

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**PEROVSKITAS INORGÁNICAS LIBRES DE PLOMO TIPO  $Cs_2SnX_6$   
DEPOSITADAS POR SPRAY**

Como requisito parcial para obtener el grado de DOCTOR EN INGENIERÍA DE  
MATERIALES

Por:

M.Sc. FRANCO JOSUÉ AMAYA SUAZO

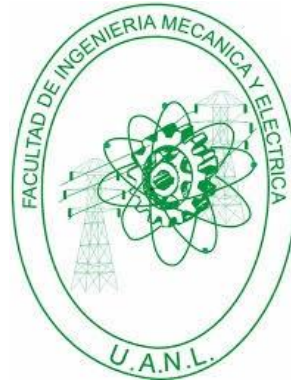
Supervisado por:

Dra. BINDU KRISHNAN

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO, JULIO 2021

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**PEROVSKITAS INORGÁNICAS LIBRES DE PLOMO TIPO  $Cs_2SnX_6$   
DEPOSITADAS POR SPRAY**

Como requisito parcial para obtener el grado de DOCTOR EN INGENIERÍA DE  
MATERIALES

Por:

M.Sc. FRANCO JOSUÉ AMAYA SUAZO

Supervisado por:

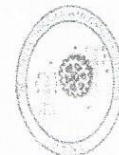
Dra. BINDU KRISHNAN

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO, JULIO 2021



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

Universidad Autónoma de Nuevo León  
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica  
Subdirección de Estudios de Posgrado

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis **“PEROVSKITAS INORGÁNICAS LIBRES DE PLOMO TIPO Cs<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub> DEPOSITADAS POR SPRAY”**, realizada por el alumno **Franco Josué Amaya Suazo**, con número de matrícula **1887243**, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis

Dra. Bindu Krishnan  
Director

Dr. Josué Amílcar Aguilar-Martínez  
Co-Director

Dr. David Avellaneda Avellaneda  
Revisor

Dr. Sadasivan Shaji  
Revisor

Dr. Jorge Oswaldo González Garza  
Revisor

Dra. Shadai Lugo Loredo  
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado



150

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Mayo de 2021



## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONCACyT**), por concederme una beca con la cual fue posible culminar este trabajo de tesis doctoral.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, principalmente a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología **CIIDIT.**, por facilitar el uso de sus instalaciones tecnológicas, Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIA) A la Secretaría de Educación Pública - (**CONACyT**), por la financiación por medio del **Proyecto CB- 2016-01 con clave 284800.**

A la **Fundación Heinrich Böll** por su programa de becas Sur Place y el enorme apoyo que brindan a estudiantes de Centroamérica y el Caribe.

A mi asesora **Dra Bindu Krishnan**, mi mayor agradecimiento por todo su tiempo dedicado, por toda su ayuda, paciencia y comprensión durante estos años de trabajo en mis estudios de posgrado.

Al **Dr. Sadasivan Shaji, Dr. David Avellaneda y Dr Josue Aguilar**, gracias por su apoyo, consejos y ayuda.

A los demás profesores de Posgrado en Ingeniería de Materiales, por la transmisión de sus conocimientos en las diferentes asignaturas

A todos mis compañeros y colegas en la universidad Daniel, Denis, Lucio, Katia, Sreed, Jacob, Anjaly, Joseph, Elvin, Vineetha, Eleazar, Martin, Sebin, Aiswarya, Akshana, Paulo, Albert, Fernando y Ernesto por sus consejos, compañía, amistad y ayuda

A mi asesora de tesis de maestría Dra Rosane, por motivarme a continuar con mis estudios de doctorado.

Sobre todo, quiero agradecer enormemente a mi familia; mis padres Marta y Fausto, por su cariño, apoyo, comprensión desde el primer hasta el último momento en esta fase académica de mi vida. A mi esposa Pamela y mi hija Victoria por amor y acompañarme en todo momento. A mi hermana Claudia y su esposo Josué, gracias por apoyarme en cada momento.

*Dedicada a mi hija:*

*Victoria Sofía Amaya López*

## ABREVIATURAS

Asp	Recién preparadas
BE	Energía de unión ( <i>binding energy</i> ).
CB	Banda de conducción
DFT	Cálculos funcionales de la teoría de densidad ( <i>density theory functional</i> )
DMF	Dimetilformamida
DSSC	Celdas solares sensibilizadas por colorantes ( <i>Dye-sensitized solar cell</i> )
Eg	Brecha de energía ( <i>bandgap</i> )
ETL	Capa de transporte de electrones
ETM	Material de transporte de electrones
FA	Formamidinio ( $\text{NH}_2\text{CHNH}_2$ )
FF	Factor de Forma ( <i>Fill Factor</i> )
FTO	Oxido de Estaño Dopado con Flúor ( <i>Fluorine doped Tin Oxide</i> )
FWHM	Ancho media altura máximo
HI	Ácido yodhídrico
HTL	Capa de transporte de huecos
HTM	Material de transporte de hueco
IR	Infrarrojo
ITO	Óxido de indio y estaño ( <i>Indium Tin Oxide</i> )
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LED	Diodo Emisor de Luz ( <i>Light-Emitting Diodes</i> )
MA	Metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ )
NIR	Infrarrojo cercano ( <i>near infrared</i> )
PCE	Eficiencia de Conversión de Energía ( <i>Power Conversion Efficiency</i> )
PLAL	Ablación con Láser Pulsado en Líquido ( <i>Pulsed laser ablation in liquid</i> )
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TCO	Óxido conductor transparente
UV-Vis	Ultravioleta Visible
VB	Banda de valencia
$V_{oc}$	Voltaje de circuito abierto
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X
DRX	Difracción de rayos X
$\Delta E$	Diferencia en la energía de enlace

## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	4
CAPÍTULO 1 .....	6
1. INTRODUCCIÓN .....	6
1.1 ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA .....	6
1.2 CLASIFICACIÓN DE LAS CELDAS SOLARES .....	7
1.3 CELDAS SOLARES DE PEROVSKITAS .....	8
1.3.1 Historia y origen de materiales de perovskita.....	10
1.3.2 Estructura de materiales de perovskita .....	10
1.3.3 Evolución de la arquitectura de las celdas solares de perovskita .....	13
1.4 PEROVSKITA DE HALURO INORGÁNICO.....	16
1.4.1 Transiciones de fases de perovskita de haluro inorgánico.....	17
1.5 PEROVSKITA INORGÁNICAS LIBRES DE PLOMO .....	19
CAPÍTULO 2 .....	21
2. ESTADO DEL ARTE.....	21
2.1 DOBLE PEROVSKITA TIPO $Cs_2SnX_6$ .....	21
2.1.1 Perovskitas tipo $Cs_2SnI_6$ .....	21
2.1.2 Perovskitas tipo $Cs_2SnI_xCl_{6-x}$ .....	25
2.1.3 Síntesis de películas $Cs_2SnI_6$ .....	26
2.1.4 Películas de $Cs_2SnI_6$ obtenidas por vapor de yodo .....	29
2.1.5 Incorporación de nanopartículas en celdas solares de perovskita.....	29
2.2 HIPÓTESIS .....	32
2.3 OBJETIVO GENERAL .....	32
2.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	32
2.5 JUSTIFICACIÓN.....	32
CAPÍTULO 3 .....	34
3. SECCIÓN EXPERIMENTAL .....	34
3.1 MATERIALES.....	34
3.2 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE $Cs_2SnI_xCl_{6-x}$ .....	34
3.2.1 Solución precursora de $Cs_2SnI_xCl_{6-x}$ .....	34
3.2.2 Deposición de películas de $Cs_2SnI_xCl_{6-x}$ por spray.....	34

3.3 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE $Cs_2SnI_6$ .....	36
3.3.1 Solución precursora de $Cs_2SnI_6$ .....	36
3.3.2 Deposición de películas de $Cs_2SnI_6$ por spray .....	36
3.3.3 Fabricación de celdas solares Vidrio/FTO/CdS/ $Cs_2SnI_6$ /C/Ag .....	36
3.4 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE $Cs_2SnI_6$ POR SPRAY Y VAPOR DE YODO ..	37
3.4.1 Solución precursora de CsI:SnI <sub>2</sub> .....	37
3.4.2 Deposición de películas de CsI:SnI <sub>2</sub> por spray .....	37
3.4.3 Tratamiento con vapor de yodo .....	38
3.5 INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN PELÍCULAS DE $Cs_2SnI_6$ ...	38
3.5.1 Síntesis de los nanocoloides de Si-m, Si-p y Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	38
3.5.2 Solución precursora de $Cs_2SnI_6$ +Nanocoloides .....	39
3.5.3 Celdas solares Vidrio/FTO/CdS/ $Cs_2SnI_6$ +Nanocoloides/C/Ag.....	39
3.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS .....	40
3.6.1 Difracción de rayos X (DRX).....	40
3.6.2 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) .....	40
3.6.3 Espectroscopía Raman .....	41
3.6.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	41
3.6.5 Espectroscopía UV-Visible.....	42
3.6.6 Mediciones de fotoconductividad e I-V .....	42
3.6.7 Caracterización J-V de los dispositivos fotovoltaicos .....	43
3.6.8 Medidas de perfilometría .....	43
CAPÍTULO 4 .....	45
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	45
4.1 INTRODUCCIÓN.....	45
4.2 PELÍCULAS DELGADAS DE $Cs_2SnI_xCl_{6-x}$ .....	46
4.2.1 Diferentes solventes .....	46
4.2.2 Variación de la temperatura de deposición .....	54
4.2.3 Cambio de la relación I <sub>2</sub> en solución DMF.....	63
4.2.4 Variación del espesor de la película delgada $Cs_2SnI_xCl_{6-x}$ .....	80
4.2.5 Estabilidad ambiental.....	84
4.3 PELÍCULAS DELGADAS DE $Cs_2SnI_6$ .....	85
4.3.1 Efecto de la relación molar de los precursores CsI: SnI <sub>2</sub> .....	86

4.3.2 Estabilidad térmica y ambiental de las películas de $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ .....	96
4.3.3 Dispositivo solar con configuración Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ /Carbón/Plata: .....	100
4.3.4 Efecto del postratamiento térmico en vacío para películas de $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ .....	103
4.3.5 Efecto del espesor de las películas de $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ .....	111
4.4 PELÍCULAS DE $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ OBTENIDAS POR SPRAY Y VAPOR DE YODO .	115
4.5 NANOPARTÍCULAS INCORPARADAS EN $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ .....	121
4.5.1 Nanocoloides de Si-m, Si-p y $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .....	122
4.5.2 Foto-respuesta de películas $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ +Nanocoloides .....	123
4.5.3 Celdas solares Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ +Nanocoloides/C/Ag.....	124
CONCLUSIONES .....	127
□ Películas delgadas de $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ .....	127
□ Películas delgadas de $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ .....	127
□ Películas de $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ obtenidas por spray y vapor de yodo.....	128
□ Nanopartículas en $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ .....	128
SUGERENCIAS .....	129
BIBLIOGRAFÍA .....	130
LISTA DE FIGURAS .....	143
LISTA DE TABLAS .....	151
LISTA DE PUBLICACIONES .....	152

## RESUMEN

Durante los últimos años, las celdas solares de perovskita híbrida de haluro de plomo han provocado un gran interés científico en el campo fotovoltaico debido al excelente rendimiento de los dispositivos, sin embargo, problemas de inestabilidad debida al catión orgánico y la toxicidad debida al plomo han sido motivo de preocupación. Esto ha llevado a los investigadores a desarrollar perovskita basadas en haluros de cesio y estaño debido a sus propiedades optoelectrónicas casi ideales para el desarrollo de celdas solares estables, no tóxicas y de alta eficiencia. El  $\text{CsSnI}_3$  es extremadamente inestable en el aire debido a la oxidación de  $\text{Sn}^{2+}$  a  $\text{Sn}^{4+}$  y, por lo tanto, se degrada muy fácilmente. Por el contrario, las perovskitas dobles  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  han demostrado una alta durabilidad y una baja degradación en condiciones ambientales. Por ese motivo en la siguiente investigación, se reporta sobre la síntesis de películas de doble perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . Además, el presente proyecto de investigación se enfocó en el desarrollo de películas de perovskitas de yoduro de estaño y cesio depositadas por spray y la evaluación de su estructura, morfología y propiedades optoelectrónicas.

Primero, se sintetizó películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  a condiciones optimizadas. Los patrones de difracción de rayos X mostraron que las películas poseían una estructura cristalina cúbica ( $Fm\bar{3}m$ ). La morfología de las muestras fue revelada por las micrografías electrónicas de barrido. La composición elemental y sus estados químicos se determinaron mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. N,N-dimetilformamida (DMF) demostró ser el solvente más factible en la solución precursora. Se determinó una temperatura superior a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  e inferior a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  para obtener películas delgadas con mejor uniformidad y homogeneidad. La variación de  $\text{I}_2$  en la solución precursora afecta directamente las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas.

Se explica sobre la síntesis de películas de doble perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  mediante deposición por spray de un solo paso, a partir de una solución que contiene polvos de  $\text{CsI}$  y  $\text{SnI}_2$  en DMF. Las películas se prepararon variando la relación molar no estequiométrica  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$  en las disoluciones precursoras. Los patrones de difracción de rayos X mostraron la formación de una fase estable al aire de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  cúbica (grupo  $Fm\bar{3}m$ ). Además, se fabrican dispositivos de celdas solares basados en  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , que muestran un buen

rendimiento y estabilidad, utilizando la estructura Vidrio/FTO/CdS/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>/C/Ag y horneados a 150 °C en vacío. Esta parte de la investigación proporciona información muy útil sobre el desarrollo de perovskitas inorgánicas sin plomo en un solo paso mediante deposición por spray con alta estabilidad.

El mejor dispositivo mostró un voltaje de circuito abierto  $V_{OC}$  superior a 0.98 V, densidad de corriente de corto circuito  $J_{SC}$  de 2.19 mA/cm<sup>2</sup>, factor de forma FF de 0.82 y una eficiencia de conversión PCE de 1.76%. Estos estudios proporcionan información muy útil sobre el desarrollo de películas de perovskitas inorgánicas estables sin plomo por deposición por spray, además de la incorporación in situ de nanopartículas para mejorar sus propiedades fotovoltaicas.

