_{1.66}\text{I}_{4.66}$), DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores

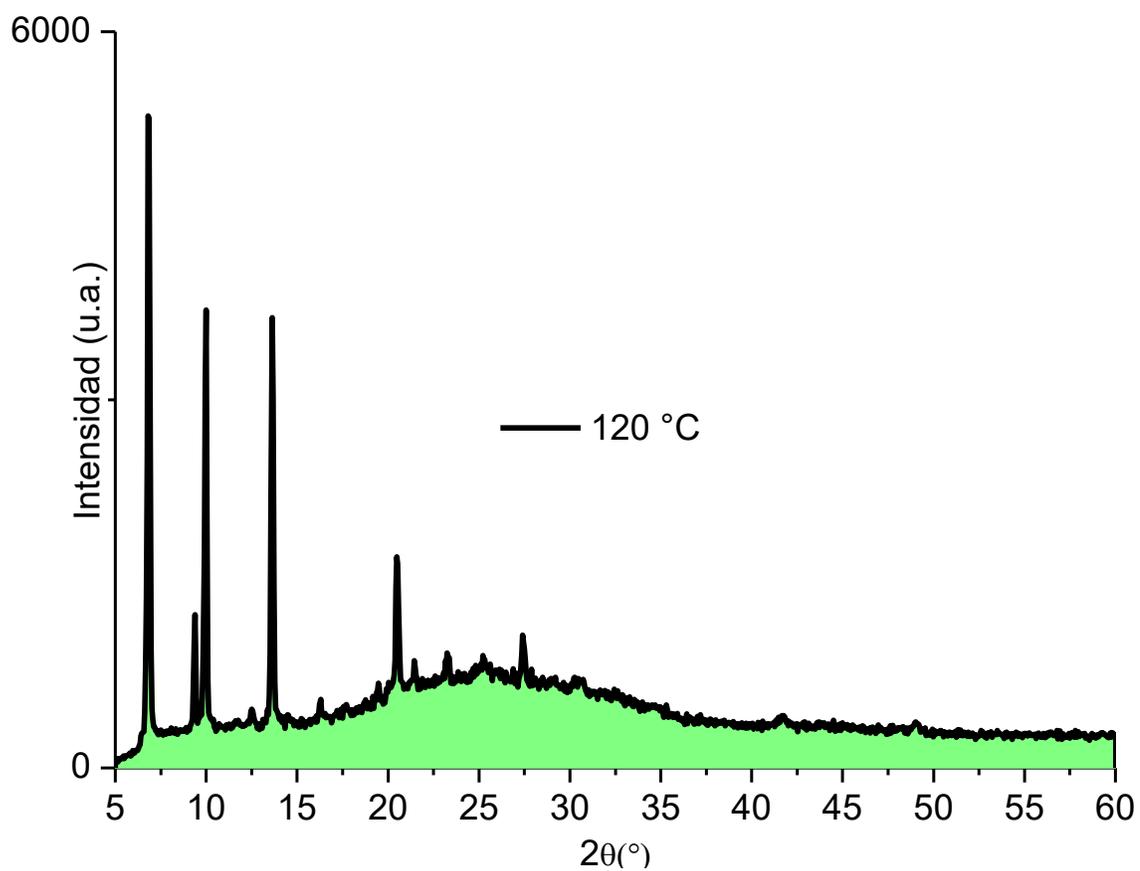


Figura 4.36b Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto $n=2$ ($\text{Et}_4\text{P}_2\text{MABi}_{1.66}\text{I}_{4.66}$), DRX de muestra cristalizada a 120°C durante 60 min.

4.1.6.12 Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n3 ($\text{Et}_4\text{P}_2(\text{MA})_2\text{Bi}_{2.33}\text{I}_{6.33}$)

Se produjeron 8 muestras a las cuales se les varió la temperatura de cristalización para estudiar su comportamiento dando como resultado lo que parece ser diferentes fases de cristalización en donde influye la temperatura de cristalización a por ejemplo, a 180 °C se observa como el compuesto comienza a degradarse pues muestra diferentes señales con respecto a las muestras cristalizadas a menor temperatura, la muestra cristalizada a 200 °C presenta su reflexión característica más intensa a 32 ° 2θ difiriendo completamente del resto en donde es aprox. A los 7 ° 2θ, y desaparecen los picos de las posiciones características del precursor yoduro de metilamonio, yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI ó $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{PI}$) y del precursor yoduro de bismuto (BiI_3) y aparecen picos correspondientes a las reflexiones de Bragg de los nuevos compuesto sintetizados, con morfología similar al del precursor yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI) pero con semejante intensidad al compuesto n=1, por lo que se pudiera suponer que cristalizaron en fases con reflexiones semejantes en forma a los de su precursor yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI), pero con catión metálico de bismuto e incorporando cationes metilamonio a la estructura lo que genera las reflexiones e intensidades con desplazamientos entre picos propios de las estructuras nuevas formadas, por ejemplo en el precursor la reflexión con mayor intensidad aparece aproximadamente a 30 grados 2θ y en las gráficas verde azulado, a 7 grados 2θ y el cristalizado a 120 °C es al parecer el de mejor cristalización pues el pico de mayor intensidad aparece sobresaliendo del resto y contiene una reflexión semejante al del precursor yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI) aprox. a 27 ° 2θ. Como se muestra en la Figura 4.37a donde las gráficas amarillo, gris y azul oscuro muestran los precursores yoduro de metilamonio (MAI), yoduro de bismuto (BiI_3) y yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI) respectivamente y las gráficas verde claro muestran que en efecto se trata de diferentes fases formadas durante las diferentes condiciones de cristalización: 4.- 200 °C por 60 minutos; 5.- 180 °C por 60 minutos, muestran la descomposición

térmica del catión espaciador orgánico yoduro de metilamonio y; 6.-160 °C por 60 minutos; 7.-140 °C por 30 minutos; 8.- 120 °C por 60 minutos; 9.- 100 °C por 60 minutos, 10.- 80 °C por 60 minutos y 11.- TA, una misma fase. Siendo la cristalizada a 120 °C durante 60 minutos la muestra que cristalizó con mayor intensidad en sus reflexiones y la que se reporta en la Figura 4.37b como el difractograma característico para esta composición (n=3).

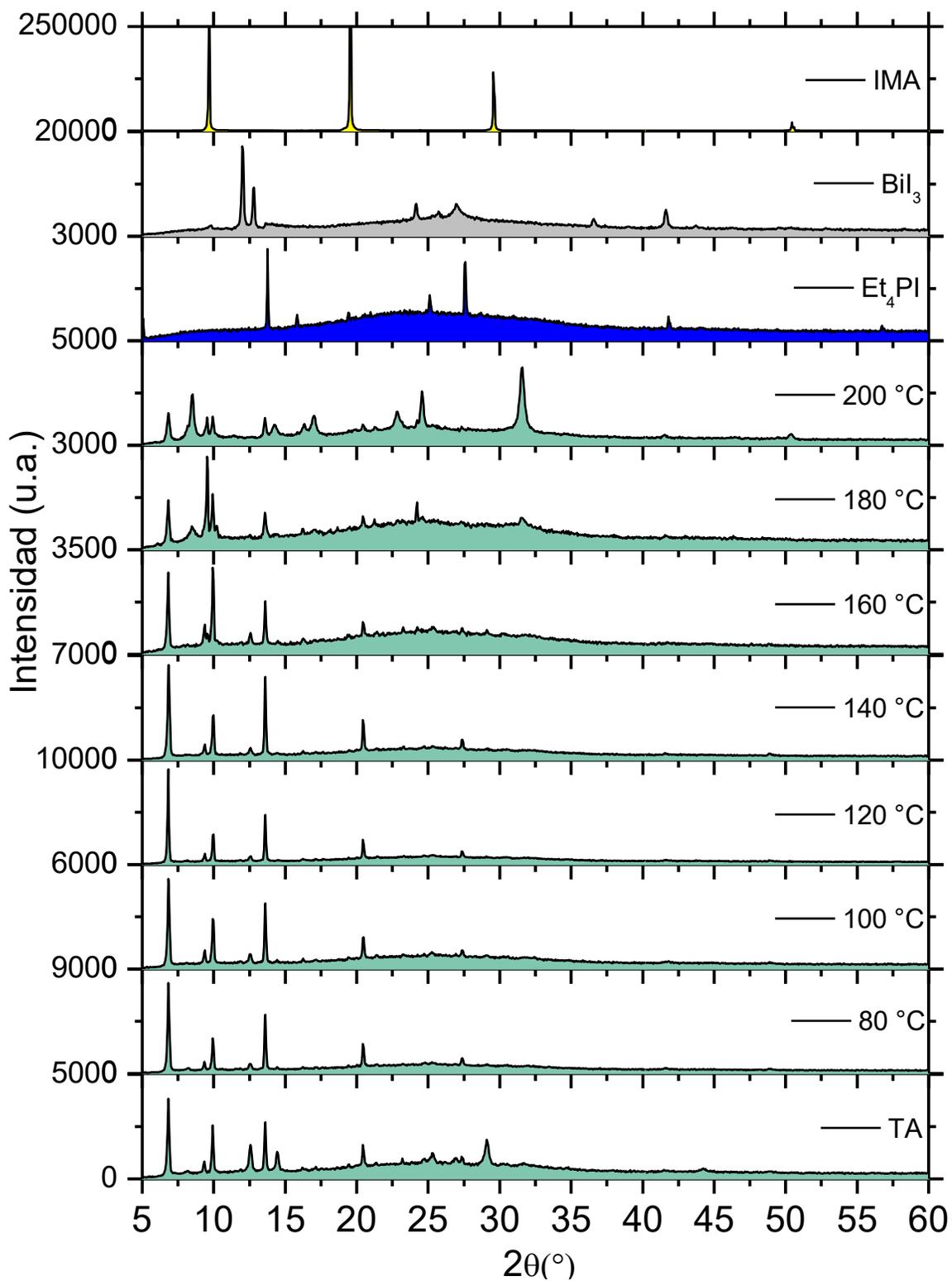


Figura 4.37a Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto $n=3$ ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_2\text{Bi}_{2.33}\text{I}_{6.33}$), DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores

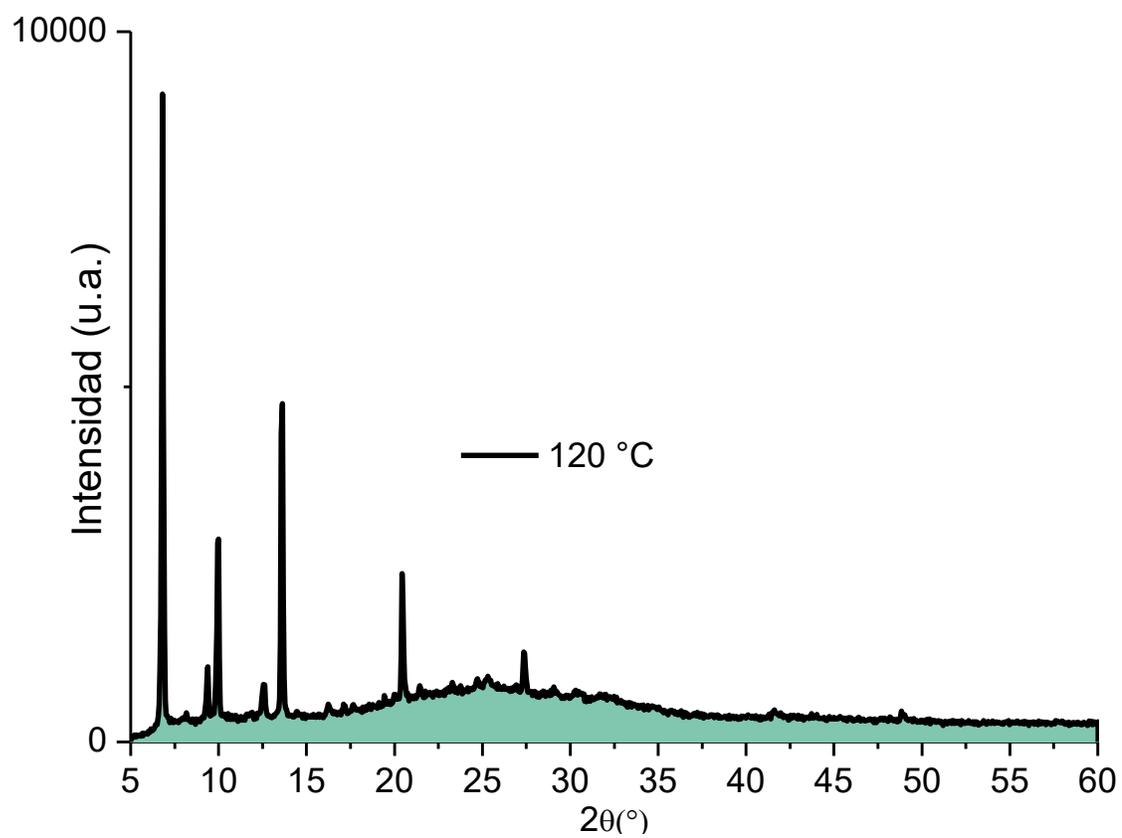


Figura 4.37b Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto $n=3$ ($\text{Et}_3\text{P}_2(\text{MA})_2\text{Bi}_{2.33}\text{I}_{6.33}$), DRX de muestra cristalizada a 120°C durante 60 min.

4.1.6.13 Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n4 ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_3\text{Bi}_3\text{I}_8$)

El compuesto mixto yoduro de tetraetilfosfonio, metilamonio y bismuto ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_3\text{Bi}_3\text{I}_8$) con estequiometría 2:3:3 respectivamente para la preparación de perovskitas Ruddlesden-Popper propuestas por D. B. se estudió preparando 8 muestras a las cuales se les varió la temperatura de cristalización para estudiar su comportamiento dando como resultado lo que parece ser dos fases en donde influye la temperatura de cristalización por ejemplo las gráficas 7, 9 y 11 de la Figura 4.38a (correspondientes a las temperaturas 140, 100 y 25 °C respectivamente) tienen una reflexión característica de mayor intensidad que el resto de los demás a 25 ° 2θ teniendo también las reflexiones que presentan el resto de los difractogramas y desaparecen los picos de las posiciones características tanto, del yoduro de metilamonio (MAI), del yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI ó $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{PI}$) y del precursor yoduro de bismuto (BiI_3) y aparecen picos correspondientes a las reflexiones de Bragg de los nuevos compuesto sintetizados, con morfología similar al del precursor yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI) pero con mucho menor intensidad al compuesto n=1, por lo que se pudiera suponer que cristalizó en fases con reflexiones semejantes en forma a los de su precursor yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI), pero con catión metálico de bismuto lo que genera las reflexiones e intensidades con desplazamientos entre picos propios de las estructuras, por ejemplo en el precursor la reflexión con mayor intensidad aparece aproximadamente a 30 grados 2θ y en las gráficas color vino 4, 5, 6, 8 y 10, a 10 grados 2θ y los cristalizados a 140, 100 y 25 °C son al parecer los de mejor cristalización pues el pico de mayor intensidad aparece semejante al del precursor yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI). Como se muestra en la Figura 4.38a donde las gráficas amarillo, gris y azul oscuro muestran los precursores yoduro de metilamonio (MAI), yoduro de bismuto (BiI_3) y yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI) respectivamente y las gráficas color vino muestran que en efecto se trata de dos fases formadas durante las diferentes condiciones de cristalización: 4.- 200 °C

por 60 minutos; 5.- 180 °C por 60 minutos; 6.-160 °C por 60 minutos; muestran la descomposición térmica del catión orgánico metilamonio; 7.-140 °C por 30 minutos; 8.- 120 °C por 60 minutos; 9.- 100 °C por 60 minutos, 10.- 80 °C por 60 minutos y 11.- TA reflejan una misma fase de formación en donde la muestra cristalizada a 100 °C durante 60 minutos fue la que presentó mayor intensidad en el pico característico por lo que se tomó como el difractograma representativo para esta composición y se reportó en la Figura 4.38b.

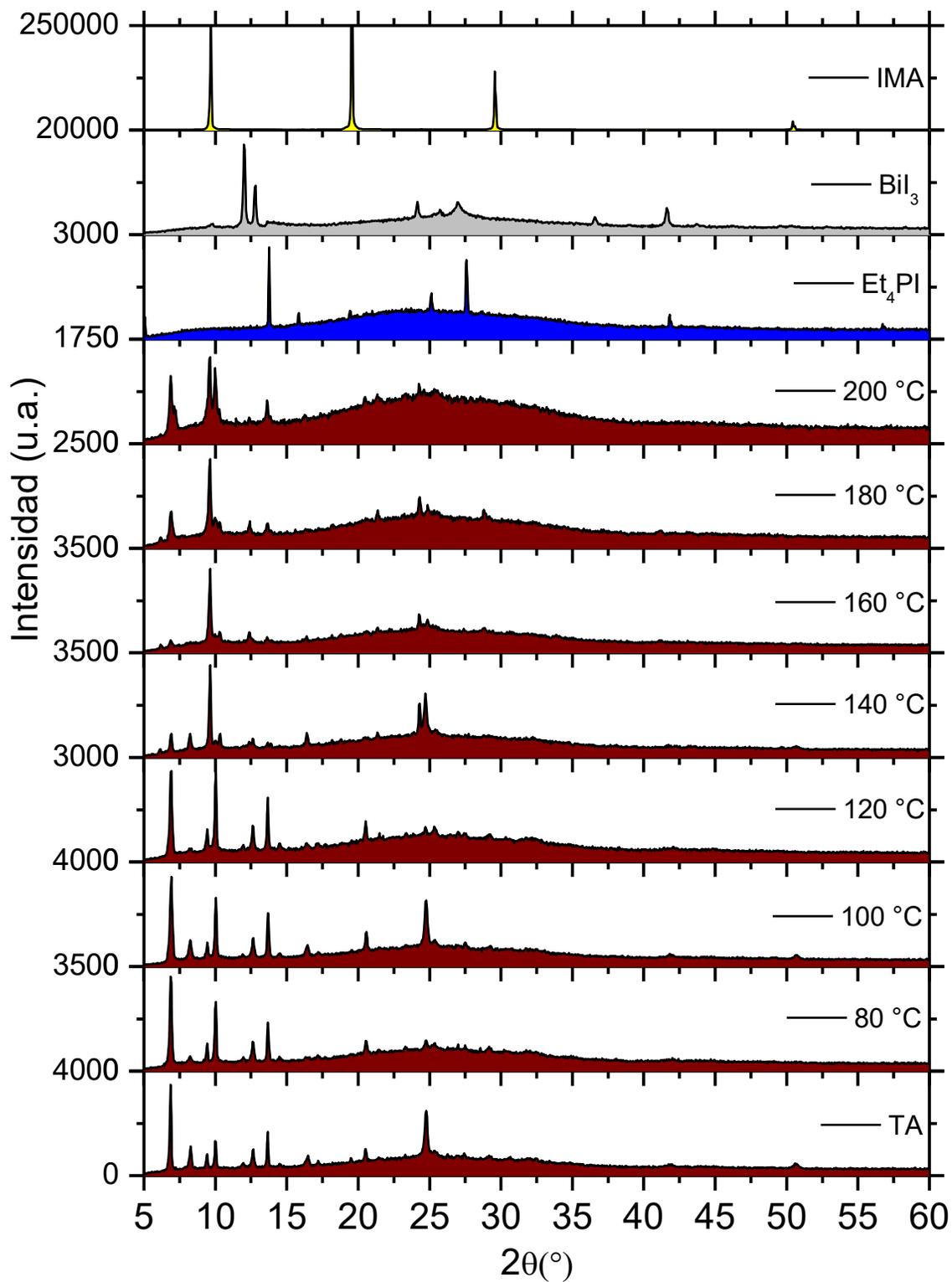


Figura 4.38a Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto $n=4$ ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_3\text{Bi}_3\text{I}_8$), DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores

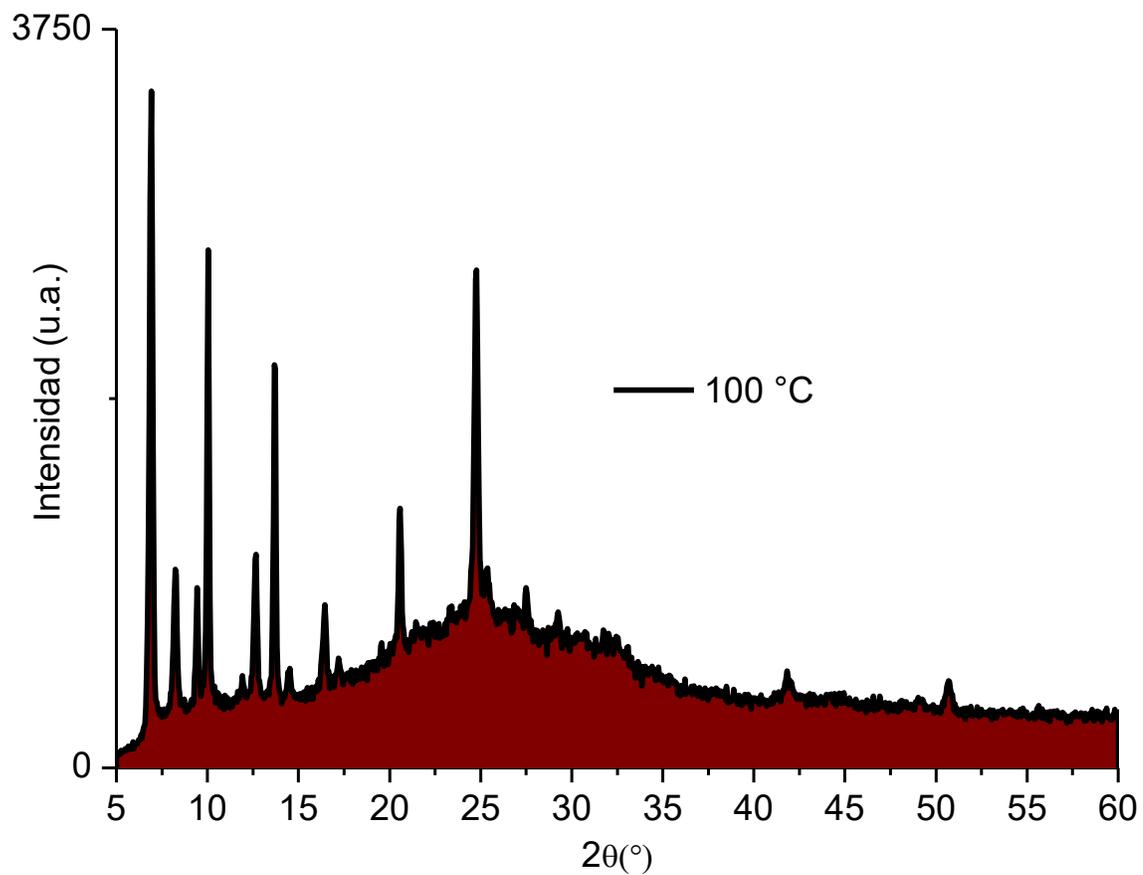


Figura 4.38b Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto $n=4$ ($\text{Et}_4\text{P}_2(\text{MA})_3\text{Bi}_3\text{I}_8$), DRX de muestra cristalizada a 100°C durante 60 min.