# CAPÍTULO 1

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA

Las fuentes de combustibles fósiles (como el carbono, el gas y el petróleo) son finitas y cada vez más limitadas, este problema, junto con el alto crecimiento de la población mundial y el aumento de la demanda de energía eléctrica, ha llevado a cabo investigaciones hoy en día sobre el uso y el desarrollo de energías renovables, convirtiendo a las energía limpias o renovables en un tema de alto interés científico [1]. Las principales fuentes de energía renovable en la actualidad son la energía eólica, geotérmica, mareomotriz, biomasa y solar, durante las últimas décadas estas se han desarrollado ampliamente. En estas fuentes de energía, la energía solar tiene ventajas, tales como el pequeño impacto ambiental y la alta e inagotable fuente de energía (120,000 TW/hora) de radiación electromagnética que llega a nuestro planeta [2]. La energía solar fotovoltaica es un tipo de electricidad renovable, obtenida directamente de la conversión de la radiación solar en electricidad.

En cuanto al uso de energías limpias, México ocupa la posición 25° a nivel mundial después de Finlandia y antes de Noruega mientras que en América Latina se posiciona en el cuarto puesto [3, 4]. Actualmente, México cuenta con 63 centrales fotovoltaicas en operación en 16 estados del país, equivalente a más de 5,000 MW de capacidad instalada. El impulso al desarrollo de las energías renovables forma parte de la transformación que está viviendo el mercado de electricidad nacional, como parte de la reforma energética [4]. En 2017, la generación de electricidad se distribuyó como sigue: 81.01% es de fuente fósil mientras que 18.99% de energías renovables, sin embargo la energía solar representó solamente el 0.01% [3], lo que representa un reto para las investigaciones en el área de la energía solar. Los principales países del mundo en la producción de energía solar fotovoltaica son China, Estados Unidos, Alemania, Japón e India [5].

## 1.2 CLASIFICACIÓN DE LAS CELDAS SOLARES

**Las celdas solares fotovoltaicas se pueden clasificar en tres generaciones**, que indican el orden de importancia y relevancia que tienen históricamente [6]. El primer concepto moderno conocido de una celda solar se basó en un semiconductor de silicio tipo p-n, este logró una eficiencia del 6% y se desarrolló en los Laboratorios Bell en 1954 [7], en este punto es cuando esta tecnología comienza a tener mayor relevancia para su investigación.

**Primera generación (1G):** son celdas solares basadas en silicio cristalino y silicio policristalino, su fabricación requiere un alto costo energético y los materiales utilizados necesitan un alto grado de pureza. Acompañado por un alto costo de las obleas gruesas de varios cientos de micras (requerido para la absorción efectiva de fotones en silicio) y procesos de vacío para la fabricación de películas cristalinas sin defectos [6, 8]. Las tecnologías de 1G ya no permiten avances significativos en la reducción de los costos de producción. Aunque estas celdas dominan el mercado fotovoltaico, logrando una eficiencia superior al 27% [9].

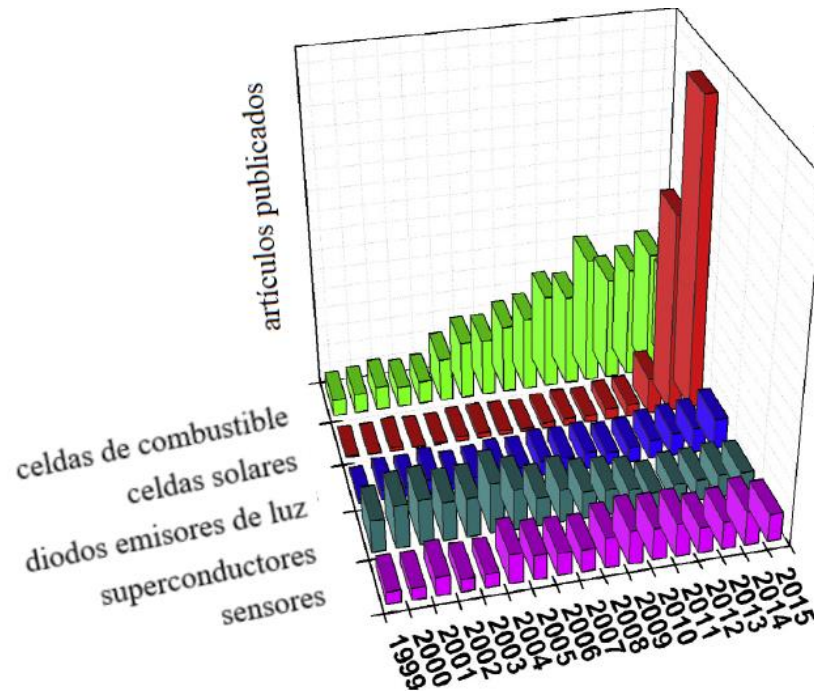
**Segunda generación (2G):** aparecen con la implementación de semiconductores inorgánicos de película delgada, los de mayor interés son de CdTe, CIGS, GaAs, de silicio amorfo y silicio micro amorfo [8]. En particular, celdas de GaAs han mostrado eficiencias superiores a 29% [9]. Estas películas delgadas se pueden aplicar sobre un sustrato de vidrio o cerámico. Estas tecnologías prometen mayores eficiencias de conversión de energía a costos significativamente más baratos en comparación con las de primera generación. Sin embargo, el costo de la electricidad producida por las celdas solares 2G sigue siendo alto [6].

**Tercera generación (3G):** para reducir el costo de la energía entregada por las celdas solares fotovoltaicas, se han buscado materiales, métodos de fabricación y optimización de bajo costo, lo que lleva a la aparición de la nueva generación de celdas solares de película delgada que incluyen; celdas solares de perovskita híbridas e inorgánicas, celda solar tipo Grätzel o DSSC (también conocida como celda solar sensibilizada por colorante), celdas de punto cuántico, orgánicas y poliméricas. Las celdas solares 3G presentan avances significativos en nanotecnología y en el desarrollo de

semiconductores moleculares, como en puntos cuánticos, nanopartículas semiconductoras, nanoestructuras y películas delgadas [6]. En los últimos años estas películas delgadas han sido pioneras en el desarrollo de celdas solares fotovoltaicas, están compuestas de materiales abundantes en la naturaleza y pueden cristalizarse a partir de soluciones a bajas temperaturas. [6, 10].

### 1.3 CELDAS SOLARES DE PEROVSKITAS

Las celdas solares de perovskita de haluro orgánicas e inorgánicas han experimentado un rápido avance [1, 2, 11], con eficiencias cercanas a las de la película delgada de 2G y de silicio existentes. Este rápido progreso se debe a las sobresalientes propiedades de alto coeficiente de absorción, excelente movilidad de los portadores de carga, amplio rango de absorción y larga longitud de difusión [11]. Sobre todo, la eficiencia de conversión de energía (PCE por sus siglas en inglés, *power conversion efficiency*) de las celdas solares de perovskita, ha aumentado significativamente, pasando del 3.8% en 2009 a superar el 24.2% en la actualidad, con miles de publicaciones científicas sobre el tema [5, 9, 11]. Además, la investigación sobre materiales basados en perovskita se ha desarrollado desde años anteriores, en aplicaciones tales como celdas de combustible, diodo emisor de luz (LED por sus siglas en inglés, *light-emitting diodes*), sensores y superconductores como se ilustra en la **Figura 1.1**. Las perovskitas son un grupo de materiales muy interesante y diverso, que exhiben una amplia gama de propiedades útiles definidas por su estructura y composición.



**Figura 1.1.** Nivel de actividad de investigación para posibles aplicaciones de perovskitas en varios campos. Reproducido de [12] con permiso de Elsevier, 2015.

Como se ha mencionado anteriormente se han estudiado varios tipos de perovskitas en un intento de utilizar sus características únicas en diferentes aplicaciones. La **Tabla 1.1** resume algunas de las áreas (excluidas las aplicaciones fotovoltaicas) donde los materiales de perovskita se pueden usar con éxito y las ventajas que tienen sobre los materiales convencionales utilizados en los respectivos campos de investigación.

**Tabla 1.1.** Diferentes aplicaciones de los materiales de perovskita y sus ventajas con respecto a los materiales convencionales utilizados para el mismo propósito [12].

<b>Campo de uso</b>	<b>Ventajas</b>
Sensores	Límite inferior de detección, mayor sensibilidad, detección de rango lineal más amplio
Celdas de combustible	Alta actividad para reacciones de oxidación y reducción, buena conductividad
Superconductores	Altas temperaturas de trabajo, temperatura de transición dependiente de la densidad del portador
Diodo emisor de luz	Luminiscencia de temperatura ajustable, color de emisión ajustable

### 1.3.1 Historia y origen de materiales de perovskita

La perovskita fue descubierta en 1839 por Gustav Rose en Rusia y nombrada en honor del mineralogista ruso Lev Perovskiy (1792-1856). La primera perovskita registrada fue un óxido de calcio y titanio (Titanato de calcio) con la fórmula química de  $\text{CaTiO}_3$ . Por esa razón, los compuestos que comparten el mismo tipo de estructura cristalina de  $\text{CaTiO}_3$  y presentan una fórmula general de  $\text{ABO}_3$  se reconocen en términos de estructura de perovskita, pero este término fue utilizado hasta 1926 por Victor Goldschmidt [13]. Existen múltiples trabajos sobre óxidos de perovskitas, la primera observación de generación de una corriente fotoeléctrica en un material con estructura de perovskita fue con  $\text{BaTiO}_3$  (Titanato de bario) y se encontró un fenómeno similar con  $\text{LiNbO}_3$  (Niobato de litio) [14].

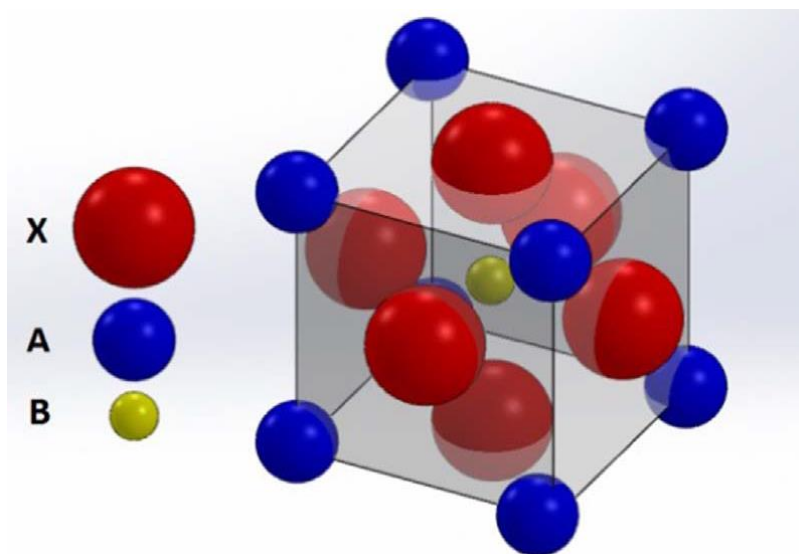
### 1.3.2 Estructura de materiales de perovskita

La estructura de perovskita no solo existe en los óxidos de perovskita, sino también en las perovskitas de haluro. Las perovskitas de haluro tienen la fórmula de  $\text{ABX}_3$  (**Figura 1.2**), donde A es un catión grande que se encuentra entre ocho unidades octaédricas  $\text{BX}_6$ , entre los más utilizados podemos mencionar catión  $\text{MA}^+$  (Metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ )),  $\text{FA}^+$  (Formamidinio ( $\text{NH}_2\text{CHNH}_2$ )),  $\text{Cs}^+$ , etc., mientras que en cada una de ellas el catión B está 6 veces coordinado por el entorno de X iones. B es un catión metálico de tamaño mediano como  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  o  $\text{Ge}^{2+}$ , y X es un ion halógeno, generalmente I, Br o Cl [10, 14, 15]. Dependiendo del tipo de elementos en los cationes A y B, algunas configuraciones presentan diferentes propiedades, tales como ferroeléctrica, antiferroeléctrica, ferromagnética, magnetoeléctrica, semiconductor y superconductor [10]. El tamaño de los iones A y B influye mucho en la estructura de la red cristalina de perovskita, y su correlación de radios se expresa a través del factor de tolerancia T (ecuación 1.1) [10]. Además del factor de tolerancia, otras investigaciones registraron la importancia del factor octaédrico  $\mu$  de las unidades  $\text{BX}_6$  (ecuación 1.2). Estos parámetros se calculan usando las siguientes formulas:

$$T = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.1)$$

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (1.2)$$

Donde  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_X$  son los radios de los iones A, B y X, respectivamente. Una estructura cubica ideal ocurre cuando  $T = 1$ , mientras  $T < 1$  indica que A es demasiado pequeño y  $T > 1$  significa que A es demasiado grande para caber en la cavidad entre octaedros  $BX_6$ . Mientras que el factor octaédrico  $\mu$  representa la relación entre los radios de los iones B y X. De esta forma, asumiendo que el entorno de coordinación del catión B permanece prácticamente invariable, investigaciones anteriores proponen que para que la estructura presente la estructura cúbica, es necesario, además de un valor de  $T \approx 1$ , que el  $\mu$  esté en el intervalo  $0.414 - 0.732$  [16].



**Figura 1.2.** Ilustración esquemática de la estructura cristalina de la perovskita. Reproducido de [10] con permiso de Elsevier, 2016,

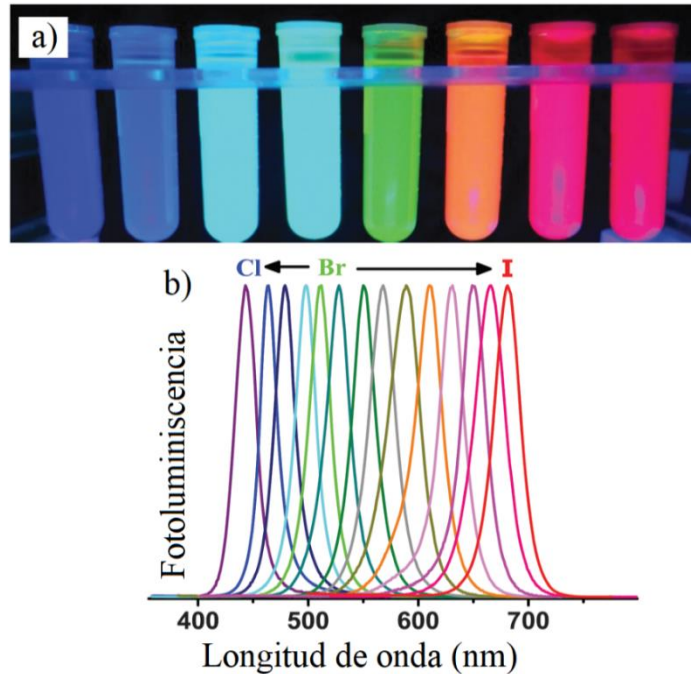
A finales de la década de 1950, Möller realizó el primer estudio sobre haluro de perovskita en aplicaciones de semiconductores, observando la fotoconductividad en un sistema  $CsPbX_3$  totalmente inorgánico [17, 18]. Weber realizó otro paso importante en 1978, con la incorporación de cationes orgánicos en la estructura de perovskita mediante la formación de compuestos de perovskita de haluro híbrido de  $CH_3NH_3PbX_3$ , los cuales mostraron interesantes propiedades físicas [14, 17].