4.1.6.14 Yoduro de tetraetilfosfonio-metilamonio y bismuto n5 ($\text{Et}_4\text{P}_2(\text{MA})_4\text{Bi}_{3.66}\text{I}_{9.66}$)

8 muestras a las cuales se les varió la temperatura de cristalización para estudiar su comportamiento dando como resultado lo que parece ser la misma fase pero degradándose conforme fue tratado con mayor temperatura dado que la gráfica 11 de la Figura 4.39a correspondiente a 25 °C de temperatura de cristalización tiene mayor intensidad que el resto de los demás picos y presenta reflexión característica a 25 grados 2θ mostrando picos de reflexión con un patrón semejante al de las perovskitas 2D basadas en yoduro de metilamonio y plomo pero espaciados cada 10 ° 2θ en lugar de 5 ° 2θ y también presenta el resto de las reflexiones que presentan los demás difractogramas a excepción del tratado a 200 °C que es completamente diferente y dado que desaparecen los picos de las posiciones características del precursor yoduro de metilamonio, yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI ó $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{PI}$) y del precursor yoduro de bismuto (BiI_3) y aparecen picos correspondientes a las reflexiones de Bragg de los nuevos compuesto sintetizados, con morfología similar al del precursor yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI) pero en el caso del cristalizado a 25 °C, con mucho mayor intensidad al compuesto $n=1$, por lo que se pudiera suponer que cristalizó en una fase con reflexiones semejantes en forma a los de su precursor yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI), pero con catión metálico de bismuto y acoplado en su estructura cationes orgánicos de metilamonio lo que genera las reflexiones e intensidades con desplazamientos entre picos propios de las estructuras nuevas, por ejemplo en el precursor (Et_4PI) la reflexión con mayor intensidad aparece aproximadamente a 30 grados 2θ y en las gráfica color amarillo oscuro de mayor intensidad, a 25 grados 2θ y los cristalizados a temperaturas superiores son al parecer degradaciones por temperatura. Como se muestra en la Figura 4.39a donde las gráficas amarillo, gris y azul oscuro muestran los precursores yoduro de metilamonio (MAI), yoduro de bismuto (BiI_3) y yoduro de tetraetilfosfonio (Et_4PI) respectivamente y las gráficas color vino muestran que en efecto se trata de dos fases formadas durante las diferentes condiciones de cristalización: 4.-

200 °C por 60 minutos; 5.- 180 °C por 60 minutos; 6.-160 °C por 60 minutos; 7.- 140 °C por 30 minutos; 8.- 120 °C por 60 minutos; 9.- 100 °C por 60 minutos, 10.- 80 °C por 60 minutos y 11.- TA.

La Figura 4.39b reporta al difractograma de la muestra que cristalizó con mayor intensidad en sus reflexiones de Bragg y corresponde a la cristalización a temperatura ambiente por lo que se reporta como el difractograma característico para esta composición.

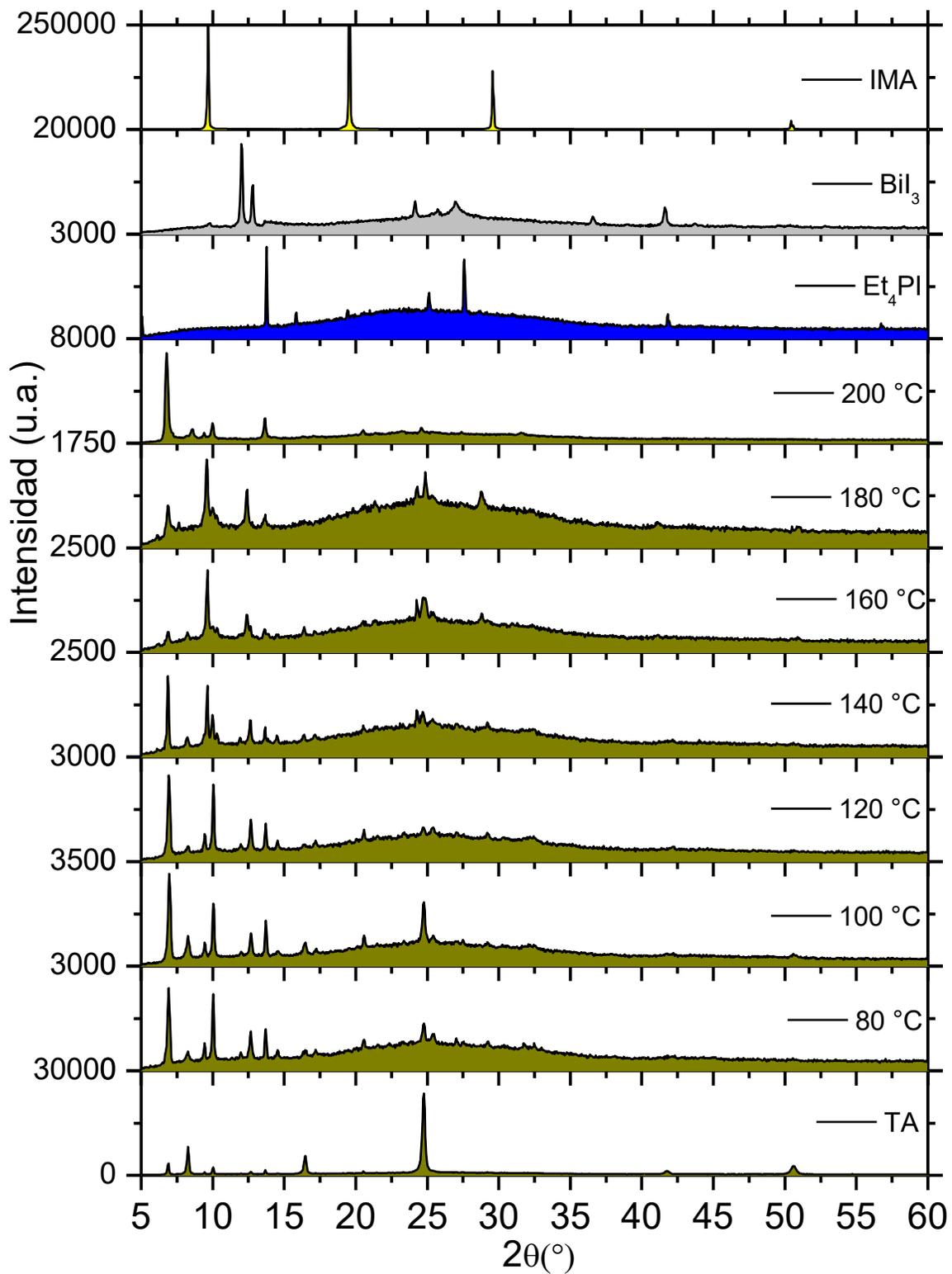


Figura 4.39a Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto $n=5$ ($\text{Et}_4\text{P}_2(\text{MA})_4\text{Bi}_{3.66}\text{I}_{9.66}$), DRX de diferentes condiciones de cristalización y sus precursores.

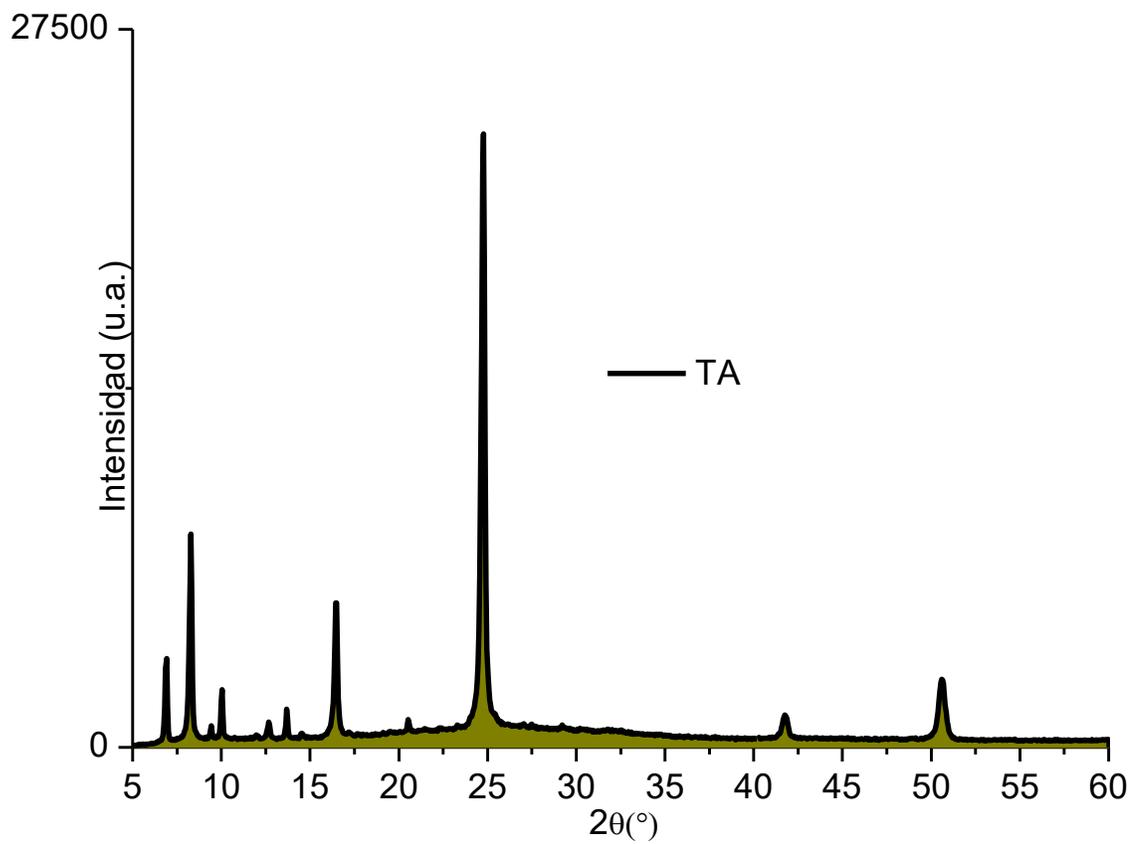


Figura 4.39b Yoduro de tetraetilfosfonio y bismuto $n=5$ ($\text{Et}_8\text{P}_2(\text{MA})_4\text{Bi}_{3.66}\text{I}_{9.66}$), DRX de muestra cristalizada a temperatura ambiente.

4.2 Estudio de la estabilidad de los compuestos en condiciones de humedad y tendencias de cristalización por medio de DRX.

4.2.1 Estudio de la tendencias de cristalización con relación al tratamiento térmico por medio de DRX.

Para el análisis discutido en este apartado únicamente se estudiaron los sistemas 2D Ruddlesden-Popper mencionados en la sección 3.2.5 del capítulo 3, para ello se tomó el espectro a una misma temperatura de los cinco distintos sistemas y se compararon acomodándolos uno frente a otro en graficas 3D.

Las condiciones de cristalización comparadas fueron solo 4 dado que todos los sistemas tenían la misma tendencia a cristalizar en algo distinto a sus precursores y de esta forma observaremos que en efecto se trata de semejantes cristales, pero con desplazamiento de picos y conforme se añadió más yoduro de metilamonio (MAI) al sistema y se trató con mayor temperatura, más variaciones hubo respecto a la cristalinidad de los productos finales lo cual se discutió a lo largo de este capítulo.

En primera instancia, la Figura 4.40 muestra los espectros de las muestras cristalizadas a temperatura ambiente de todos los sistemas desde $n=1$ hasta $n=5$, se puede observar que el sistema con más metilamonio ($n=5$) cristalizó con mayor intensidad que los demás, esto debido a que los cationes de metilamonio al ser más abundantes (hablando en términos de proporción molar) y al presentar menor tamaño de catión y por ende mayor movilidad se esparcen y ubican entre los octaedros de yoduro de bismuto forzando que los cationes de fosfonio sean cuasi dopantes los cuales se acomodarán en última instancia afectando la velocidad de cristalización así como obligando a tener yoduro de tetraetilfosfonio sin integrarse a la red cristalina, en las superficies de los cristales ya formados lo cual explicaría la presencia del pico característico de dicho precursor y su gran

intensidad (aprox. A $25^\circ 2\theta$). Lo anterior si no se le añade energía al sistema como se puede observar que los demás sistemas comienzan a mostrar los mismos patrones de difracción a excepción del $n=1$ ya que dicho sistema carece de metilamonio.

Con base a lo anteriormente mencionado, en la Figura 4.41 se puede observar que en efecto al añadir energía al sistema el tetraetilfosfonio puede integrarse con mayor facilidad a la red cristalina por lo que los picos de la composición $n=5$ se transforman a los de los patrones de sus homólogos con cationes orgánicos metilamonio, pero desplazando o mostrando nuevas reflexiones según la estequiometría y la energía añadida al sistema cristalino. Por otra parte, en la misma Figura se comprueba que el sistema sin metilamonio cristaliza mejor que los demás dado que no tiene que integrar distintos cationes para formar la red de perovskita, aunado a que en presencia de un tratamiento térmico se evaporan más rápido los solventes por lo que a la hora de realizar la medición el sistema puede haber cristalizado mejor.

En la Figura 4.42 la tendencia es exactamente la misma a lo comentado en el párrafo anterior y se observa la estabilidad térmica del compuesto sin metilamonio dado que en dicha figura se muestra el mismo patrón de reflexiones que en las dos figuras anteriores. Por otro lado en la Figura 4.43 correspondiente al tratamiento térmico a 200°C se observa como todos los compuestos se ven afectados, igualmente, con excepción del sistema sin metilamonio que por el contrario comienza a mostrar nuevas reflexiones aproximadamente a los 40 y $45^\circ 2\theta$ pero dichas reflexiones también las muestra el sistema con composición $n=3$, dicho lo anterior es muy evidente como las intensidades de todos los sistemas con metilamonio se degradan y comienzan a mostrar reflexiones características que tiene el compuesto $n=1$.

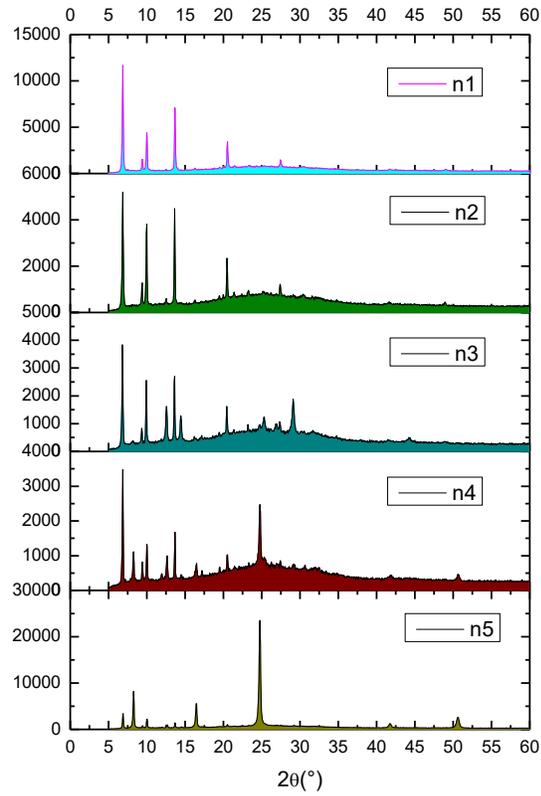


Figura 4.40 Espectros de DRX cristalizados a temperatura ambiente de los sistemas n=1 a n=5;

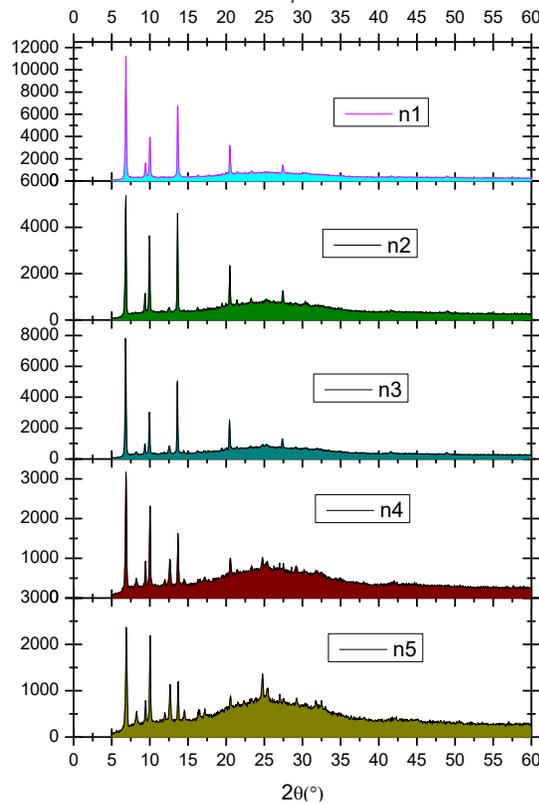


Figura 4.41 Espectros de DRX cristalizados a una temperatura de 80 °C de los sistemas n=1 a n=5;

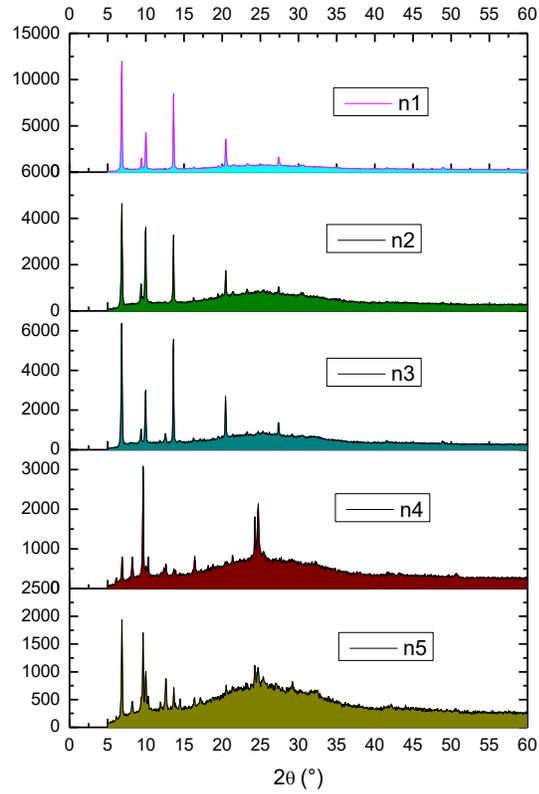


Figura 4.42 Espectros de DRX cristalizados a una temperatura de 140 °C durante 60 minutos de los sistemas n=1 a n=5;

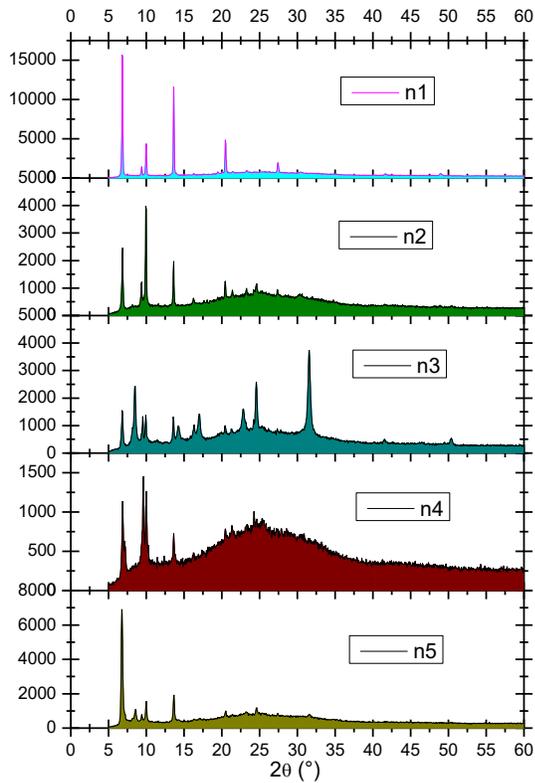


Figura 4.43 Espectros de DRX cristalizados a una temperatura de 200 °C durante 60 minutos de los sistemas n=1 a n=5

4.2.2 Estudio de la estabilidad de los compuestos en condiciones de humedad por medio de DRX.

Una vez habiendo estudiado la cristalización y comprobando que en efecto se tratan de compuestos 2D por sus patrones repetitivos y característicos de dichas estructuras, se procedió a guardar las muestras depositadas en capa fina en un desecador durante dos meses.

Posteriormente se comprobó si habían desaparecido los picos característicos o si había ocurrido algún cambio en la estructura cristalina, dado que no fue el caso se procedió a vaciar del desecador el desecante, medir su volumen total (el cual fue de 6.7 litros) y en lugar de este se añadió un litro de solución salina saturada esto con el objetivo de evitar el crecimiento bacteriano y generar atmósferas distintas y hasta posiblemente corrosivas. Las condiciones de dicho experimento fueron en oscuridad y midiendo la humedad relativa que en todo momento fue de 80%, dicha medición se realizó con un higrómetro comercial marca *KTJ®*.

Una vez se comprobó que las películas delgadas en todos los casos a pesar de haber pasado dos meses en el desecante presentaban reflexiones intensas en correspondencia a la ley de Bragg, se pusieron en el humidificador y se analizaron nuevamente al cabo de 12 y 70 días respectivamente. Para este análisis se utilizaron solo las muestras a temperatura ambiente, 80°C, 140°C y 200 °C pero solo se anexan al presente trabajo aquellas que presentaron mejor intensidad inicial (antes de meter al humidificador).

En la Figura 4.44 se observan los patrones de difracción y el comportamiento al cabo de 70 días en humedad del compuesto $n=1$ con tratamiento térmico a 200 °C, es interesante ver cómo es muy estable que incluso a los 12 días presentó mayor intensidad y picos pequeños mejor definidos. Sin embargo, el primer pico

a $5^\circ 2\theta$ que en el caso del compuesto a 0 días en humedad es el más intenso, fue bajando su intensidad y subiendo la de la reflexión a $15^\circ 2\theta$.