Actualmente, las mayores eficiencias se han logrado con dispositivos fotovoltaicos basado en perovskita en estado sólido de  $CH_3NH_3PbX_3$  (donde X puede ser Cl, I o Br) [9], sin embargo, en años anteriores estos materiales se estudiaron en el contexto de sus

destacadas propiedades químicas y físicas. La primera celda fotovoltaica basada en estas perovskitas se presentó en 2009, en la Universidad de Toin, cuando se incorporó con películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$ , en estructura de celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC), las perovskitas nanocristalinas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  exhibieron fuertes absorciones ópticas, debido a su brecha de energía (o *bandgap*) como semiconductores, obteniendo una eficiencia de conversión de energía del 3.8% [10, 19, 20]. El siguiente paso importante fue en 2012, con la combinación de  $\text{MAPbI}_3$  como la capa absorbente de luz, con el spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-dimethoxyphenyl-amine)-9,9'-spirobi-fluorene) como la capa transportadora de huecos en películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  [21].

Por ejemplo, una de las estructuras más utilizadas en la perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  es la que incorpora el haluro de yoduro en X ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), es un semiconductor molecular ideal para la absorción de luz [10], por lo que posee un adecuado intervalo de banda prohibida de 1.55 eV, correspondiente a un valor de longitud de onda de 800 nm en el espectro de luz solar [22]. Además, dependiendo de la configuración, puede presentar una amplia gama de valores de energías de brecha de energía, desde  $\text{MASnI}_3$  (1.1 eV) a  $\text{MAPbI}_3$  (1.6 eV),  $\text{MAPbBr}_3$  (2.3 eV) a  $\text{MAPbCl}_3$  (3.1 eV) [15].

El intervalo o rango de brecha de energía, puede variar ajustando la composición de cationes y aniones, o manteniendo la misma composición, pero cambiando el confinamiento cuántico en nanopartículas de perovskita. En los espectros de fotoluminiscencia, la emisión de las posiciones de los picos y los anchos espectrales de los puntos cuánticos dependen en gran medida de sus tamaños y distribuciones de tamaño, es posible variar las composiciones químicas para ajustar los valores de brecha de energía de los puntos cuánticos, como es el caso de  $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [23, 24], cómo se muestra en la **Figura 1.3**. Estas características, además de hacer de este material un semiconductor ideal para la energía fotovoltaica, también se pueden utilizar para muchas otras aplicaciones optoelectrónicas avanzadas como diodo emisor de luz (LED), fotodetectores, láser, etc.



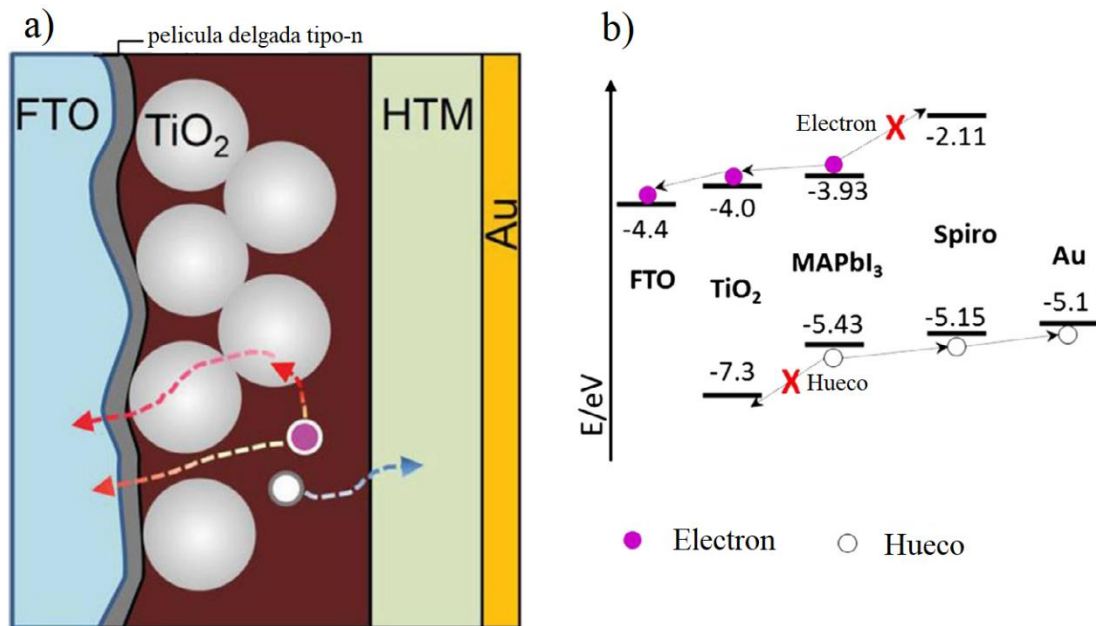
**Figura 1.3.** Fotografía de nanocristales CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) con diferentes colores de emisión bajo iluminación de luz UV. (b) Una serie de espectros de fotoluminiscencia de nanocristales CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I). Reproducido de [24] con permiso de RSC Publishing, 2016.

### 1.3.3 Evolución de la arquitectura de las celdas solares de perovskita

En la **estructura de una celda solar de perovskita tradicional**, se utiliza el TiO<sub>2</sub> mesoporoso, el cual muestra una gran estructura de andamio utilizada para soportar el material de perovskita y el buen comportamiento del electrón. Sin embargo, estos andamios necesitan una alta temperatura de sinterización, de hasta 500 °C [10, 25]. Aunque se han buscado procesos para sintetizar TiO<sub>2</sub> a bajas temperaturas (<150 °C), con el motivo de ahorrar energía en la producción [10, 26].

Obtener altas eficiencias de estas celdas solares puede ser un desafío, sin embargo, Wojciechowsk *et al.* [27] informaron eficiencias de conversión de energía de hasta 15.9%, sinterizando el TiO<sub>2</sub> a baja temperaturas. En esta configuración de celdas solares de perovskitas mesoporosas, las partículas de perovskita funcionan como el receptor de luz [10]. Posteriormente a la absorción de fotones, se excitan los electrones en las bandas y son inyectados al material vecino de transporte de electrones (ETM) o capa de transporte de electrones (ETL), el cual es mesoporoso (típicamente TiO<sub>2</sub>), y los huecos se mueven hacia material de transporte de hueco (HTM) o capa de transporte de huecos (HTL), el cual se encuentra adyacente [10]. Se deposita una película compacta de TiO<sub>2</sub> (c-TiO<sub>2</sub>)

debajo del andamio como bloqueador de huecos o transportador de electrones (ETL) [28]. Las capas transportadoras de electrones y huecos se intercalan entre un electrodo de óxido conductor transparente (TCO) recubierto sobre un sustrato de vidrio o una capa transparente flexible, como sustrato de un lado y un electrodo de contacto metálico en el otro lado [29]. En la **Figura 1.4a** se muestra una configuración típica de la celda solar de perovskita, este diseño mesoporoso se estructuró sobre vidrio conductor transparente (FTO o ITO), se deposita una capa compacta de película delgada tipo-n (como  $\text{TiO}_2$  o  $\text{SnO}_2$ ). Posteriormente, una capa de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso (las esferas de la figura) se deposita a través de un proceso de recubrimiento por rotación (*spin-coating*). Después se realiza la síntesis de la perovskita (la capa roja oscura) para llenar el espacio y también formar una capa de protección. Finalmente, una capa transportadora de huecos (HTM, como spiro-OMeTAD, tipo-p) se reviste por rotación, antes de que se evapore un electrodo metálico (capa de Au) [30]. La **Figura 1.4b** explica el posible mecanismo de recolección de electrones y huecos en el FTO y el electrodo de Au, respectivamente. La película delgada compacta tipo-n en el vidrio conductor FTO sirve como capa de bloqueo de huecos y extracción de electrones y la capa de tipo-p HTM sirve como capa de bloqueo de electrones y extracción de huecos [31].



**Figura 1.4.** Ilustración de (a) estructura mesoporosa y (b) alineación de banda de celdas solares de perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ ). Reproducido de [10, 31] con permiso de Elsevier, 2017.

Además de la estructura típica de una celda solar de perovskita mesoporosa, también se ha desarrollado otras arquitecturas de celdas solares de perovskitas tales como:

**Meso-superestructura:** En este caso, se reemplazó por completo el  $\text{TiO}_2$  mesoporoso con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mesoporoso, que es aislante, por lo que no es posible la inyección de electrones, sin embargo, las celdas aún funcionan con una eficiencia comparable. Al aumentar el espesor de la capa de cobertura (la capa de perovskita en la parte superior de la capa de  $\text{TiO}_2$ ) de casi 500 nm, se logró un dispositivo con una eficiencia del 20.8%, lo que significa que la perovskita en realidad conduce electrones y huecos de manera eficiente a los electrodos de recolección sin recombinación [9].

**Estructura planar:** Como tal, la eliminación total de la capa mesoporosa da como resultado dispositivos planos simples con una eficiencia cercana a 18%. Esta estructura es una solución a la baja homogeneidad de la capa mesoporosa, y produce un llenado incompleto de cristales de perovskita en los poros, disminuyendo el rendimiento de estos [32]. En comparación con el tipo mesoporoso, la distancia desde el punto de generación de carga a la interfaz de perovskita y el  $\text{TiO}_2$  es más larga (10 nm para mesoporosa y 250 nm para planar).

**Estructura planar polimérica:** en investigaciones recientes [6], se han introducido materiales poliméricos, PEDOT: PSS (poli (3,4-etilendioxitiofeno) poliestireno sulfonato) y P3HT (poli (3-hexiltiofen-2,5-diilo)) como HTL y PCBM (éster metílico del ácido fenil-C61-butírico) como ETL, para producir celdas solares de perovskita poliméricas [33]. La ventaja de la capa activa de perovskita, en comparación con la capa activa de polímero, es su capacidad para ofrecer propiedades tanto de recolección ligera como de movilidad de carga [34].

**Estructura libre de capa transportadora de huecos:** Para simplificar aún más la estructura, los investigadores incluso excluyeron por completo el uso de HTM, contactando directamente el electrodo Au con la perovskita, en esta configuración, el HTL se elimina por completo, por lo tanto, la capa de perovskita desempeña el doble papel de capas activa tipo-p y conductora tipo-n. Esta configuración es más rentable, debido a la eliminación de materiales caros que forman la capa HTL, aunque se ha observado que

eliminar el HTL da como resultado una disminución en la eficiencia del dispositivo [22, 33].

**Estructura libre de capa transportadora de huecos totalmente imprimible:** o con una estructura de triple capa de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y carbono (dispositivo de carbono) lleno de perovskita. Sin embargo, la perovskita con contacto directo al metal sin HTM, aumenta la velocidad de recombinación en el lado del metal, resultando en pérdida del rendimiento del dispositivo. Con este tipo de estructura de celda solar se han conseguido eficiencias de hasta 13.89% [35]. Generalmente, el contacto Au se reemplaza con carbono como electrodo, y se agrega una capa de  $\text{ZrO}_2$  para reducir la recombinación. La banda de conducción mínima de  $\text{ZrO}_2$  es más alta que la de  $\text{TiO}_2$  y la banda de valencia máxima es más baja que la de carbono. Por lo tanto, el fotoelectrodo generado en la perovskita solo puede moverse hacia  $\text{TiO}_2$  y los huecos se mueven hacia el lado del carbono. Esto asegura la eliminación de la recombinación [35].

La **Tabla 1.2** muestra un resumen de la evolución de la arquitectura de las celdas solares de perovskita.

**Tabla 1.2.** Diferentes arquitecturas de celdas solares de perovskita.

Tipo de arquitectura	Capa ETL	Capa HTL	Eficiencia (%)	Referencia
Estructura tradicional	$\text{TiO}_2$ mesoporoso	Spiro-OMeTAD	15.9	[27]
Meso-superestructura	$\text{Al}_2\text{O}_3$ mesoporoso	spiro-OMeTAD	20.8	[10]
Estructura planar	$\text{TiO}_2$ compacto	spiro-OMeTAD	18.0	[32]
Estructura planar polimérica	PEDOT:PSS y P3HT	PCBM	11.5	[6, 33]
Estructura libre de capa HTL	CdS	-	1.3	[36]
Estructura libre de capa HTL totalmente imprimible	$\text{TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2$	-	13.89	[35]

#### 1.4 PEROVSKITA DE HALURO INORGÁNICO

Möller informó sobre el primer sistema de perovskita totalmente inorgánico a fines de la década de 1950, en la cual observó la fotoconductividad de la perovskita tipo  $\text{CsPbX}_3$

(donde X = Cl, Br, I), y determinó que las estructuras cristalinas a alta temperatura de esta perovskita era cúbica (grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ ) [18].