En la Figura 4.45 correspondiente al compuesto $n=2$ con tratamiento térmico a 140°C se vuelve a presentar el mismo fenómeno que a los 12 días el pico principal aumenta drásticamente, pero disminuyen los demás sin embargo a los 70 días sigue conservando el mismo patrón de reflexiones, pero con distintas intensidades a las del compuesto de partida lo que hace suponer que se comienza a hidratar, pero aún no se descompone la estructura cristalina.

Exactamente lo mismo que en los casos anteriores ocurre para la composición con $n=3$ (Figura 4.46), que al día 12 aumenta el pico principal pero posteriormente el ubicado a $10^\circ 2\theta$ se vuelve el más intenso, sin embargo, en la composición $n=2$ se observa una elevación notoria que podría solapar picos pequeños desde $15^\circ 2\theta$ hasta aprox. $35^\circ 2\theta$, elevación que disminuye con respecto a las intensidades de las reflexiones en $n=3$ a pesar de haber sido tratados en semejantes condiciones.

Algo curioso ocurrió en el compuesto con estequiometría $n=4$ y como lo muestra la Figura 4.47, fue que desde el inicio de la prueba el espectro de DRX a los 0 días en humedad casi no tuvo reflexiones solo dos picos muy pequeños y conforme pasaron los días dichos picos aumentaron de intensidad drásticamente, esto debido a que contienen mayor concentración de metilamonio y al ser tratados a 200°C tal compuesto pudo haberse degradado antes de reaccionar dejando muy poco en el sistema que al cabo de ser sometido a condiciones de humedad se terminó de degradar y salir por completo de la red y dar paso a la formación de cristales de yoduro de tetraetilfosfonio pero con una estequiometría distinta y con exceso de bismuto en relación a los cationes coordinantes por lo que el sistema podría ser de algún compuesto distinto a la perovskita 2D

estudiada en este trabajo, posiblemente se trate de una perovskita 3D dado que presenta reflexiones semejantes a las de MAPbI_3 ^[4].

Lo comentado en el párrafo anterior se comprueba al comparar las Figuras 4.48 y 4.49 que corresponden al compuesto $n=5$ cristalizado a temperatura ambiente y a 200 °C respectivamente, y se puede observar el patrón característico de perovskitas 2D en el compuesto tratado a TA, mientras que en el tratado a 200 °C se asemeja al de la Figura 4.44 con la diferencia de que los picos principales son más intensos pero conforme pasaron los días tendió a formar los patrones de dicha figura pero con menor intensidad.

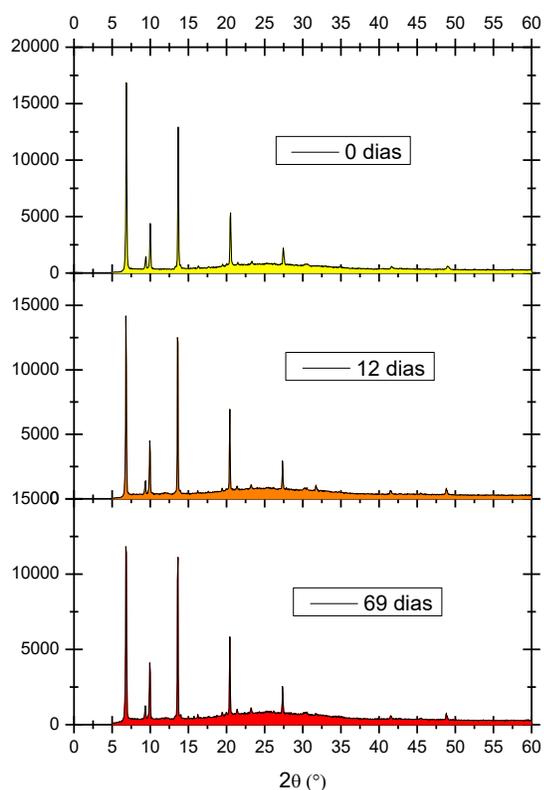


Figura 4.44 Estabilidad a la humedad durante 69 días del compuesto $n=1$ cristalizado a 200°C.

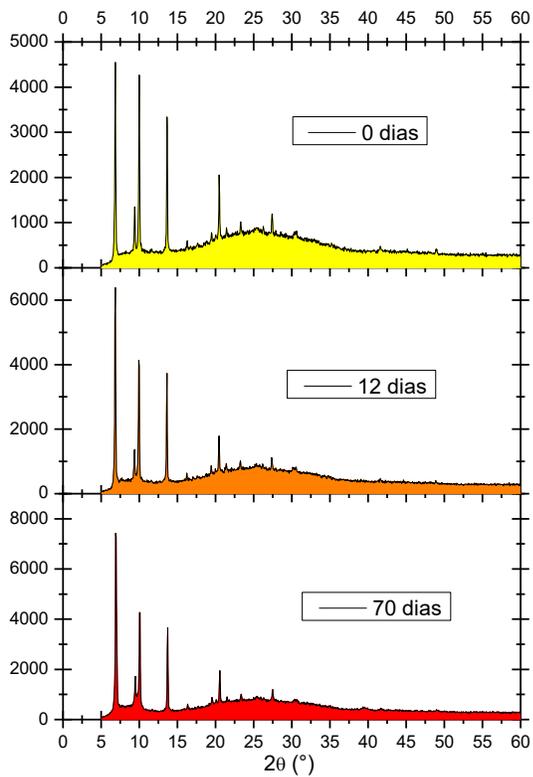


Figura 4.45 Estabilidad a la humedad durante 70 días del compuesto $n=2$ cristalizado a 140°C

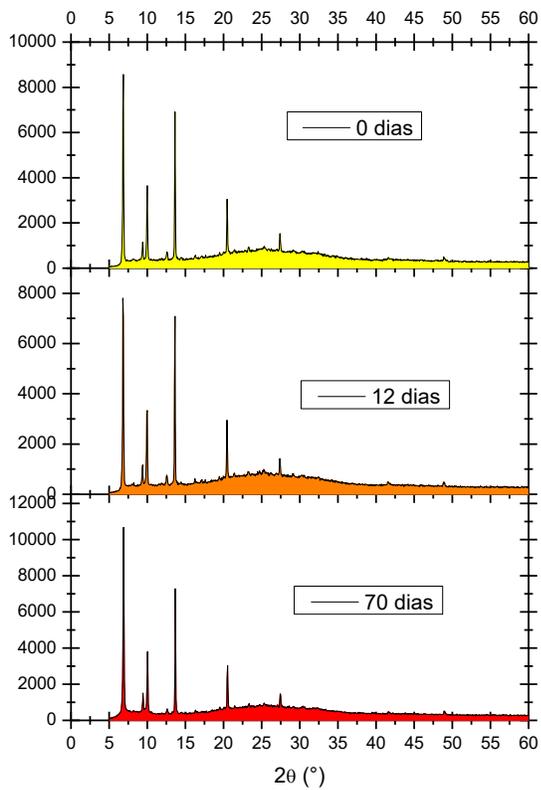


Figura 4.46 Estabilidad a la humedad durante 70 días del compuesto $n=3$ cristalizado a 140°C .

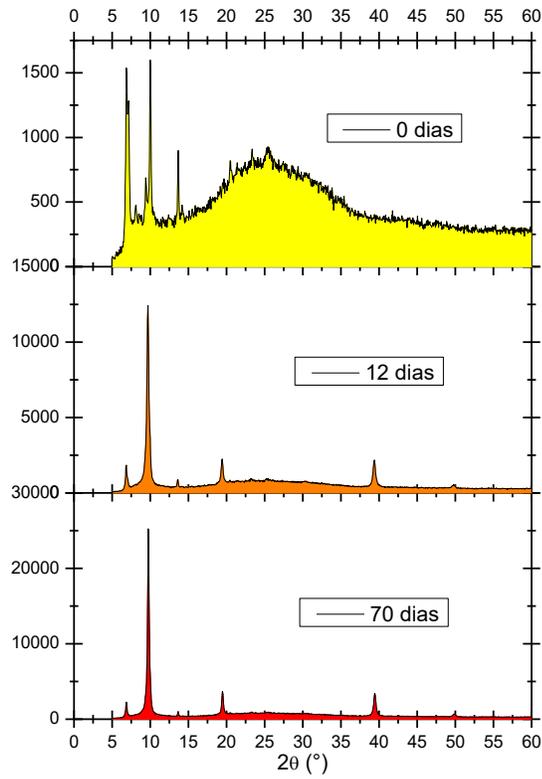


Figura 4.47 Estabilidad a la humedad durante 70 días del compuesto $n=4$ cristalizado a 200°C .

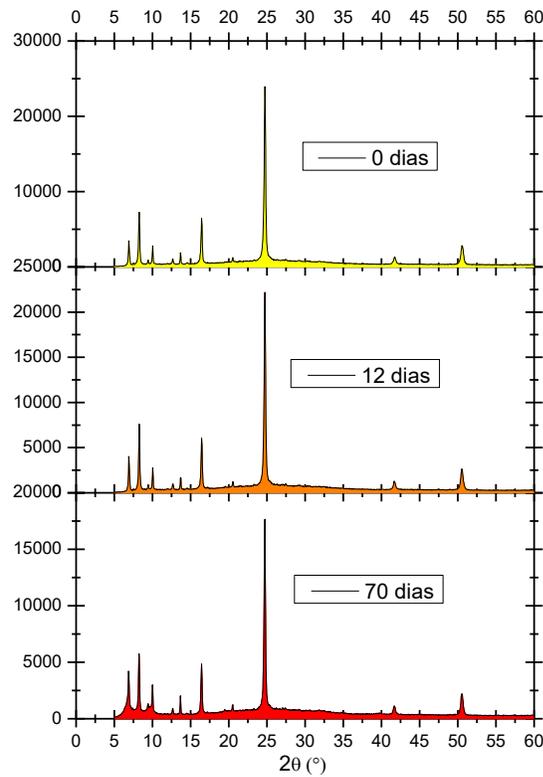


Figura 4.48 Estabilidad a la humedad durante 70 días del compuesto $n=5$ cristalizado a Temperatura ambiente.

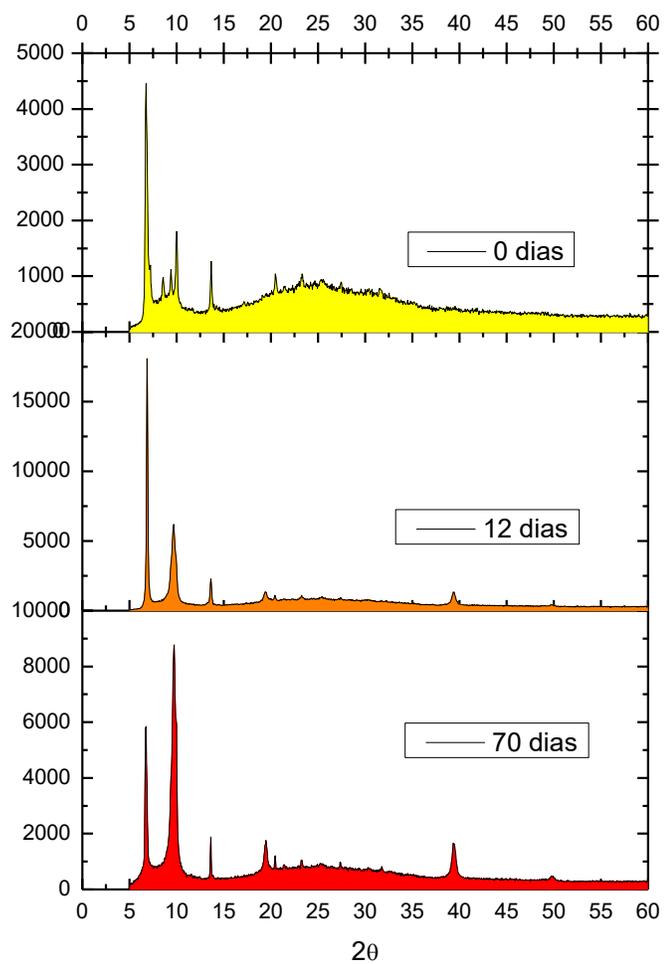


Figura 4.49 Estabilidad a la humedad durante 70 días del compuesto $n=5$ cristalizado a 200°C .