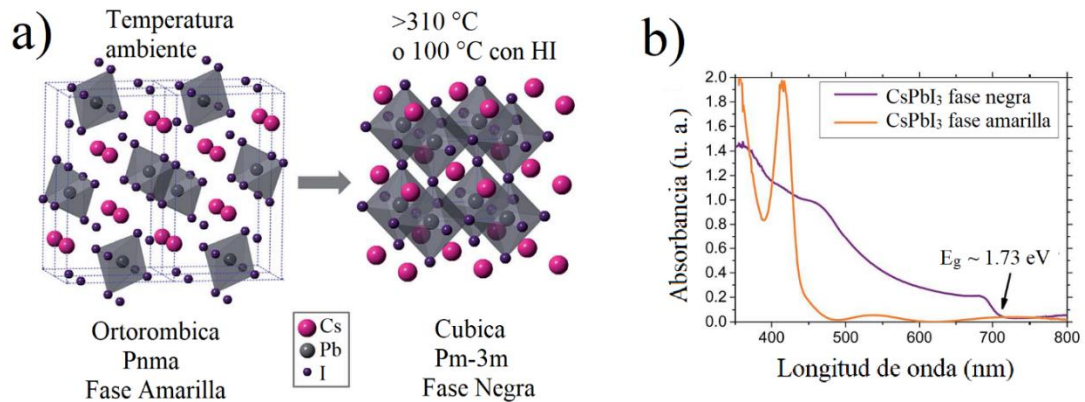
#### 1.4.1 Transiciones de fases de perovskita de haluro inorgánico

La estequiometría general cúbica  $ABX_3$  de la estructura de perovskita generalmente se presenta en altas temperaturas, mientras que a temperaturas más bajas se encuentran un grupo de fases de baja simetría, incluyendo tetragonal, ortorrómbico, monoclinico y romboédrico. Con referencia a la fase cúbica, las transiciones de fase asociadas son impulsadas por una gama de distorsiones de red que rompen la simetría. La diversidad de fases de las perovskitas puede explicarse cualitativamente utilizando el concepto del factor de tolerancia  $T$  introducido por Goldschmidt [13]. En la mayoría de los casos de estructuras de perovskitas inorgánicas, el valor de  $T$  es menor a 1, esto suele asociarse con las unidades octaédrica, debido a que el catión A es más pequeño de lo óptimo para la unión con la estructura  $BX_3$  [37].

En todas las perovskitas se observan transiciones a fases de perovskita de menor simetría a bajas temperaturas, por ejemplo, en  $CsPbCl_3$  hay una transición a una fase tetragonal a 47 °C, una fase ortorrómbica a 43 °C y una fase monoclinica a 37 °C [38]. Recientemente, la desventaja de inestabilidad térmica y ambiental de la molécula orgánica de la perovskita híbrida está motivando la investigación de materiales inorgánicos, como  $CsPbX_3$  (cuando X corresponde a I, Br, Cl o una mezcla de haluros), sustituyendo el catión orgánico con un ion de cesio, debido a que el catión inorgánico de Cs es mucho menos volátil, lo que demuestra una mejor estabilidad térmica.

Investigaciones anteriores consideran que la perovskita de yoduro de plomo y cesio ( $CsPbI_3$ ) con un valor de brecha de energía de 1.73 eV [39] ha demostrado poseer una notable resistencia térmica con una composición estable hasta su punto de fusión, el cual excede los 460 °C [39-41]. En contraste, el  $CsPbI_3$  es estable en una estructura no-perovskita ortorrómbica (fase amarilla) a temperatura ambiente, y cambia a la perovskita cúbica (fase negra) cuando se calienta a alta temperatura  $>330$  °C, pero esta fase de perovskita cúbica es inestable y se convierte rápidamente a la fase ortorrómbica en una atmósfera ambiente [39, 41, 42]. La **Figura 1.5** muestra las estructuras cristalinas de  $CsPbI_3$ , las fases ortorrómbica y cúbica, además, los espectros de absorbancia concuerdan con las observaciones anteriores e indican un material con brecha de energía de 1.73 eV

para la fase cúbica, y un material que absorbe solo por debajo de 440 nm (2.82 eV) en la fase ortorrómbica [39]. La adición de ácido yodhídrico (HI) informó una disminución de la temperatura necesaria para obtener la fase cúbica de CsPbI<sub>3</sub> a 100 °C y lograr una eficiencia correspondiente a 2.9% [39].



**Figura 1.5.** Las propiedades del material de las películas delgadas de fase amarilla y negra CsPbI<sub>3</sub>. Reproducido de [39] con permiso de RSC Publishing, 2015.

Protesescu *et al.* [43], en 2015 informaron que para nanocristales de aproximadamente 5 nm de tamaño, estas transiciones de fase parecen estar alteradas de tal manera que los nanocristales de CsPbI<sub>3</sub> son más estables en la fase cúbica a temperatura ambiente que la CsPbI<sub>3</sub> a granel, aunque ambos vuelven a la fase no-perovskita con el transcurso del tiempo.

Además, el bromuro de plomo y cesio (CsPbBr<sub>3</sub>) cristaliza en una fase ortorrómbica a temperatura ambiente y pasa a una fase de perovskita tetragonal a 88 °C y a la fase de perovskita cúbica "naranja" a 130 °C [40, 44]. Aunque el CsPbBr<sub>3</sub> es termodinámicamente estable en la fase de perovskita ortorrómbica, su intervalo de brecha de energía de 2.25 eV es demasiado ancho para permitir su uso como material semiconductor en un dispositivo de celda solar eficiente [44].

En la región de perovskitas de haluros mixtos entre CsPbBr<sub>3</sub> y CsPbI<sub>3</sub>, se forman soluciones sólidas en el material a granel, y esto podría ser una solución a los problemas de inestabilidad. Sin embargo, para películas delgadas, el procesamiento de la solución es difícil para las composiciones ricas en bromuro, debido a las limitaciones de solubilidad del ion bromuro [40]. Beal *et al.* [45], en 2016 investigaron los perovskitas del tipo CsPb(Br<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>, (donde x pasa de 0 a 1) y descubrió que las películas con bajas

concentraciones de Br son más estables y mantienen una composición de haluro uniforme bajo iluminación. Al sustituir el 33% de Br ( $x = 0.33$ ) pudieron procesar en solución un material con brecha de energía de 1.9 eV con una estabilidad óptica y térmica mejorada con respecto a las perovskitas basadas en MA y una estabilidad de fase estructural mejorada con respecto a  $\text{CsPbI}_3$ , y produjeron dispositivos con un eficiencia (PCE) de 6.5% [45]. Atourki *et al.* [46], en 2017 utilizaron una mezcla de haluros del tipo  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$  evidenciando una brecha de energía sintonizada entre 2.38 eV ( $\text{CsPbBr}_3$ ) a 2.17 eV ( $\text{CsPbBr}_2\text{I}$ ), estas películas demostraron una excelente estabilidad después del envejecimiento durante dos días en un ambiente húmedo ( $\sim 60\%$ , de humedad relativa) y bajo un tratamiento térmico a temperatura relativamente alta ( $> 300^\circ\text{C}$ ).

## 1.5 PEROVSKITAS INORGÁNICAS LIBRES DE PLOMO

En los años setenta, Poulsen *et al.* [47] determinaron que la estructura de  $\text{CsSnCl}_3$  a temperatura ambiente era monoclinica (tipo  $\text{P}2_{1/n}$ ), e identificaron una transición de fase a una estructura de mayor simetría a  $120^\circ\text{C}$ . Más recientemente, los experimentos de difracción de rayos X dependientes de la temperatura determinaron que la estructura de  $\text{CsSnI}_3$  era cúbica a  $227^\circ\text{C}$ , con fases tetragonales y ortorrómbicas observadas a temperaturas más bajas [26]. Yang *et al.* [37] sugirieron que las transiciones de fase se asocian con el par de electrones  $5s^2$  de Sn y la consiguiente distorsión de las unidades octaédricas  $\text{BX}_3$  compartido en la esquina de la celda unitaria.

A pesar de todos los avances en materiales de perovskita, la presencia de Pb tóxico ha sido una preocupación en el contexto de su comercialización en el futuro. Aunque la presencia de plomo tiene diferentes opiniones en la comunidad científica sobre la viabilidad de trabajar con dicho elemento. El plomo está presente en elementos cotidianos como las baterías de automóviles y la soldadura, además los módulos fotovoltaicos comerciales contienen elementos igualmente tóxicos como el Cd [48]. Elementos como Sn, Bi y Ge son menos tóxicos y podrían reemplazar Pb en celdas solares de perovskita de haluro [49, 50].

El ion  $\text{Sn}^{2+}$  es el sustituto más obvio del  $\text{Pb}^{2+}$ , y se pueden sintetizar perovskitas de haluro de estaño con atractivas propiedades de transporte óptico y eléctrico, el  $\text{CsSnI}_3$  tiene un ancho de banda prohibida de aproximadamente 1.3 eV, lo que lo convierte en un

candidato prometedor, mostrando propiedades semiconductoras similares a las perovskitas con plomo [51]. Desafortunadamente, las perovskitas de haluro de estaño son extremadamente inestables en el aire, se degradan con el tiempo incluso cuando se manejan en una caja de guantes de atmósfera inerte [51, 52], y el PCE de las perovskitas  $\text{CsSnI}_3$  sin aditivos es menor al 1% [53]. Esta deficiencia se atribuye a la alta densidad de defectos aceptores en  $\text{CsSnI}_3$ , lo que es propenso a formar defectos intrínsecos asociados con las vacantes de cationes Sn, ya que  $\text{Sn}^{2+}$  podría oxidarse fácilmente en  $\text{Sn}^{4+}$ , lo que resulta en conductividad metálica [50, 53, 54].

El método para aprovechar todo el potencial de  $\text{CsSnI}_3$  para aplicaciones en celdas solares es desarrollar estrategias para reducir la densidad del defecto. La incorporación de aditivos como  $\text{SnF}_2$  [53], control de estequiometría [55], un aislamiento completo del oxígeno y el agua [56], son alternativas en la reducción en el número de límites de grano que es la fuente de alta densidad de defectos superficiales y disminuir la vacante de Sn de  $\text{CsSnX}_3$  [50]. La introducción de un aditivo adecuado en el disolvente precursor daría lugar a películas delgadas  $\text{CsSnX}_3$  con una disminución de vacancias de Sn y estados localizados o trampas reducidos.

Una forma efectiva de aumentar la eficiencia es mediante la incorporación de Br, por ejemplo,  $\text{CsSnI}_{3-x}\text{Br}_x$ . Se informó que la introducción de Br suprime las vacancias de catión Sn que son los defectos dominantes en  $\text{CsSnI}_3$ . Con una relación I/Br optimizada de 2/1, se logró un PCE máximo de 1.67% [57]. Hasta la fecha, la recombinación inducida por las vacancias de Sn sigue siendo un factor clave que limita el desarrollo de películas delgadas de perovskitas  $\text{CsSnX}_3$ .

$\text{Cs}_2\text{SnX}_6$  (X=I, Br, Cl) es una doble perovskita variante de defecto de 3D  $\text{CsSnX}_3$  y puede considerarse como sal molecular que contiene  $\text{Sn}^{4+}$  con alta estabilidad y estructura cúbica de alta simetría con un halógeno diferente X [50-53, 58]. Además, se sabe que el rango de absorción de  $\text{Cs}_2\text{SnX}_6$  puede modificarse simplemente cambiando la composición de halógeno, que es beneficiosa para las celdas solares de alto rendimiento [58-62], fotodetectores con longitud de onda sintonizable y diodos emisores de luz (LED) [63].

En esta tesis, se enfoca en el desarrollo de doble perovskita para aplicación en una celda solar de unión p-n.

## CAPÍTULO 2

### 2. ESTADO DEL ARTE

#### 2.1 DOBLE PEROVSKITA TIPO $\text{Cs}_2\text{SnX}_6$

Las perovskitas inorgánicas de haluro de estaño y cesio han ganado recientemente un intenso interés en la investigación como alternativas para cumplir con los problemas de toxicidad y estabilidad de las perovskitas de plomo híbridas que son eminentes en sus propiedades fotofísicas, así como en el rendimiento del dispositivo [9, 14, 25, 51, 53, 58, 64, 65]. Las perovskitas inorgánicas de haluro de estaño y cesio (Cs-Sn-I) exhibe dos estequiometrias importantes:  $\text{CsSnI}_3$  y  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . El inconveniente con la estructura  $\text{CsSnI}_3$  mencionada anteriormente, es que sufre una degradación rápida en la exposición al aire o la humedad, debido a la oxidación de  $\text{Sn}^{2+}$  a  $\text{Sn}^{4+}$  y, por lo tanto, se degrada muy fácilmente [53, 58]. Estos problemas de degradación han causado que las eficiencias obtenidas para las celdas solares basadas en este tipo de perovskita sean relativamente bajas por debajo del 3% [53]. Una alternativa para mejorar la estabilidad térmica y atmosférica es el uso de celdas solares basadas en la doble perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnX}_6$  (donde  $X = \text{I, Br, Cl}$ ).

Recientemente, se ha llevado a cabo una intensa investigación para comprender las propiedades fundamentales de las películas delgadas  $\text{Cs}_2\text{SnX}_6$  para diversas aplicaciones optoelectrónicas. [59, 63, 66, 67].

##### 2.1.1 Perovskitas tipo $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$

Las perovskitas dobles  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  han demostrado una alta durabilidad y una baja degradación en condiciones ambientales [60], además de exhibir un intervalo de brecha de energía entre 1.2 y 1.7 eV [68], un valor casi ideal para aplicaciones fotovoltaicas. Desde 2014, las películas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  se han implementado en dispositivos fotovoltaicos como material de transporte de huecos [59-61, 69-71] o material absorbente de luz [58, 62, 72, 73], principalmente en celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC) [59-61, 66, 69-71], aunque se ha informado que se aplicó en DSSC basado en Nanotubos de Titania con PCE de 1.3% [61], Además, se ha utilizado la estructura  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  como capa de encapsulación sobre las moléculas sensibilizantes que informan un PCE de ~ 11% [71].

El primer informe sobre el uso de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  para aplicaciones fotovoltaicas fue informado por Lee *et al.* en 2014 utilizando  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  en DSSC con una eficiencia superior al 8% [60, 71].

Pero es hasta 2016 cuando se publica el primer informe de una celda solar de perovskita basada en  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  en estado sólido [62], después de eso, se registra un número limitado de publicaciones aplicadas a las celdas solares de perovskita basadas en  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  [58, 72]. El primer trabajo que demostró el uso de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  para aplicaciones optoelectrónicas fue Lee *et al.* en 2014 [60], utilizando una solución sintetizada de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  altamente estable como HTM en DSSC, también mostró la importancia de dopar el  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  utilizando aditivos (como Z907 y N719) para ayudar a reducir la resistencia interna del dispositivo solar y, por lo tanto, obtener eficiencias cercanas al 8%.

Además, se han informado estudios sobre la estructura y las propiedades del material, tanto en aspectos teóricos como experimentales. Investigaron la estructura electrónica y los estados de oxidación de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  mediante cálculos de la teoría funcional de densidad (*density theory functional*, DFT) [74-76]. Además, estudios experimentales incluyen síntesis y caracterización de películas delgadas, [58, 68, 70, 72, 75, 77, 78], así como formas nanoestructuradas de este tipo de perovskita [79-85]. También se demostró la dependencia de su brecha de energía en el tamaño de partícula [80, 81]. Usando los nanocristales  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , se fabricaron fotodetectores con alta ganancia de corriente y respuesta rápida mediante recubrimiento por rotación de una tinta coloidal de nanocristales de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  [81].