4.3 Cálculo de eficiencia de conversión energética para dispositivos armados con capas de perovskita %PCE

El objetivo de esta sección es discutir los resultados obtenidos al momento de preparar dispositivos con distintas capas de perovskita distinta a la de MAPbI₃, para lo anterior se prepararon tres lotes con la misma metodología que con las de MAPbI₃, pero en lugar de dicha capa de perovskita se utilizó el compuesto MAI:BiI₃ con estequiometría 3:2, Bu₄PI:BiI₃ y n=5.

Al momento de preparar dichos dispositivos se utilizaron las condiciones que mejor cristalinidad brindaron a lo largo del presente estudio las cuales fueron: para MAI:BiI₃ 80 °C, para Bu₄PI:BiI₃ 60 °C y para n=5 temperatura ambiente, pero se dejó en atmósfera inerte 2 días.

Para la medición de dichas celdas formadas con las películas de perovskitas se utilizó una *Light Source LSH-150* de la marca *Taiwan Fiber Optics*, la cual está instalada dentro de la caja de deposición de metales por evaporación térmica.

4.3.1 Eficiencia del yoduro de metilamonio y bismuto con estequiometría 3:2 (MAI-BiI₃ 3-2)

Este compuesto se utilizó como referencia ya que se encuentra reportado en la literatura pero no se logró obtener el mínimo de 1% de eficiencia ya que la comercialización del reactivo yoduro de metilamonio se volvió ilegal y se nos dificultó conseguir más y el que se logró conseguir tuvo una pureza menor lo cual afectaba drásticamente a la hora de cristalizar los compuestos, pero esto mencionado ocurrió después de haber preparado las muestras de estudio

reportadas en el presente trabajo y solo afecto a la hora de construir los dispositivos finales.

La eficiencia calculada, así como otros parámetros de interés se anexan en la siguiente Tabla 4.1, y en la figura 4.39 se anexa la gráfica correspondiente a dicho calculo, se puede observar que no tiene la forma común circular.

Tabla 4.1 Eficiencia calculada para una celda solar yoduro de metilamonio y bismuto con estequiometria 3:2

	Valor	unidad
EFF	1.7x10⁻⁶	%
FF	15.4	%
Voc	11.5	mV
Jsc	0.05	mA/cm2
Vmax	2.2	mV
Jmax	0.04	mA/cm2
Isc	3.42E-06	A
Rsc	3350	Ohm
Roc	3305.1	Ohm
A	0.065	cm2
Incd.	100	mW/cm2
Pwr		

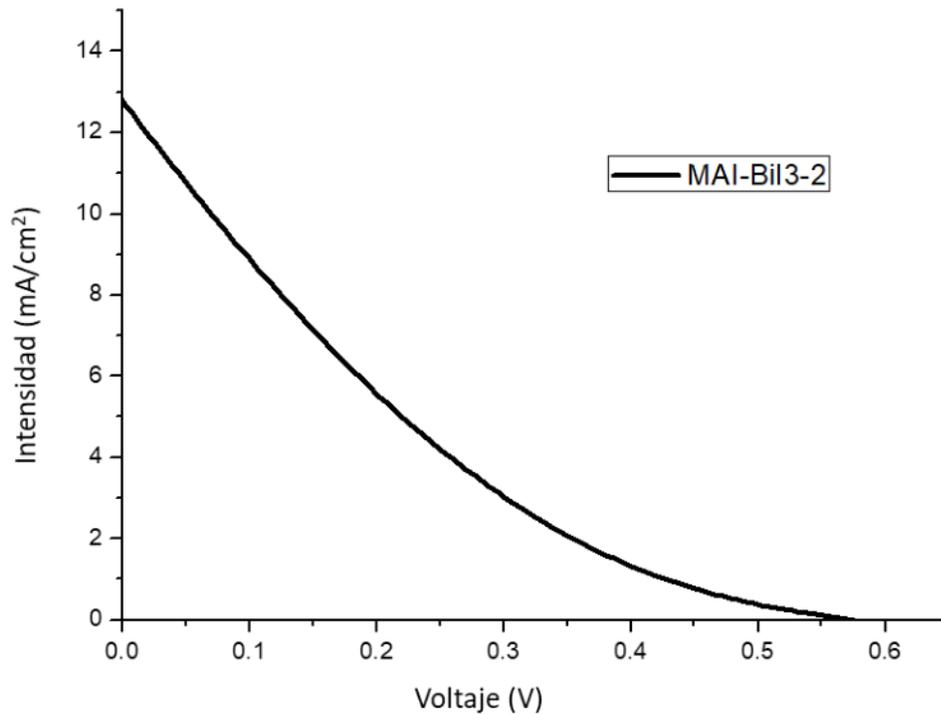


Figura 4.50 curva I-V para cálculo de la eficiencia calculada para una celda solar yoduro de metilamonio y bismuto con estequiometría 3:2

4.3.2 Eficiencia del yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto con estequiometría 2:1 ($\text{Bu}_4\text{PI-BiI}_3$ 2-1)

El compuesto basado en yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto se decidió utilizar dado que presentaba propiedades ópticas interesantes y también fue el que mejor cristalizó con respecto al yoduro de tetrabutilfosfonio, y a pesar de cristalizar transparente opaco en los resultados obtenidos dio de hecho mejor eficiencia que el dispositivo armado con el compuesto basado en yoduro de metilamonio y bismuto.

A continuación, las Tablas 4.2a y 4.2b muestran parámetros obtenidos en dos celdas solares armadas, la primera muestra una eficiencia muy baja y la segunda nada, pero es interesante observar la cantidad de voltaje de circuito abierto que presentan, así como el factor de llenado. En la Figura 4.40 se presentan la gráfica obtenida en el cálculo de la eficiencia de conversión energética para dicho

dispositivo al igual que la anterior su forma no es típica para una gráfica I-V común.

Tabla 4.2a Eficiencia calculada para una celda solar yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto con estequiometría 2:1

	Valor	unidad
EFF	2.4x10⁻⁵	%
FF	43.5	%
Voc	238.5	mV
Jsc	0.01	mA/cm2
Vmax	163.7	mV
Jmax	0.01	mA/cm2
Isc	2.35E-06	A
Rsc	2.34E+05	Ohm
Roc	27243	Ohm
A	0.22	cm2
Incd.	100	mW/cm2
Pwr		

Tabla 4.2b Eficiencia calculada para una celda solar yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto con estequiometría 2:1

	Valor	unidad
EFF	0	%
FF	39.3	%
Voc	332.1	mV
Jsc	0	mA/cm2
Vmax	216.9	mV
Jmax	0	mA/cm2
Isc	6.60E-07	A
Rsc	1.35E+06	Ohm
Roc	1.89E+05	Ohm
A	0.065	cm2
Incd.	100	mW/cm2
Pwr		

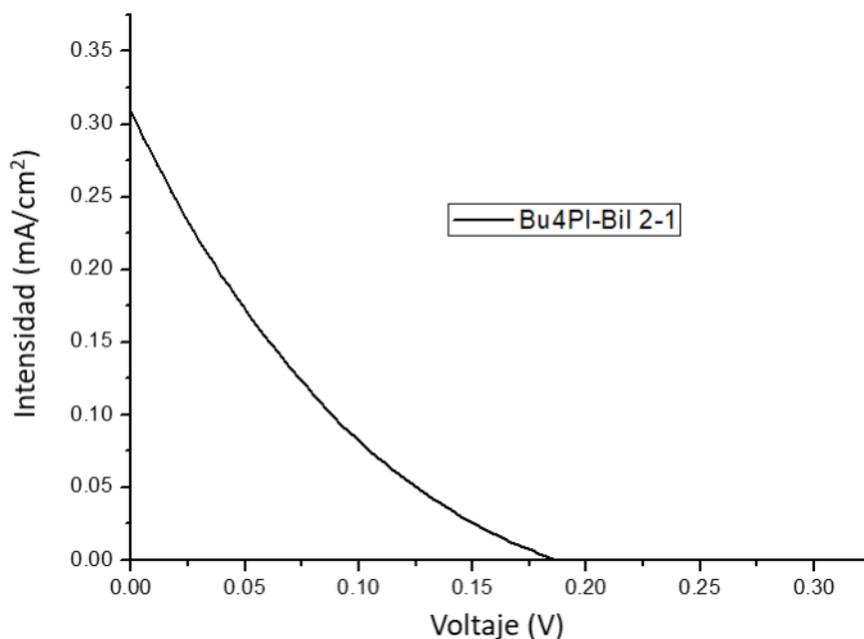


Figura 4.51 curva I-V para cálculo de la eficiencia calculada para una celda solar yoduro de tetrabutilfosfonio y bismuto con estequiometría 2:1

4.3.3 Eficiencia del yoduro de tetrabutilfosfonio, metilamonio y bismuto con estequiometría n=5

Este compuesto a pesar de ser nuevo presentó mejor eficiencia que los anteriormente reportados en el presente trabajo y se escogió tal estequiometría debido a que esta presentaba la mejor cristalización a temperatura ambiente.

En la Tabla 4.3 a continuación, se presentan los valores calculados para una celda solar tipo perovskita basada en yoduro de tetraetilfosfonio, metilamonio y bismuto n=5.

La figura 4.41 muestra la gráfica correspondiente a dichos valores calculados y al igual que los otros dos dispositivos la curva no es típica para este tipo de cálculos.

Tabla 4.3 Eficiencia calculada para una celda solar yoduro de tetrabutilfosfonio, metilamonio y bismuto con estequiometria n=5.