En 2015 Xiao *et al.* [74] investigaron la estructura electrónica y los estados de oxidación de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  mediante cálculos de DFT. Este es el primer análisis computacional para esta doble perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  y sirve como base para investigaciones posteriores que inicialmente se basaron en este tipo de análisis para concluir sus investigaciones [75]. Los cálculos de DFT indican que la estabilidad mejorada de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  en comparación con la fase  $\text{CsSnI}_3$  no se atribuye al estado de oxidación de Sn porque en teoría ambas fases tienen el mismo estado de oxidación formal de  $^{2+}$  [74]. Sin embargo, se puede atribuir a la longitud de enlace Sn-I más corta y más fuerte en  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  que en  $\text{CsSnI}_3$ , que proviene del aislamiento de octaedros  $[\text{SnI}_6]^{2-}$ , similar a grupos funcionales estables como  $[\text{SO}_4]^{2-}$  [74]. Se informa en un estudio más complejo por Rasukkannu *et al.* [76] en 2018, el cual

empleó una densidad híbrida de intercambio selectivo (*Heyd-Scuseria-Ernzerhof*, HSE06) dentro del cálculo funcional de densidad de la estructura electrónica y la densidad de estados, para mostrar la estabilidad dinámica y mecánica de la estructura  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  [76].

Kaltzoglou *et al.* [59], en 2016 informaron el uso de perovskitas  $\text{Cs}_2\text{SnX}_6$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) como HTM en DSSC, y sus propiedades óptico-vibratorias, además se basaron en métodos computacionales como DFT para poder predecir las propiedades físicas de las fases de perovskitas. Demostraron que la fase  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  exhibía la mayor eficiencia del 4.23%. Primero, el polvo de  $\text{Cs}_2\text{SnX}_6$  se obtuvo mezclando cantidades estequiométricas de los precursores. La solución de perovskita en DMF se añadió por el método gota a gota (*drop casting*) a la celda tipo DSSC. Además, Kaltzoglou *et al.* [69] en otro estudio investigaron la fotoestabilidad y la estabilidad térmica-atmosférica de la fase  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , mostrando que la descomposición gradual de perovskita en condiciones ambientales solo ocurre a temperaturas superiores a 80 °C y que la eficiencia de conversión de energía permanece constante a 3.3% cuando el DSSC se almacena a temperatura ambiente en la oscuridad, pero cuando se expone a 40 °C durante hasta 200 horas, muestra una reducción en su eficiencia [69]. Qiu *et al.* [62] en 2016 presentaron el primer informe sobre el uso exitoso de la perovskita mesoporosa en estado sólido  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  en una celda solar nanoestructurada como capa de absorción de luz y depositada por el proceso de recubrimiento por rotación, obteniendo una eficiencia de aproximadamente 1.0%. Utilizando diferentes matrices nanoestructuradas de ZnO como capa de transporte de electrones, que afectan directamente el rendimiento fotovoltaico de la celda solar [62].

En la actualidad, algunas investigaciones se han centrado en las propiedades de las perovskitas a granel [58, 68, 70, 72, 75, 77, 78] y en formas de nanoestructuras [79-85], ya sea como una doble perovskita [52, 84-89] o perovskitas dopadas [90]. Saparov *et al.* [75], en 2016 depositaron películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  por evaporación en dos etapas, aunque este método provoca una lenta descomposición en el aire formando impurezas de CsI, demostraron que la doble perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  es un semiconductor tipo-n con una brecha de energía de 1.6 eV. Debido a la alta afinidad electrónica que presentan estas películas, sería difícil clasificar el material como HTM o materiales absorbentes de luz, por lo que es necesario un estudio más profundo sobre la ingeniería de alineación de bandas [75]. Guo *et al.* [77], en 2017 hicieron crecer películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  mediante dos

etapas, primera co-evaporación simultánea de  $\text{SnI}_2$  y  $\text{CsI}$ , seguida de calentamiento térmico en vapores de yodo a condiciones ambientales, obteniendo así películas delgadas de perovskita estables por un periodo de hasta dos meses. La estabilidad al aire también fue investigada por Jiang *et al.* [72], en 2017, donde, después de un mes, las películas mostraron impurezas  $\text{CsI}$ , además de la estabilidad térmica, determinando que la fase  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  permanece térmicamente estable hasta  $270\text{ }^\circ\text{C}$  y luego se descompone en  $\text{CsI}$  y  $\text{SnI}_4$ , también, se presentó un dispositivo solar con estructura planar de perovskita con eficiencia del 0.47%.

Dan *et al.* [68], en 2019 realizaron el primer estudio sobre la aplicación potencial del material  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  a la división fotoelectroquímica del agua utilizando un electrolito de  $\text{NaCl}$  a 0.3 M, analizando el efecto de la temperatura de horneado en la estructura cristalina, la morfología y las propiedades ópticas de las películas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . Chun-Ren Ke *et al.* [78], en 2018 utilizaron por primera un proceso a través de la deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD) en un solo paso para fabricar películas delgadas de alta calidad  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . Al aplicar este proceso, se obtuvieron películas a temperaturas relativamente bajas ( $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) con alta pureza, uniformidad y estabilidad (hasta 100 días). Además, mostraron la importancia de agregar aditivos a la solución precursora, como el ácido yodhídrico (HI), como una fuente extra de yodo para generar un material rico en I, ya que un exceso de  $\text{SnI}_4$  para suministrar yodo podría ser perjudicial para la película, lo que resulta en un exceso de Sn [78].

Para perovskitas nanoestructuradas, Wang *et al.* [79], en 2016 informaron los primeros nanocristales de perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , estos nanocristales, además de las aplicaciones fotovoltaicas, también se pueden introducir en la optoelectrónica, como láser, diodos emisores de luz (LED), concentradores solares y detector de fotones. Las formas de los nanocristales de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  sintetizados se sintonizan a partir de puntos cuánticos esféricos, nanobarras, nanocables, nanocintos y nanoplaquetas a través de un proceso de inyección en caliente [79]. Dolzhnikov *et al.* [80], en 2017 y Ghosh *et al.* [81], en 2018 utilizaron un proceso de síntesis por inyección en caliente para sintetizar nanocristales de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  confinados cuánticamente y para demostrar la dependencia de su brecha de energía ( $1.38\text{--}1.47\text{ eV}$ ) [80] y ( $1.36\text{--}1.67\text{ eV}$ ) [81] en su tamaño ( $12 \pm 2.8$  a  $38 \pm 4.1\text{ nm}$ ) [80] y ( $1.3$  a  $12\text{ nm}$ ) [81], respectivamente. Con los nanocristales de perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ ,

los fotodetectores con alta ganancia de corriente y respuesta rápida se fabricaron simplemente depositando los nanocristales como tinta coloidal mediante recubrimiento por rotación [81]. Además, en investigaciones previas se ha informado de materiales híbridos basados en perovskita con hetero-estructura híbrida, como nanocristales 0D  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  con nanoplaquetas 2D  $\text{SnS}_2$  [82], una síntesis directa de nanoplaquetas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  en capas 2D con nanocristales 3D  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  [83], para diferentes aplicaciones optoelectrónicas.

### 2.1.2 Perovskitas tipo $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$

Inicialmente, los primeros haluros dobles de perovskita informados fueron  $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [52, 86]. Posteriormente, Maughan *et al.* [87], en 2016 sintetizaron una solución sólida de  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Te}_x\text{I}_6$ , ilustrando así como la red aniónica compacta de los haluros de perovskita ordenados por vacante puede rendir ventajas en aplicaciones optoelectrónicas como la fotovoltaica. En la preparación de la solución sólida de  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Te}_x\text{I}_6$ , el  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  exhibe una conductividad intrínseca de tipo-n, pero la sustitución del estaño por telurio se acompaña de una reducción en la conductividad, la concentración del portador y la movilidad del portador [87].

$\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  ha sido explorado como un material alternativo de transporte de huecos (HTM) o materiales absorbentes de luz en celdas solares [58-62], sin embargo  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  y  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$  se recomiendan principalmente para dispositivos fotodetectores y diodos emisores de luz [63]. Andreas Kaltzoglou *et al.* [59] estudiaron las propiedades vibratorias ópticas y reticulares de la solución sintetizada de  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$  y  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . Además, la aplicación de las películas a partir de estos polvos precursores como capas de transporte de huecos (HTL) en las celdas solares mostró una eficiencia de hasta 4.23% para  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , aunque un rendimiento deficiente para dispositivos basados en  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  y  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$ . Sin embargo, la incorporación de Cl en  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  puede mejorar la estabilidad térmica y ambiental de los dispositivos de perovskita usando yodo como haluro [91]. Más aún, se puede lograr un ajuste de brecha de energía para un amplio rango de 1.3-4.23 eV cambiando la composición de cloro-yodo [59, 91]. El tiempo de vida de excitación mejorado y, por lo tanto, mejores propiedades de fotoluminiscencia también se muestran mediante  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  en comparación con cristales puros de  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  [91]. Sin embargo, en la literatura, hay muy pocos estudios disponibles sobre los efectos de los aniones

halógenos y las diferentes composiciones de haluros sobre las propiedades optoelectrónicas y la estabilidad ambiental de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ . Se realizaron estudios sobre la interacción del agua en cristales de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  formados a partir de una solución que contiene  $\text{CsCl}$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0.5 mmol), acetato de n-butilo y 2 ml de ácido yodhídrico, y se realizaron en la proporción deseada de haluro [92]. Mediante un enfoque similar de reacción de  $\text{CsCl}$  y  $\text{SnCl}_4$  en etanol, se sintetizó polvo de  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  puro. Además, los estudios sobre la sinterización de plasma por chispa (SPS) mostraron estabilidad térmica incluso por encima de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  [93].

Trabajos recientes muestran la incorporación de Cl a la fase del sistema binario  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  mostrando una gran estabilidad termoambiental y propiedades ópticas ajustables mediante el control de las relaciones I/Cl en las perovskitas [84, 94]. Zhu *et al.* [85], en 2019, estudiaron la perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  con sus mecanismos de interacción y degradación del agua, la mejora en la estabilidad puede atribuirse a un mayor potencial iónico de Cl en comparación con I debido a su radio iónico más pequeño y, por lo tanto, a enlaces atómicos más fuertes [85]. Otra opción para mejorar la estabilidad es el dopaje de la fase de perovskita, por ejemplo, Tan *et al.* [90], en 2108 usando perovskitas inorgánicas libres de plomo dopadas con bismuto (Bi)  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6\text{:Bi}$ , se informaron como emisores azules en aplicaciones LED. Con respecto a la incorporación de haluro de Br, se han presentado resultados para las soluciones sólidas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$ , con un intervalo de banda sintonizable de 1.25 a 3.01 eV con un contenido de Br creciente, y la estabilidad térmica aumenta gradualmente con el aumento del contenido de Br [88]. Indicando un alto potencial en aplicaciones optoelectrónicas como dispositivos de celdas solares o fotodetectores como lo han mostrado investigaciones recientes [88] y fotodetectores basados en  $\text{Cs}_2\text{SnX}_6$  (X = Br, I) por método hidrotérmico con excelente rendimiento y estabilidad [89].

### 2.1.3 Síntesis de películas $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$

Algunos estudios reportan que las películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  se prepararon mediante evaporación en dos etapas [75] o co-evaporación simultánea de  $\text{SnI}_2$  y  $\text{CsI}$  [77]. Además, se reportó el recubrimiento por “*drop coating*” [2], en este método, primero se sinterizaron cristales de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  los cuales se dejaron crecer durante 24 horas bajo una atmósfera controlada de nitrógeno, luego se disolvieron en DMF y se recubrió por “*drop*

*coating*” durante 5 minutos seguido de un secado a 110 °C, el proceso se repitió tres veces para obtener una buena cobertura de la superficie [2].

Otros métodos descritos en la literatura para obtener películas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> son; recubrimiento por rotación (*spin coating*) [62], recubrimiento por spray [70] donde se utilizaron polvos de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> sintetizados mediante un procedimiento similar informado en la referencia [2]. Además, se depositaron las películas de perovskita por spray y recubrimiento por rotación utilizando una solución precursora de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> en DMF [11]. Se describió las propiedades de las películas recubiertas por rotación y su incorporación en celdas solares usando nanobarras de ZnO nanoestructuradas como capa de transporte de electrones, lo que resultó en una eficiencia de 1% [62].

Chun-Ren Ke *et al.* [78], en 2018 utilizaron deposición química de vapor asistida por aerosol para producir películas delgadas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> de alta calidad a temperaturas relativamente bajas (150 °C). En este método, los polvos de CsI y SnI<sub>4</sub> se disolvieron estequiométricamente en DMF y el aerosol generado por el humidificador se transportó a los sustratos que se mantienen en un horno a 130 °C, usando Ar como gas portador. Además, mostraron la importancia de agregar aditivos como el ácido yodhídrico (HI) a la solución precursora que contiene SnI<sub>4</sub> como fuente de yodo para proporcionar un material rico en I y evitar la precipitación de Sn. Recientemente, Dan *et al.* [68], en 2019 informaron de la conversión de películas CsSnI<sub>3</sub> a Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> depositadas mediante el método de *doctor blade*. También la síntesis de polvo de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> utilizando diferentes precursores, acetato de cesio y acetato de estaño (II), en una mezcla de HI a 150 °C durante 2 horas, ha sido reportado recientemente por Han *et al.* [89], en 2019.

Entre las diversas técnicas, el recubrimiento por spray es una de las técnicas de deposición de película delgada que se emplea ampliamente para formar compuestos con bajo contenido tóxico de tipos orgánicos e inorgánicos [95-97]. Anteriormente, se ha reportado la aplicación de recubrimiento por spray para depositar películas de perovskita de haluro de plomo y metilamonio [98-102].