	Valor	unidad
EFF	3.2x10⁻⁴	%
FF	22.9	%
Voc	7.2	mV
Jsc	0.02	mA/cm2
Vmax	2.4	mV
Jmax	0.01	mA/cm2
Isc	1.27E-06	A
Rsc	5670.1	Ohm
Roc	5538.8	Ohm
A	0.065	cm2
Incd.	100	mW/cm2
Pwr		

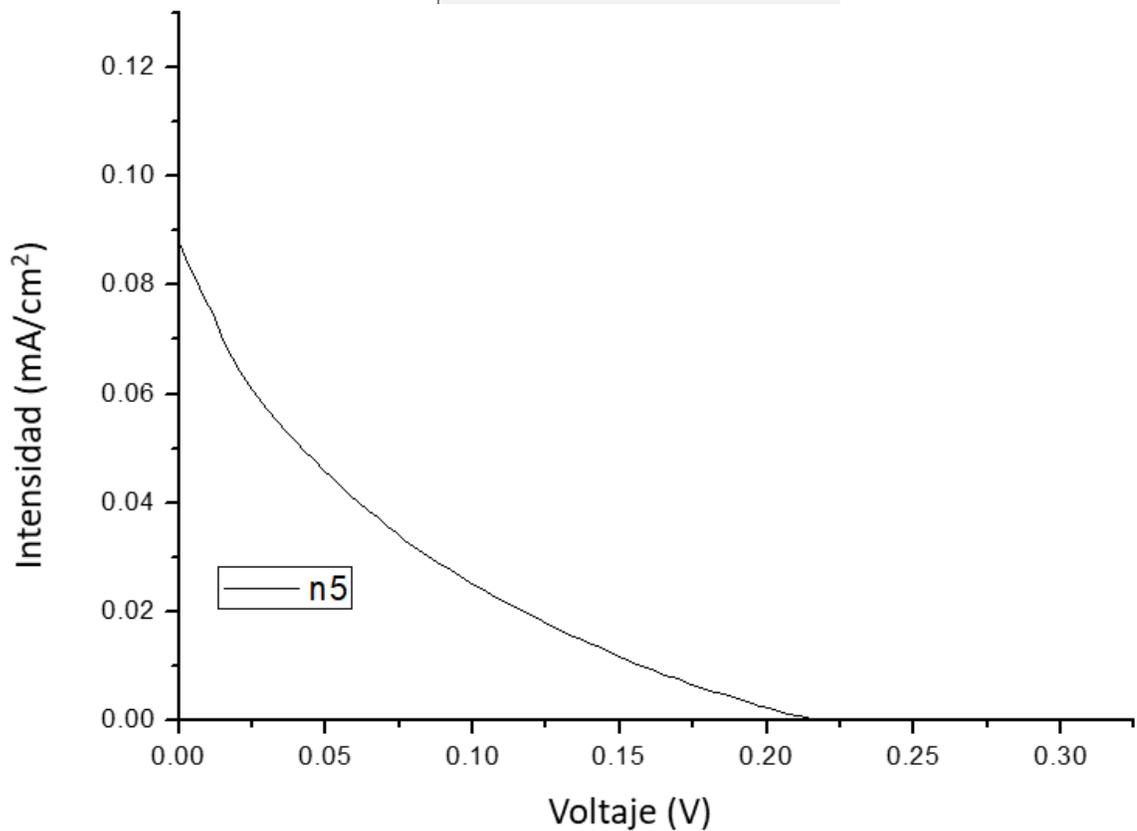


Figura 4.52 Curva I-V para cálculo de la eficiencia calculada para una celda solar yoduro de tetrabutilfosfonio metilamonio y bismuto con estequiometria n=5

Capítulo 5

Conclusiones

En el presente trabajo se logró demostrar que el catión fosfonio es un candidato orgánico para la síntesis de nuevas perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas ya que tiene la capacidad de coordinar la cristalización en un sistema 2D que brinda elasticidad y menor posibilidad de formación de pozos cuánticos, y dependiendo de la elongación de las cadenas alifáticas que lo rodean puede cambiar fácilmente su tamaño para poder adaptarse a estructuras con catión metálico más grande, pero elongar las cadenas alifáticas y lavarlos con éter de petróleo se vuelve una tarea ardua conforme se agregan cadenas más grandes lo cual también requiere de más lavados y más cantidad de éter de petróleo, aunque se podría optimizar el lavado de los precursores de yoduro de alquilfosfonio con la utilización de otros solventes o algún otro proceso de purificación química.

Se estudiaron las propiedades físicas y químicas de los nuevos compuestos sintetizados corroborando que se trata de semiconductores en todos los casos y se anexan difractogramas de identificación de tales nuevos compuestos.

También se comprobó que la hidrofobicidad del fosfonio ayuda fuertemente a la estabilidad de los compuestos formados con tal catión por lo que se perfila para ser otra opción de catión para la fabricación de nuevas perovskitas dado que también cristaliza rápida y homogéneamente, y los compuestos resultantes conservan la hidrofobicidad del catión dando excelentes oportunidades para fabricar además de celdas solares, dispositivos led o láseres, fotocatalizadores,

etc., ya que el band gap calculado es menor a 3.3eV en todos los casos de los compuestos estudiados en el presente trabajo además que todos los compuestos con yoduro de tetraetilfosfonio presentan fotoluminiscencia.

A pesar de que el yoduro de tetrabutilfosfonio es prácticamente un compuesto nuevo, presentó propiedades optoelectricas dando voltajes de circuito abierto elevados lo cual significa que si se estudiara como actualmente se hace con el MAPbI_3 podría llegar a ser otra alternativa menos toxica para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

Un factor determinante a la hora de cristalizar perovskitas con cationes metálicos con numero de oxidación mayor a dos, es la estequiometría ya que esta ayuda a coordinar correctamente por impedimento estérico al sistema, pero también se tiene que tomar en cuenta sus condiciones de solubilidad, labilidad térmica, higroscopicidad, tamaño de los cationes y afinidad química con los precursores candidatos.

Para la elaboración de celdas solares a base de perovskita más que conocimientos en el área se necesita de habilidad motriz, destreza y paciencia ya que es todo un arte poder trabajar con capas ultradelgadas sin ocasionar un daño en estas y por ende un corto circuito aunado a que los reactivos precursores utilizados hoy en día por lo general se tienen que manejar en una caja de guantes y en atmosfera inerte lo que dificulta más poder dominar la técnica de armado.

Bibliografía:

1. O'Regan, B. Gratzel, M., (1991, Enero 24). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 737-740. 18/03/2017, De Nature Publishing Group Base de datos.
2. Song, T., Chen, Q., Zhou, H., Jiang, Ch., Wang, H., Yang, M., Liu, Y., You, J. & Yang, Y. (2015, Marzo 13). Perovskite solar cells: film formation and properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 9032-9050. 2015, Abril 01, De The Royal Society of Chemistry Base de datos.
3. Mitzi, D. B., Medeiros, D.R. & DeHaven, P. W. (2002, Mayo 17). Low-Temperature Melt Processing of Organic-Inorganic Hybrid Films. *Chem. Mater*, 14, 2839-2841. 17/03/2015, De ACS Publications Base de datos.
4. Hoke, E. T., Solis-Ibarra, D., McGehee, Michael D. & Karunadasa, H. I. (2014 Septiembre 04). A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability. *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 11232-11235. 24/01/2017, De WILEY-VCH Verlag Base de datos.
5. Zhao, Y. & Zhu, K.. (2014, Noviembre 13). Solution Chemistry Engineering toward High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 4175-4186. 2015, Marzo 24, De American Chemical Society Base de datos.
6. Mostafa, M.F. & Atallah, A.S.. (1999, Diciembre 20). Permittivity and ac conductivity study of the layered perovskite [(CH₃)(C₆H₅)₃P]₂MnCl₄ showing evidence of phase transition. *ELSEVIER*, 264, 242-248. 2014, Abril 08, De PHYSICS LETTERS A Base de datos.
7. Mitzi, D.B., Medeiros, D.R. & DeHaven, P.W.. (2002, Mayo 17). Low-Temperature Melt Processing of Organic-Inorganic Hybrid Films. *Chem. Mater.*, 14, 2839-2841. 2015, Marzo 17, De American Chemical Society Base de datos.
8. Youssef, A.A.. (2002, Enero 28). The Permittivity and AC Conductivity of the Layered Perovskite [(CH₃)(C₆H₅)₃P]₂HgI₄. *Z. Naturforsch*, 57, 263-269. 2014, Abril 08, De www.znaturforsch.com Base de datos.
9. Zhao, Y. & Zhu, K.. (2014, Diciembre 4). Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications. *Chem Soc Rev*, 45, 655-689. 2017, Marzo 28, De Royal Society of Chemistry Base de datos.
10. Ganosea, A.M., Savory, C.N. & Scanlon, D.O.. (2016, Septiembre 29). Beyond Methylammonium Lead Iodide: Prospects for the Emergent Field of ns² Containing Solar Absorbers. *Chem. Commun*, 53, 20-44. 2017, De The Royal Society of Chemistry Base de datos
11. Smith, I.C., Hoke E.T., Solis-Ibarra D., McGehee M.D. & Karunadasa, H.I.. (2014, Septiembre 04). A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability**. *Angewandte Chemie International*

- Edition, 53, 1123-11235. 2017, Enero 24, De Angew. Chem. Int. Ed. Base de datos.
12. Campiña, J.M.. (2014). Perovskite Solar Cells: Rising, Last Advances, and Future Perspectives. Chemistry of Ecomaterials, 1, 1-6. 2017, Enero 24, De Perovskite Solar Cells † Chemistry of Ecomaterials Base de datos.
 13. Dickinson, R.G.. (1922, Mayo 01). THE CRYSTAL STRUCTURE OF PHOSPHONIUM IODIDE. THE GATES CHEMICAL LABORATORY,, 15, 1489-1497. 2015, Marzo 24, De J. Am. Chem. Soc Base de datos.
 14. Pressprich, M.R., Bond, M.R. & Willett, R.D.. (1988, Octubre 11). Characterization of the incommensurate phase of $[P(CH_3)_4]_2CuCl_4$. PHYSICAL REVIEW B, 39, 3453-3456. 2014, Abril 08, De APS Physics Base de datos.
 15. Bednarz, G. & White, M.A.. (1994, Enero 01). Thermal and diffraction studies of phase transitions in the incommensurate compound $[P(CH_3)_4]_2CuCl_4$. PHYSICAL REVIEW B, 49, 832-837. 2014, Mayo 21, De APS Physics Base de datos.
 16. Pressprich, M.R., Bond, M.R. & Willett, R.D.. (2001, Febrero 28). Structures of $[(CH_3)_4P]_2CoCl_4$, $[(CH_3)_4Sb]_2CuCl_4$ and $[(CH_3)_4Sb]_2ZnBr_4$ and a correlation of pseudo-antifluorite $[(CH_3)_4Pn]_2MX_4$ salts. ELSEVIER, 63, 79-88. 2014, Abril 10, De JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS Base de datos.
 17. Mostafa, M.F., Youssef, A.A., El-Dean, T.S., Mostafa, A.M. & Farag, I.S.. (2007, Marzo 21). Preparation, Characterization and Crystal Structure of the Room Temperature Phase of $[(CH_3)(C_6H_5)_3P]_2[ZnBr_4]$: A Member of the A_2BX_4 Family. Z. Naturforsch, 62, 549-554. 2014, Mayo 12, De Naturforschung Base de datos.
 18. Mostafa, M.F., Youssef, A.A., El-Dean, T.S., Mostafa, A.M. & Farag, I.S. (2007, Noviembre 16). Synthesis, characterization and impedance spectroscopy of the new material $[(CH_3)(C_6H_5)_3P]_2CoBr_4$: a member of the A_2BX_4 family. Cryst. Res. Technol, 43, 547-560. 2014, Mayo 12, De Wiley Online Library Base de datos.
 19. Sharutin, V.V., Egorova, I.V., Boyarkina E.A. & Sharutina O.K.. (2007, Noviembre 29). Reactions of Bismuth Iodide with Ammonium, Phosphonium, and Bismuthonium Salts. Russian Journal of General Chemistry, 78, 1320-1325. 2014, Mayo 12, De Zhurnal Obshchei Khimii Base de datos.
 20. Sharutin, V.V., Egorova, I.V., Boyarkina E.A. & Sharutina O.K.. (2008, Enero 29). Synthesis of Bismuth Complexes from Bismuth Iodide and Ammonium and Phosphonium Salts. Russian Journal of General Chemistry, 78, 1326-1329. 2014, Mayo 12, De Zhurnal Obshchei Khimii Base de datos.