Kapil *et al.* [70], en 2017 informaron la primera formación de película delgada de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> mediante la técnica de deposición por spray procesada en solución, sintetizando polvos de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> y utilizando DMF como solvente en la solución precursora para luego depositarlos según los métodos informados previamente [60]. Kapil *et al.* [70]

determinaron que para la técnica de deposición por spray se necesitan temperaturas por debajo del punto de fusión de  $\text{SnI}_4$  (143 °C) para evitar el aumento de impurezas de CsI [70]. Otra forma de obtener la doble perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  es la propuesta por Qiu *et al.* [58], en 2017, donde las películas delgadas de  $\text{CsSnI}_3$  se obtienen primeramente por reacción en estado sólido de los precursores de  $\text{SnI}_2$  y CsI sintetizados por deposición de vapor, estas películas pueden convertirse espontáneamente en una película estable de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  al exponerse en aire y a temperatura ambiente. Además, se fabrica un dispositivo de celda solar utilizando perovskita como materiales absorbentes de luz, obteniendo una eficiencia de aproximadamente 1.0%, similar a los resultados anteriores [62]. Aunque se han reportado perovskitas tipo  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  obtenidas por spray, sin embargo, hasta ahora no hay informes disponibles en la literatura sobre la deposición de películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  por técnica de spray.

La **Tabla 2.1**, muestra un resumen de la metodología para preparación de películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , tipo de precursores, la aplicación de la capa obtenida, reportado en investigaciones anteriores, en base a eso podemos partir para la obtención de las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  y conocer la importancia y relevancia de la deposición por un solo paso a través del método de spray en el presente trabajo de tesis.

**Tabla 2.1.** Resumen de las relaciones molares de los precursores, la aplicación de la capa obtenida y el método de deposición.

Deposición	Tipo y composición de Precursores	Aplicación	Referencia
“Drop-coating”	Polvos de $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$	HTM en DSSC	[60]
“Spin-coating”	Polvos de $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$	Material absorbedor de luz en celda solar	[62]
Deposición por vapor seguido de reacción por estado sólido bajo atmosfera de $\text{N}_2$	No especifica	Material absorbedor de luz en celda solar	[58]
Método de “Doctor-blade”	1:1, 0.2054 g de CsI y 0.2946 g de $\text{SnI}_2$	Celda Fotoelectroquímica (PEC)	[68]
“Drop-wise”	1:2 Polvos $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$	HTM en DSSC	[59]
“Drop-wise”	1:2 Polvos $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$	HTM en DSSC	[69]
“Spin-coating” y deposición por spray	Polvos $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ 300 mg/ml in DMF	HTM in a DSSC	[70]

“Dip coating”	Cristales de Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub> 50 mg en 1 ml de DMF	HTM en DSSC	[61]
No especifica	Polvos de Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>	Material absorbedor de luz en celda solar	[72]
Co-evaporación de SnI <sub>2</sub> y CsI y horneado térmico en ambiente de vapor I <sub>2</sub> .	1:2	Película delgada	[77]
Deposición de vapor químico asistido por aerosol	1:2	Película delgada	[78]

#### 2.1.4 Películas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> obtenidas por vapor de yodo

Guo *et al.* [77], en 2017 formaron películas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> estables al aire con una pureza de fase y movilidad mucho mejores a través de un proceso de evaporación conjunta seguido de horneado a baja temperatura en una atmósfera de vapor de yodo. La fase pura obtenida Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> fue estable hasta dos meses sin ninguna protección, cuando se almacenó en condiciones ambientales. Se hicieron crecer películas delgadas Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> a través de un proceso de dos etapas, es decir, evaporación conjunta al vacío de dos precursores SnI<sub>2</sub> y CsI, con relación molar de 1:2, respectivamente. Después de la deposición, el proceso de horneado térmico de vapor de yodo se realizó en un horno tubular, que se purgó con N<sub>2</sub> antes del horneado. Además de las muestras SnI<sub>2</sub>:CsI depositadas, también se colocaron partículas de yodo en el horno tubular para proporcionar vapor de yodo. El vapor de yodo se generó calentando partículas de yodo a las temperaturas de horneado deseadas a presión ambiente. No hubo flujo de gas durante el horneado térmico para mantener la presión de vapor de yodo. Se utilizó una amplia gama de temperaturas de horneado en este trabajo que variaba de 50 a 270 °C. En consecuencia, el tiempo necesario para obtener películas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> varió de decenas de horas a 30 segundos, dependiendo de la temperatura de horneado.

#### 2.1.5 Incorporación de nanopartículas en celdas solares de perovskita

Primeramente, se describirá de forma resumida la técnica de ablación con láser pulsado en líquido (PLAL, por sus siglas en inglés), debido que no es el foco de trabajo de la presente investigación.

PLAL es un método de síntesis emergente para obtener nanopartículas coloidales o nanocoloides de diversos tipos con morfología y propiedades ajustables. En PLAL, los

nanocoloides a menudo se obtienen a través de un proceso de una sola etapa que consiste en sumergir un blanco u objetivo en un medio líquido, el cual es irradiado por un láser pulsado. Aunque el mecanismo detrás de la generación de nanocoloides por PLAL es complejo, la configuración experimental empleada es bastante simple y relativamente rápida. Otro aspecto importante es que en PLAL, durante la generación de las nanocoloides, el plasma formado está confinado por el medio líquido circundante y, por lo tanto, se pueden esperar diferentes morfologías y propiedades. Inicialmente se usaron blancos de metales puros en diversos solventes y, posteriormente, PLAL se utilizó ampliamente para producir nanocoloides de metales, semiconductores y polímeros [103]. La variación de diferentes parámetros de láser, como la longitud de onda del láser, la frecuencia (tasa de repetición), la fluencia (energía por unidad de área), el ancho de pulso (femto, pico, nano y micro) y una amplia gama de solventes permiten controlar la morfología de los nanocoloides generados por PLAL y, por lo tanto, el ajuste de las propiedades como se desee e implementarlo en diferentes aplicaciones.

Se ha demostrado en investigaciones anteriores que la incorporación de nanopartículas de oro mejora la eficiencia de las celdas solares de perovskitas [104]. Furasova *et al.* [105], en 2020 implementaron nanopartículas de oro fabricados por la técnica de PLAL a partir de un blanco de oro sumergido en una solución de DMF para aumentar la eficiencia de las celdas solares de perovskitas basados en  $\text{MAPbI}_3$  del 17.7% al 18.6%. El método aplicado se puede adoptar para diferentes arquitecturas de celdas solares de perovskitas y es adecuado como una forma simple y rápida de preparar nanopartículas para aplicaciones fotovoltaicas con grandes tasas de producción. Por otra parte se ha reportado la incorporación de nanocoloides de PbS obtenidos por PLAL en perovskitas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , dando como resultado una mejora de la cristalinidad y estabilidad de las películas, un aumento en la fotoconductividad, y logrando eficiencias de 2.9% para los dispositivos solares fotovoltaicos [106]. Wang *et al.* [82], en 2019 realizó una heterounión de nanocristales de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6/\text{SnS}_2$ , para aplicaciones de fotocatalisis, la síntesis de nanolaminas de  $\text{SnS}_2$  se basó en un proceso modificado hidrotermal tradicional. Con la incorporación de nanopartículas  $\text{SnS}_2$ , se lograron mejoras en la reducción visible de  $\text{CO}_2$  fotocatalítico y las mediciones fotoelectroquímicas para el híbrido  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6/\text{SnS}_2$

en comparación con  $\text{SnS}_2$  solo, que se puede atribuir a la absorción de luz y la eficacia de separación de carga mejoradas después de la incorporación de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ .

En este contexto, el presente trabajo espera investigar materiales de perovskita de haluro basado en Cs-Sn inorgánica libres de plomo.

## 2.2 HIPÓTESIS

Es posible sintetizar películas de perovskita de haluro de Cs-Sn de baja toxicidad (libres de plomo) con propiedades optoelectrónicas ajustables mediante el método de spray para aplicaciones fotovoltaicas.

## 2.3 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar películas de perovskita de haluro de Cs-Sn de baja toxicidad (libres de plomo) mediante la técnica de spray para aplicaciones fotovoltaicas.

## 2.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Optimizar los parámetros técnicos de la configuración del sistema de spray.
- Obtener película de perovskita de haluro de Cs-Sn en diversas condiciones de concentraciones de precursores y temperaturas de sustrato mediante deposición por spray.
- Caracterizar la estructura, morfología y propiedades fotofísicas de las películas delgadas de perovskita.
- Evaluar los efectos de los postratamientos térmicos.
- Obtener las películas de perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  y  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  a diferentes concentraciones de precursores.
- Fabricar dispositivos de celdas solares totalmente inorgánicos con estructura Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ /C/Ag
- Evaluar los efectos de espesores de la perovskita en dispositivos de celdas solares.
- Evaluar la estabilidad de la película de perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  en diferentes precursores.
- Incorporar nanocoloides obtenidos por ablación de laser pulsado a la solución precursora del material de perovskita

## 2.5 JUSTIFICACIÓN

Actualmente la mayor parte de dispositivos solares fotovoltaicos reportados en investigaciones científicas a base de perovskita, utilizan la perovskita tipo híbrida (orgánica-inorgánica), sin embargo, este tipo de perovskitas tiene problemas de inestabilidad y toxicidad. Por lo tanto, la motivación principal para este trabajo es la de

synthesize lead-free inorganic perovskites of the type  $\text{Cs}_2\text{SnX}_6$  that can be implemented in photovoltaic devices. Highlighting also the deposition method by spray, which represents a promising method for its implementation at commercial scale, due to the ease of reproduction and large coating areas.

## CAPÍTULO 3

### 3. SECCIÓN EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIALES

Para las películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  se usaron precursores cloruro de cesio ( $\text{CsCl}$ , suministrado por Fisher), cloruro de estaño (II) ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , suministrado por Fermont) y yodo ( $\text{I}_2$ , suministrado por CTR) para preparar las soluciones precursoras. Para las películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , los polvos de yoduro de cesio ( $\text{CsI}$ ), yoduro de estaño ( $\text{SnI}_2$ ), fueron suministrados por Fisher Chemical. Todos los polvos químicos utilizados fueron de grado analítico y se usaron tal como se recibieron sin ningún tratamiento adicional.

#### 3.2 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$

##### 3.2.1 Solución precursora de $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$

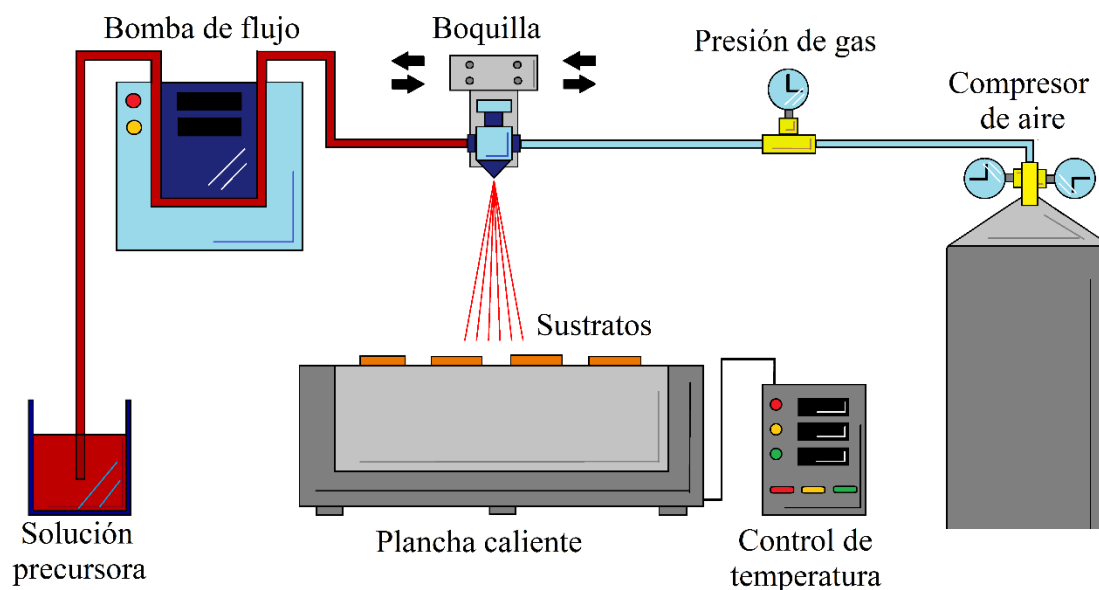
Para la deposición de las películas, primero se prepararon las soluciones precursoras a partir de los polvos de  $\text{CsCl}$ ,  $\text{SnCl}_2$  e  $\text{I}_2$  variando la proporción de relaciones en 1:1:0, 1:1:0.25, 1:1:1, 1:1:2, 1:1:3. Para esto, se disolvieron 0.006 mol de  $\text{CsCl}$  y  $\text{SnCl}_2$  en diferentes disolventes orgánicos (DMF, etanol y metanol) polares bajo una rigurosa agitación magnética.

##### 3.2.2 Deposición de películas de $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ por spray

Las películas delgadas se prepararon mediante la técnica de spray utilizando un sistema aerosol fabricado en nuestro laboratorio. La metodología utilizada esta detallada y explicada en publicaciones anteriores [73, 94], la síntesis de las películas implica rociar la solución precursora de  $\text{CsCl}$ ,  $\text{SnCl}_2$  y  $\text{I}_2$  sobre los sustratos que se mantienen en una placa caliente. Utilizamos diferentes tipos de sustratos como vidrio, vidrio recubierto con FTO, vidrio recubierto con ITO y obleas de silicio. Todos los tipos de sustratos se limpiaron usando alcohol isopropílico en un baño ultrasónico durante 30 minutos seguido de un lavado en solución de jabón neutro (Solbright), agua desionizada, alcohol isopropílico y finalmente secado al aire. La deposición por spray se realizó usando una boquilla atomizadora circular (SUC22 suministrada por Spray®Expert) movida de

izquierda a derecha y en posición paralela a los sustratos calentados. La **Figura 3.1** muestra el esquema de la configuración experimental. La solución precursora se roció a través de la boquilla con una presión de 1.8 kg/cm<sup>2</sup> de aire comprimido. La velocidad de flujo de la solución se mantuvo a 10 ml/min usando una bomba peristáltica. Las temperaturas del sustrato variaron entre 100-400 °C. La distancia entre la boquilla y el sustrato de vidrio fue de 25 cm.

Para estudiar los efectos de los solventes, se usaron tres tipos (en volumen de 100 ml); metanol, etanol y N, N-dimetilformamida (DMF). El tiempo de agitación para metanol y DMF fue de 3 horas, el de etanol fue de 5 horas, la temperatura de agitación fue de 80 °C para DMF y de 50 °C para metanol y etanol. Para analizar los efectos de la temperatura del sustrato, las películas delgadas se depositaron utilizando 200 ml de solución en DMF a diferentes temperaturas que varían de 100-400 °C. En las condiciones de spray optimizadas, las películas se sintetizaron variando el contenido de yoduro en la solución precursora. Además, se analizó el efecto del espesor de las películas variando el volumen de solución precursora. Finalmente, se estudió la estabilidad de las películas bajo exposición a condiciones ambientales para las películas formadas en las mejores condiciones.



**Figura 3.1.** Esquema de la configuración de la deposición por spray a escala de laboratorio. Reproducido de [94] con permiso de Elsevier, 2020.

### 3.3 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$

#### 3.3.1 Solución precursora de $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$

Primero, las soluciones precursoras, se prepararon disolviendo polvos de CsI y  $\text{SnI}_2$  en el disolvente orgánico polar N, N-dimetilformamida (DMF). Se prepararon soluciones precursoras que contenían diferentes proporciones de CsI: $\text{SnI}_2$  (2:1, 1:1, 1:2, 1:3 y 1:4) (donde 1 = 0.01 mol) y el volumen de la solución se fijó como 200 ml. La solución precursora se preparó bajo una rigurosa agitación magnética durante 2 horas a 80°C.

#### 3.3.2 Deposición de películas de $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ por spray

Las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  se depositaron utilizando la misma unidad de spray automática que se muestra en la **Figura 3.1** mencionada anteriormente. Se utilizaron sustratos de vidrio, vidrio revestido con FTO y obleas de silicio, los cuales fueron limpiados secuencialmente de la misma forma como se explica anteriormente (Sección 3.2.2). La solución fue bombeada por una bomba peristáltica a la boquilla con 0.196 MPa de aire comprimido que a su vez atomizó el precursor sobre los sustratos mantenidos a 100 °C. La boquilla se movió paralela al sustrato para hacer que el proceso de spray fuera uniforme y la velocidad de flujo de la solución se mantuvo a 6 ml/min. La distancia entre la boquilla y los sustratos de vidrio fue de 26 cm.

#### 3.3.3 Fabricación de celdas solares Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ /C/Ag

Los dispositivos fotovoltaicos se fabricaron en sustratos de vidrio recubiertos con FTO adquiridos comercialmente (MSE Supplies LLC, FTO-TEC 7 100SQ2.2). Para la formación de los dispositivos solares: en primer lugar, se depositaron películas delgadas de CdS sobre sustratos limpios de vidrio recubiertos con FTO, las películas delgadas de CdS se realizaron por deposición química o baño químico de una solución que contenía 10 ml de  $\text{CdCl}_2$  a 0.1 M, 5 ml de  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$  (trietanolamina) a una concentración de 50% v/v, 10 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (15 M), 10 ml de  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  1M (tiourea) y 65 ml de agua desionizada precalentada a 70 °C, como se informó en una investigación anterior [107]. El tiempo de deposición de CdS fue de 20 minutos y los sustratos recubiertos con películas de CdS se sacaron, se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con aire caliente. Las películas de CdS se les aplicó un tratamiento térmico posteriormente a 400 °C durante 30 minutos

en un horno de aire (1400, Barnstead Thermolyne). Luego, las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  se depositaron por spray sobre los sustratos de Vidrio/FTO/CdS como se explicó anteriormente, utilizando diferentes soluciones precursoras con proporciones de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$  de 1:2, 1:3 y 1:4, para formar estructuras fotovoltaicas de Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  y así optimizar la relación molar para la estructura del dispositivo. Los contactos óhmicos se pintaron en un área de  $0.25 \text{ cm}^2$  usando pinturas de secado rápido de carbón y plata (SPI Supplies). Antes de pintar el contacto de carbón y plata, las celdas solares se expusieron a un tratamiento térmico a 125, 150, 175 y 200 °C en un horno de vacío (V/IG-803-14, T-M Vacuum products, Inc). Además, para estudiar el efecto del espesor de la perovskita en las propiedades fotovoltaicas, los dispositivos se fabricaron con películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , depositadas con las soluciones precursoras a diferentes volúmenes de 50, 100 y 200 ml, utilizando la mejor relación molar.

### **3.4 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ POR SPRAY Y VAPOR DE YODO**

#### **3.4.1 Solución precursora de $\text{CsI}:\text{SnI}_2$**

Para formar la solución precursora de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$ , los reactivos se mezclaron en relaciones estequiométricas 1:2, respectivamente, en 0.01 mol y se disolvieron en 200 ml del disolvente orgánico polar N, N-dimetilformamida (DMF). La solución precursora se preparó por una rigurosa agitación magnética durante 2 horas sobre una plancha a 80 °C. Se prepararon dos soluciones precursoras; una solución con  $\text{CsI}:\text{SnI}_2 + \text{SnCl}_2$  (15% en peso) y otra con  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$  como referencia. Para la deposición de películas delgadas de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$ , primero la solución precursora se depositó por spray sobre sustratos limpios de vidrio y FTO. El vidrio y los sustratos de FTO se limpiaron como se detalla anteriormente.

#### **3.4.2 Deposición de películas de $\text{CsI}:\text{SnI}_2$ por spray**

La deposición por spray se realizó, así como se explicó en la metodología anterior (**Figura 3.1**). El proceso de spray se realizó sobre los sustratos precalentados a una temperatura de 150 °C, la velocidad de flujo de la solución se mantuvo a 10 ml/min. La distancia entre la boquilla y el sustrato de vidrio fue de 26 cm.

### 3.4.3 Tratamiento con vapor de yodo

Después de la deposición por spray, se realizó como un segundo paso el proceso de evaporación térmica de los polvos de yoduro sobre las películas de CsI:SnI<sub>2</sub> formadas previamente por spray. La evaporación térmica de los polvos de yoduro se realizó de la siguiente manera; primero las partículas de yodo (I<sub>2</sub>, suministrado por CTR) se colocaron en una caja Petri forrada con papel aluminio, junto con las películas de CsI:SnI<sub>2</sub> y CsI:SnI<sub>2</sub>+SnCl<sub>2</sub> depositadas previamente por spray, el vapor de yodo se generó calentando las partículas de yodo a 150 °C durante 4 minutos, el proceso fue a temperatura ambiente dentro de una campana de extracción. Se sintetizaron diferentes muestras; películas delgadas de CsI:SnI<sub>2</sub> antes y después del vapor de yodo y películas delgadas CsI:SnI<sub>2</sub>+SnCl<sub>2</sub> antes y después del vapor de yodo.

## 3.5 INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN PELÍCULAS DE Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>

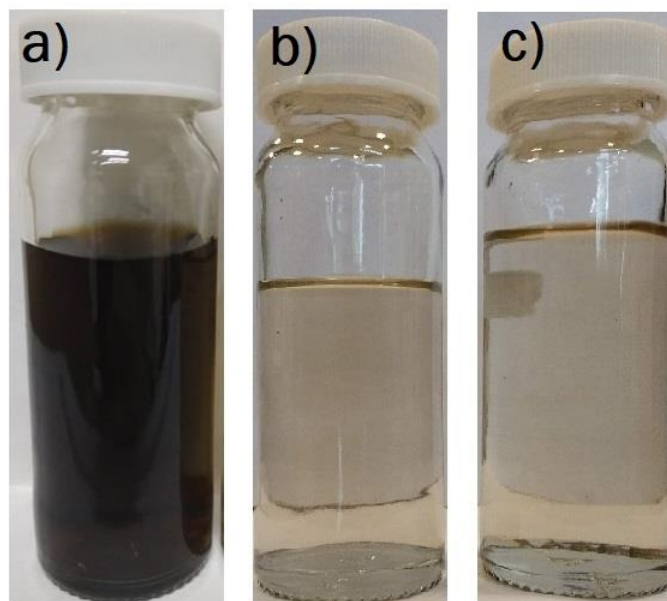
### 3.5.1 Síntesis de los nanocoloides de Si-m, Si-p y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Los nanocoloides de Si-m y Si-p se sintetizaron irradiando fragmentos de obleas de silicio monocristalino y policristalino respectivamente, los nanocoloides de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se sintetizaron irradiando un blanco comercial (2" de diámetro y ¼" de grosor) con una pureza del 99.9%, para los tres tipos de blanco se usó DMF como medio líquido, para el proceso de ablación láser se utilizó 532 nm del láser pulsado Nd:YAG (sistemas láser solares, LQ-929) de frecuencia 10 Hz y ancho de pulso 10 ns. La **Figura 3.2** muestra los nanocoloides de Si-m, Si-p y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en DMF.

Las condiciones y parámetros de la ablación fueron iguales con los nanocoloides de Si-m y Si-p. El rayo láser se enfocó horizontalmente sobre la superficie del blanco utilizando una lente convexa (distancia focal de 15 cm) que se mantuvo a 7 cm del objetivo. Durante la ablación, se llenó un vaso de precipitados de vidrio Pyrex de 250 ml con 50 ml de DMF donde el blanco de Si se sumergió en el disolvente perpendicular al rayo láser. La ablación se llevó a cabo durante 25 minutos para cada blanco de Si.

En los nanocoloides de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se empleó la configuración vertical del láser donde el blanco se irradió desde la parte superior. Durante el proceso de ablación, el blanco se sumergió en un vaso de precipitados de vidrio Pyrex de 250 ml que contenía 50 ml de DMF. El blanco se mantuvo en el fondo del vaso de precipitados manteniendo el

disolvente líquido por encima del objetivo. La ablación se llevó a cabo durante 5 minutos para el blanco de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .



**Figura 3.2** Imagen óptica de los nanocoloides de (a)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , (b) Si-p, y (c) Si-m en DMF.

### 3.5.2 Solución precursora de $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ +Nanocoloides

Se acumuló 200 ml de solución para cada nanocoloide. Esta solución con los nanocoloides fue utilizada para disolver los polvos precursores de yoduro de cesio ( $\text{CsI}$ ) y yoduro de estaño ( $\text{SnI}_2$ ). Para formar la solución precursora de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$ , los reactivos se mezclaron en relaciones estequiométricas 1:4, respectivamente, en 0.02:0.08 mol y se disolvieron en 200 ml solución con los nanocoloides. La preparación de la solución precursora y la deposición de las películas por spray se realizó como se explicó con anterioridad.

### 3.5.3 Celdas solares Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ +Nanocoloides/C/Ag

La fabricación de celdas solares con la estructura Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ +Nanocoloides/C/Ag, se llevó a cabo usando los parámetros que dieron como resultado las mejores propiedades fotovoltaicas en las celdas solares Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ /C/Ag, con una relación estequiométrica 1:4 de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$ , volumen de solución precursora de 200 ml y postratamiento térmico en vacío a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos.

### 3.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

#### 3.6.1 Difracción de rayos X (DRX)

Se determinò la estructura cristalina de las películas delgadas por difracción de rayos x en polvo (DRX).

El equipo DRX utilizado en este trabajo es un difractor PANalytical Empyrean, que emplea una radiación de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ). Las muestras preparadas en sustratos de vidrio y FTO se usaron para el análisis de DRX. En la mayoría de los casos, los difractogramas se recolectaron escaneando en el rango de 2 theta de 10-60 grados ( $2\theta = 10\text{--}60^\circ$ ), a un tamaño de paso de 0.001 °/s. En el caso de las muestras Cs<sub>2</sub>SnI<sub>x</sub>Cl<sub>6-x</sub> formadas a partir de los polvos precursores en metanol, etanol y DMF, así como los polvos de CsCl y SnCl<sub>2</sub>, fueron analizadas por DRX. Además de las películas delgadas horneadas al vacío para ver su efecto sobre la cristalinidad de los materiales, se sintetizaron muestras con diferentes tiempos de exposición a temperatura ambiente de laboratorio para estudiar la estabilidad de las películas. En el caso de dispositivos solares fotovoltaicos se analizaron las muestras de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> con la estructura Vidrio/FTO/CdS/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> en el rango  $2\theta = 10\text{--}60^\circ$ .

El tamaño de grano se calculó utilizando la conocida fórmula de Debye-Scherrer[108].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

Donde, D es el tamaño del cristalito,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  es el ancho media altura máximo (FWHM),  $\theta$  es el ángulo de difracción de Bragg y k es el factor de forma ( $\sim 0.9$ ).

#### 3.6.2 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X es una técnica de análisis de superficie utilizada para obtener información sobre la composición elemental y el estado químico de los elementos. La interacción de los rayos X de alta energía con el material da como resultado la expulsión de fotoelectrones desde los niveles centrales de los cuales se mide la energía cinética y luego se estima la energía de unión (bonding energy BE). Dependiendo del material y su estado químico, los BE de cada nivel difieren y, por lo

tanto, se utilizan para identificar cada elemento presente en la superficie de la muestra y el estado químico correspondiente [109].

La composición elemental y el estado químico de las muestras se identificaron mediante un espectrofotómetro de fotoelectrones de rayos X (Thermo Scientific K-Alpha) usando radiación monocromática Al-K $\alpha$  con energía de 1486.68 eV. Los espectros XPS se corrigieron usando la energía de enlace de carbono adventicio (BE) a 284.6 eV y la alta resolución de los espectros mostrados se recolectó después de una limpieza superficial (etching) usando iones de Ar<sup>+</sup> para eliminar cualquier contaminante presente en la superficie. Los espectros de XPS de alta resolución y los decapados de las muestras se registraron después de un ataque de la superficie de 20 s (1.19 nm/s) usando 2 keV de iones de Ar<sup>+</sup>.

### **3.6.3 Espectroscopía Raman**

Con el análisis Raman podemos examinar la estructura de sólidos, gases y líquidos amorfos y cristalinos. Funciona en base a la dispersión inelástica de la luz por la materia. Los estudios espectrales Raman se realizaron con el microscopio Raman DXR™ 2 empleando una longitud de onda láser de 532 nm para identificar las fases formadas en las películas delgadas y en los polvos precursores. En la mayoría de los casos, las películas delgadas depositadas sobre oblea de Si se usaron para el análisis Raman para reducir el ruido de fondo en los espectros.

### **3.6.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

Microscopia electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM) proporciona información sobre la morfología, características topográficas, diferencias de composición y distribución de fase de materiales. Después de la interacción del haz de electrones enfocado con la materia, los electrones secundarios o los electrones dispersados o ambos se analizan para obtener información diferente con respecto a la muestra. La morfología de las muestras se estudió empleando un microscopio Hitachi SU 8020. Se seleccionaron películas delgadas depositadas en sustratos de ITO y FTO para las mediciones SEM para tener una mejor compensación de carga. Además, se aplicó pintura de plata coloidal entre la muestra y el soporte de la muestra metálico para mejorar la

transferencia de carga y, por lo tanto, adquirir imágenes de buena calidad a grandes aumentos.