21. Distinguishing Chemical, Structural, and Electronic Aspects. *Inorganic Chemistry*, 56 (1), 11-25. 2017, De American Chemical Society Base de datos.
22. Mitzi, D.B. & Brock, P.. (2000, Junio 9). Structure and Optical Properties of Several Organic-Inorganic Hybrids Containing Corner-Sharing Chains of Bismuth Iodide Octahedra. *Inorg. Chem.*, 40, 2096-2104. 2017, De American Chemical Society Base de datos.
23. Huang, X., Huang, S., Biswas, P. & Mishra, R.. (2016, Noviembre 30). Band Gap Insensitivity to Large Chemical Pressures in Ternary Bismuth Iodides for Photovoltaic Applications. *J. Phys. Chem. C*, 120, 28924-28932. 2017, De American Chemical Society Base de datos
24. Hoefler, S.F., Trimmel, G., & Rath, T.. (2017, Enero 6). Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review. *Monatsh Chem*, 1, 1-32. 2017, De Springerlink.com Base de datos.
25. Noel, N.K., Stranks, S.D., Abate, A., Wehrenfennig, C., Guarnera, S., Haghighirad, A.A., Sadhanala, A., Eperon, G.E., Pathak, S.K., Johnston, M.B., Petrozza, A., Herz, L.M. & Snaith, H.J.. (2014). Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.*, 7, 3061-3068. 2017, De ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY Base de datos.
26. Krishnamoorthy, T., Ding, H., Yan, C., Leong, W.L., Baikie, T., Zhang, Z., Sherburne, M., Li, S., Asta, M., Mathews, N. & Mhaisalkar, S.G.. (2015). Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications. *J. Mater. Chem. A*, 3, 23829-23832. 2017, De The Royal Society of Chemistry Base de datos.
27. Li, Z., Yang, M., Park, J., Wei, S., Berry, J.J. & Zhu, K.. (2015, Diciembre 18). Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chemistry of Materials*, 28(1), 284-292. 2017, De American Chemical Society Base de datos.
28. Park, B., Philippe, B., Zhang, X., Rensmo H., Boschloo, G. & Johansson, E.M.J.. (2015, Septiembre 29). Bismuth Based Hybrid Perovskites $A_3Bi_2I_9$ (A: Methylammonium or Cesium) for Solar Cell Application. *Advanced Materials*, 27(43), 6806-6813. 2017, De Wiley Online Library Base de datos.
29. Hoefler, S.F., Trimmel, G. & Rath, T.. (2016, Febrero 15). Overcoming Short-Circuit in Lead-Free $CH_3NH_3SnI_3$ Perovskite Solar Cells via Kinetically Controlled Gas-Solid Reaction Film Fabrication Process. Yokoyama, T., Cao, D.H., Stoumpos, C.C., Song, T., Sato, Y., Aramaki, S. & Kanatzidis, M.G. , 7, 776-782. 2017, De American Chemical Society Base de datos.
30. Pazoki, M., Johansson, M.B., Zhu, H., Broqvist, P., Edvinsson, T., Boschloo, G. & Johansson, E.M.J.. (2016, Diciembre 5). Bismuth Iodide

Perovskite Materials for Solar Cell Applications: Electronic Structure, Optical Transitions and Directional Charge Transport. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(51), 29039-29046. 2017, De American Chemical Society Base de datos.

31. Fabian, D.M. & Ardo, S.. (2016, Marzo 2). Hybrid organic–inorganic solar cells based on bismuth iodide and 1,6-hexanediammonium dication. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 6837-6841. 2017, De The Royal Society of Chemistry Base de datos.
32. Szurómi, P., & Grocholski, B. (2017). Natural and engineered perovskites. *Science*, 358(6364), 732 LP-733. Retrieved from <http://science.sciencemag.org/content/358/6364/732.abstract>
33. Sopyan, I., Watanabe, M., Murasawa, S., Hashimoto, K., & Fujishima, A. (1996). An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 98(1–2), 79–86. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(96\)04328-6](https://doi.org/10.1016/1010-6030(96)04328-6)
34. Hirata, N., Kroeze, J. E., Park, T., Jones, D., Haque, S. A., Holmes, A. B., & Durrant, J. R. (2006). Interface engineering for solid-state dye-sensitised nanocrystalline solar cells: the use of an organic redox cascade. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, (5), 535–537. <https://doi.org/10.1039/b513180d>.
35. Hammond, C. R. (2004). *The Elements*, in *Handbook of Chemistry and Physics (81st edición)*. Boca Raton (FL, US): CRC press.
36. Collantes, Daniel Pardo; Vega, Luis Alberto & Bailón (2006). *Fundamentos de electrónica digital*. Universidad de Salamanca.
37. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*. McGRAW-HILL/INTERAMERICANA DE ESPAÑA. Madrid.
38. Herman B., Parry-Hill M.J., Johnson I.D. & Davidson, M.W.. (2003). *Tutoriales Interactivos de Microscopía de Fluorescencia Photobleaching*. Mayo 29, 2018, de The Florida State University Sitio web: <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/fluorescence/photobleaching/>
39. 2006 CODATA recommended values. National Institute of Standards and Technology. (2018, Mayo 29), sitio web: <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?mpsme>
40. Curtis, L.J. (2003). *Atomic Structure and Lifetimes: A Conceptual Approach*. Cambridge University Press.
41. Pauling, L. C. (1960). *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: an introduction to modern structural chemistry (3rd edición)*. Cornell University Press.
42. Weller, P.F. (1967, Julio). An analogy for elementary band theory concepts in solids. *Journal of Chemical Education*, 44-7, 391. CROSSREF
43. Joos, G. (1951). *Theoretical Physics*. London and Glasgow: Blackie and Son Limited.

44. Schwartz, M.D. (2014). Quantum Field Theory and the Standard Model. New York: Cambridge university press.
45. Halliday, D., Resnick, R. & Walker, J.. (2005). Fundamental of Physics(7th ed). USA: John Wiley and Sons, Inc.
46. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T (2009, May 6). "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells". Journal of the American Chemical Society. 131 (17): 6050–6051
47. NREL. (2017). Best Research-Cell Efficiencies. Mayo 29, 2018, de NREL Sitio web: <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>
48. Coates, E. (2017, septiembre 3). Open Circuit Faults. mayo 20, 2018, de Learnabout Electronics Sitio web: http://www.learnabout-electronics.org/Resistors/resistors_18.php
49. Honsberg, C. & Bowden, S.. (2018). Corriente de Cortocircuito. Mayo 30, 2018, de PVEducation Sitio web: <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/corriente-de-cortocircuito>
50. staff. (2012). Parte II - Teoría de caracterización de células fotovoltaicas IV y código de análisis de LabVIEW. mayo 30, 2018, de National Instruments Corporation Sitio web: <http://www.ni.com/white-paper/7230/en/>
51. Nelson, J.. (2003). The Physics of Solar Cells. Londres: Imperial College Press.
52. Träger, F., (2012). Handbook of Lasers and Optics. Berlin Heidelberg: Springer.
53. Hassan, K., & Alireza, J.. (2016). Temperature Dependence of Internal Quantum Efficiency in SiGe Lasers. International Journal of Optics and Applications, vol. 6No. 3, 47-51. Mayo 31, 2018, De Scientific & Academic Publishing
54. Brown, F.C. (2004). Física de los sólidos: cristales iónicos, vibraciones de las redes e imperfecciones. España: Editorial Reverté.
55. Smart, L.E. & Moore, E.A. (2012). Solid State Chemistry: An Introduction. Boca Raton, FL: CRC Press.
56. Chen, Y., Sun, Y., Peng, J., Tang, J., Zheng, K., & Liang, Z. (2018). 2D Ruddlesden–Popper Perovskites for Optoelectronics. Advanced Materials, 30(2), 1–15. <https://doi.org/10.1002/adma.201703487>
57. Pereyra, J., Ferrer, F., Gómez, C., Campo, L., Marotti, E., & Dalchiele, E.. (2015). Optical absorption enhancement in sensitized ZnO nanorods for solar cells. REVISTAMATÉRIA, V.20 N.03, 747-756. 2018, De SCiELO Base de datos.
58. Pruneda, B.. (2012). Síntesis y Caracterización del nuevo Semiconductor Bi₂YNbO₇. Santiago de Chile: Universidad de Santiago de Chile
59. Scriven, LE (1988). "Physics and applications of dip coating and spin coating". MRS proceedings. 121.

60. Faraday, M., Phil. Trans, 1857: p. 145
61. Filmetrics. (2019). F10-HC. Abril 4, 2019, de KLA Company Sitio web: <https://www.filmetrics.com/thickness-measurement/f10-hc>
62. Capítulo 7.1 de Fundamentals of Semiconductors. Physics and Material Properties. P. Y. Yu and M. Cardona. Springer, 2005.
63. Capítulo 6 de Optical Processes in Semiconductors. J. I. Pankove. Dover, 1971.
64. Hu, Y., Qui, T., Ruan, W., & Zhang, S.. (2018, Marzo 26). Highly Efficient and Stable Solar Cells with 2D MA₃Bi₂I₉/3D MAPbI₃ Heterostructured Perovskites. ADVANCED ENERGY MATERIALS, 8, 1703620 (9). 2019, Abril 4, De Wiley Online Library Base de datos.
65. Y. Hu, T. Qiu, F. Bai, X. Miao, S. Zhang, J. Mater. Chem. A 2017, 5, 25258-25265.
66. Y. Hu, F. Bai, X. Liu, Q. Ji, X. Miao, T. Qiu, S. Zhang, ACS Energy Lett. 2017, 2, 2219-2227
67. Y. Hu, T. Qiu, F. Bai, W. Ruan, S. Zhang, Adv. Energy. Mater. 2018, 8, 1703620
68. C. Chen, D. Liu, B. Zhang, W. Bi, H. Li, J. Jin, X. Chen, L. Xu, H. Song, Q. Dai, Adv. Energy. Mater. 2018, 8, 1703659
69. Benabdallah, I., Boujnah, M., El Kenz, A., Benyoussef, A., Abatal, M., & Bassam, A. (2018). Lead-free perovskite based bismuth for solar cells absorbers. Journal of Alloys and Compounds. doi:10.1016/j.jallcom.2018.09.332
70. Shao, Z., Le Mercier, T., Madec, M. B., & Pauporté, T. (2018). AgBi₂I₇ layers with controlled surface morphology for solar cells with improved charge collection. Materials Letters, 221, 135–138. doi:10.1016/j.matlet.2018.03.085
71. Lan, C., Liang, G., Zhao, S., Lan, H., Peng, H., Zhang, D., ... Fan, P. (2019). Lead-free formamidinium bismuth perovskites (FA)₃Bi₂I₉ with low bandgap for potential photovoltaic application. Solar Energy, 177, 501–507. doi:10.1016/j.solener.2018.11.050