### **3.6.5 Espectroscopía UV-Visible**

Las propiedades ópticas de las películas delgadas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ ,  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , las soluciones precursoras y soluciones con nanocoloides se sometieron a análisis de absorción UV-visible mediante un espectrofotómetro UV-visible (Jasco V770 UV-VIS-NIR) en el rango de longitud de onda de 250 a 1500 nm.

En el caso de las soluciones, el haz de luz se pasó a través de la solución líquida mantenida en un recipiente de cuarzo de 1 cm de longitud, manteniendo el disolvente respectivo como referencia en el espectrómetro, mientras que, para las películas delgadas, se usaron sustratos de vidrio como referencia. A partir de los datos de absorción, se estimaron los valores de la banda prohibido-óptica de las muestras utilizando la relación de la gráfica de Tauc, para estudiar los efectos de los solventes, las relaciones de los polvos precursores, las condiciones de spray y los post-tratamientos térmicos aplicados a las películas delgadas.

### **3.6.6 Mediciones de fotoconductividad e I-V**

Las mediciones eléctricas de I-V y fotoconductividad se utilizaron respectivamente para evaluar la conducción electrónica y las propiedades optoelectrónicas de las películas delgadas y se llevaron a cabo utilizando un picoamperímetro con fuente de voltaje (Keithley 6487). Para las mediciones de fotoconductividad, los contactos se realizaron con pintura de plata conductora (suministros SPI®): dos electrodos planos de 6 mm de longitud separados por 6 mm. Las curvas I-V se midieron en el rango de voltaje -10 V a +10 V a pasos iguales de 1 V en oscuridad y bajo iluminación usando una lámpara halógena (100 W). Por otro lado, para las mediciones de fotoconductividad, la corriente se midió bajo voltajes aplicados constantes en la oscuridad y la luz. Para analizar la foto-respuesta de las películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  se utilizaron diferentes LED de longitud de onda (blanco, azul, verde, rojo y amarillo) de potencia óptica de 50 W a un voltaje aplicado de 2 V.

Para las mediciones de foto-respuesta de las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , dos electrodos planos de 5 mm de longitud separados por 5 mm y las mediciones (curvas de corriente vs

tiempo) se obtuvieron por una fuente de picoamperímetro/voltaje (Keithley 6487) interconectado con una computadora. Se aplicó un voltaje de polarización de 10 V a través de los contactos y la corriente se midió continuamente a un intervalo de 20 s bajo oscuridad e iluminación utilizando una lámpara de tungsteno de 75W.

Los valores de fotosensibilidad (S) para las películas se calcularon usando la siguiente ecuación:

$$S = \frac{I_L - I_D}{I_D} \quad (3.2)$$

Las curvas de corriente vs tiempo muestran la variación de la corriente a través de las muestras; bajo oscuridad ( $I_D$ ) e iluminación ( $I_L$ ), en un ciclo de 60 segundos, donde la corriente se midió continuamente primero en oscuridad (20 s), luego bajo luz (20 s) y finalmente después de apagar la luz (20 s).

La conductividad de las películas delgadas se calculó a partir del inverso de la resistividad, utilizando la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{Rbt}{l} \quad (3.3)$$

Donde "R" es la resistencia de la muestra, "b" el ancho de los electrodos, "t" el espesor de la muestra y "l" la longitud de los electrodos, el ancho y la longitud de los electrodos se mantuvieron a la misma dimensión (6 mm) con el fin de cancelar los valores en la ecuación.

### **3.6.7 Caracterización J-V de los dispositivos fotovoltaicos**

Las características J-V de los dispositivos fotovoltaicos se registraron mediante la misma fuente de picoamperímetro/voltaje bajo oscuridad e iluminación utilizando una irradiación AM1.5 de 100 mW/cm<sup>2</sup> desde un simulador solar Oriel.

### **3.6.8 Medidas de perfilometría**

El espesor de las películas se midió usando un perfilómetro KLA Tencor Alpha Step D-100. Donde se talló la superficie de las películas depositadas por spray hasta llegar a la superficie del sustrato, seguidamente se midió la diferencia de altura entre la muestra y el sustrato por medio del perfilómetro.

En este contexto, el presente trabajo caracterizó materiales de perovskita de haluro basado en Cs-Sn inorgánica libres de plomo. Los resultados obtenidos se discuten el próximo capítulo.

## CAPÍTULO 4

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo, primeramente, se informa sobre la síntesis de películas delgadas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  de un solo paso, utilizando soluciones precursoras que contienen  $\text{CsCl}$ ,  $\text{SnCl}_2$  y  $\text{I}_2$  sin la presencia de ningún tipo de aditivo. Se optimizaron las condiciones de spray como la presión de gas portador y velocidad de flujo, y se analizaron las películas delgadas formadas usando soluciones precursoras en diferentes disolventes y a diversas temperaturas de sustrato. Utilizando las mejores condiciones de disolvente y temperatura, se estudió el efecto de la composición de yoduro y cloruro en el material, controlando las relaciones de concentración  $\text{Cl/I}$  en la solución precursora.

En la segunda parte del capítulo, se presenta los resultados de una síntesis rápida y fácil de películas de doble perovskita, tipo  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  de fase pura a través de recubrimiento por spray de disolución directa de yoduro de cesio ( $\text{CsI}$ ) mezclado yoduro de estaño ( $\text{SnI}_2$ ) en DMF sin el uso de HI u otros aditivos, en condiciones ambientales. Las mejores películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  se incorporaron en celdas solares de unión tipo p-n con configuración Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ /C/Ag. Se realizó un análisis de las características J-V de los dispositivos formados en diferentes condiciones.

Seguidamente, se presenta resultados de la sinterización de películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  obtenidas por spray y vapor de yodo. Este proceso de horneado de vapor de yodo abre una nueva vía para tratar los defectos relacionados con la vacante de yodo en los materiales de perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ .

Finalmente, se busca la mejora de los parámetros fotovoltaicos a través de la incorporación de nanocoloides de Si-p, Si-m y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  obtenidos por PLAL, en la solución precursora de perovskitas, manteniendo los parámetros presentados por la mejor celda solar desarrollada con la configuración Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ /C/Ag.

## 4.2 PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$

Se analizaron películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  preparadas en diferentes condiciones de disolvente precursor, temperatura del sustrato y concentración de yodo. Para encontrar el mejor disolvente, se caracterizaron las películas delgadas de perovskita formadas usando una disolución de 100 ml de CsCl,  $\text{SnCl}_2$  e  $\text{I}_2$  (1:1:3) en metanol, etanol y dimetilformamida (DMF), como el yoduro es más volátil, utilizamos una mayor concentración de yodo. Conociendo el mejor solvente, se estudiaron las películas delgadas formadas a diferentes temperaturas de sustrato de 100-400 °C usando la misma relación de concentración 1:1:3 (solución de 200 ml). Además, a la temperatura óptima del depósito, las películas se sintetizaron a diferentes proporciones molares de CsCl: $\text{SnCl}_2$ : $\text{I}_2$  de 1:1:0, 1:1:0.25, 1:1:1, 1:1:2 y 1:1:3 y sus propiedades fueron evaluadas. A la película que mostró los mejores resultados, se analizó el efecto del espesor de la película, incrementando el volumen de la solución precursora en 200 ml y 400 ml, además se formó un dispositivo de diodo con la configuración Vidrio/FTO/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ /Ag, con la finalidad de poder estudiar las aplicaciones en fotodiodos de este tipo de perovskitas. Finalmente, los estudios de estabilidad en las películas formadas en las mejores condiciones se discuten en detalle.

### 4.2.1 Diferentes solventes

El solvente utilizado en la solución precursora juega un papel muy importante en la fabricación de películas delgadas mediante spray. Inicialmente, se analizaron ciertos parámetros en el sistema de spray para obtener la formación de la película delgada sobre el sustrato. Estos parámetros fueron la distancia entre la boquilla y el sustrato, la velocidad del flujo de la solución y la presión del aire, que se detalló previamente en la metodología. Se usaron tres tipos de solventes; DMF, etanol y metanol. Los sustratos se calentaron a 150 °C para DMF y 80 °C para etanol y metanol, la diferencia de temperatura es debido a que los solventes presentan temperatura de ebullición diferente. En particular, la perovskita tipo  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  tiene buena solubilidad en solventes orgánicos (por ejemplo, etanol, metanol y DMF) [93]. Para la solución precursora, se usó una concentración con una relación de 1:1:3 de los polvos precursores en el orden CsCl: $\text{SnCl}_2$ : $\text{I}_2$ , para los diferentes solventes la solución se volvió marrón oscuro, como lo muestra la **Figura 4.1**. Aunque, cuando se usó etanol como solvente en la solución precursora, fue necesario un

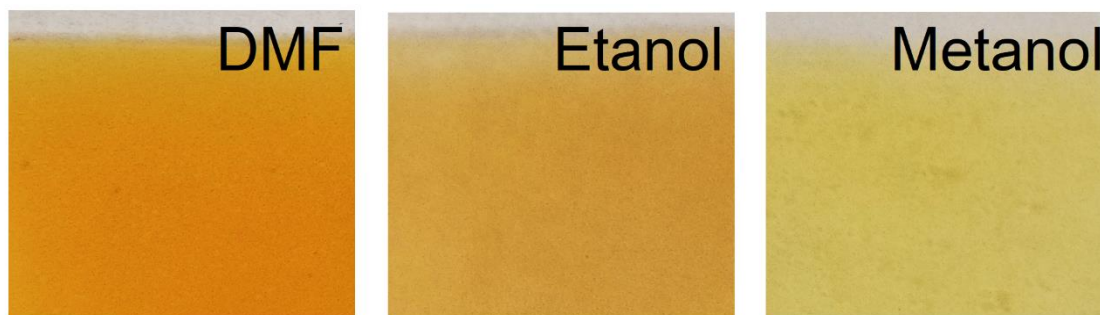
mayor tiempo de agitación magnética de la solución, debido a una lenta disolución de los polvos precursores en el solvente.



**Figura 4.1.** Solución precursora con una concentración 1:1:3 en el orden CsCl:SnCl<sub>2</sub>:I<sub>2</sub>. (El color marrón oscuro fue el mismo para DMF, etanol y metanol).

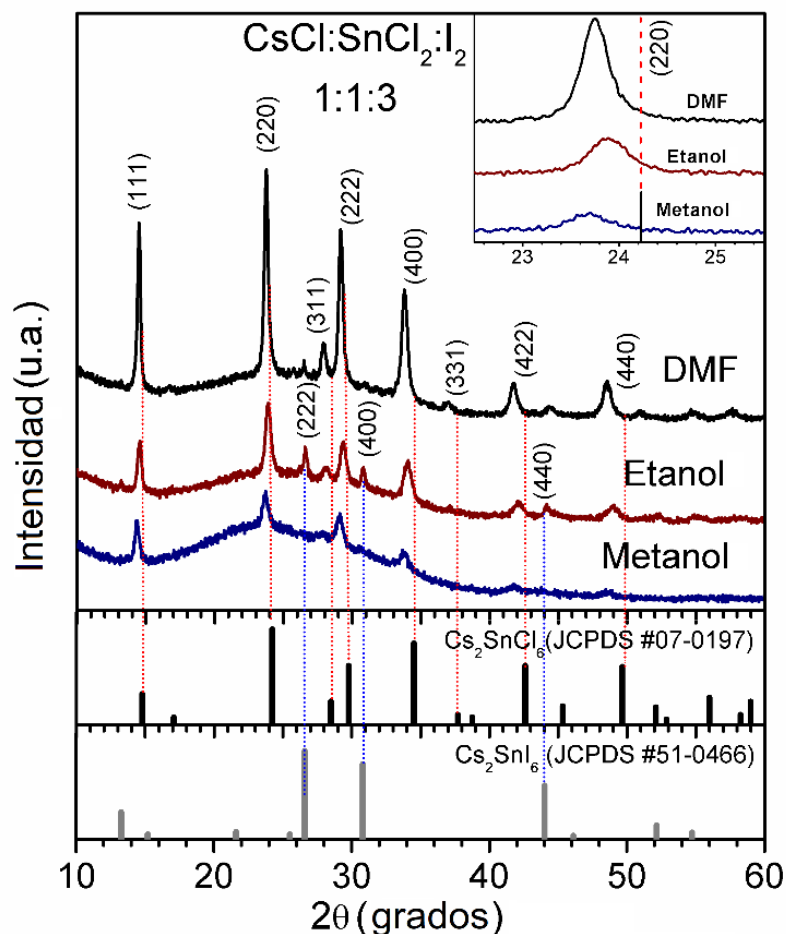
Uno de los principales factores para tener en cuenta, es el punto de ebullición del disolvente utilizado en la solución precursora, esta información nos dará una pauta para determinar la temperatura a la que se mantendrá el sustrato e influirá en la calidad de las películas depositadas por spray. Investigaciones anterior [110] muestra que cuando se usa un solvente con un punto de ebullición muy bajo como el cloroformo (63 °C), la solución pulverizada se puede secar antes de llegar a la superficie del sustrato, lo que daría como resultado una película con una alta porosidad y variaciones de espesor, lo que hace imposible su uso en aplicaciones fotovoltaicas. Aquí usamos un solvente con un punto de ebullición relativamente alto de 153 °C para dimetilformamida (DMF) y solventes con valores más bajos como etanol y metanol con un punto de ebullición de 78 °C y 65 °C, respectivamente. Debido a que, al momento de la deposición por spray, el aire a presión causa una disminución en la temperatura del sustrato, entonces el sustrato se mantiene a una temperatura elevada para acelerar el proceso de secado de la película. Después del spray, el sustrato se mantiene durante unos minutos a alta temperatura para eliminar el exceso de disolvente. La **Figura 4.2** muestra las fotografías de las películas delgadas de Cs-Sn-Cl-I para diferentes disolventes, todas las películas muestran un color naranja, pero

con diferentes tonalidades, las propiedades ópticas de las películas delgadas serán detalladas a continuación.



**Figura 4.2.** Fotografía de las películas delgadas de Cs-Sn-Cl-I depositadas en sustratos de vidrio, de izquierda a derecho, DMF, etanol y metanol.

El patrón de DRX de las películas delgadas formadas con diferentes solventes se muestra en la **Figura 4.3**. En los difractogramas, los picos de difracción más intensos son aproximadamente 14.5, 23.6, 29.2 y 33.5 ° y se pueden asignar respectivamente a los planos cristalográficos (111), (220), (222) y (400) correspondientes a la fase  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  (JCPDS # 07-0197), la fase de perovskita cristaliza en el grupo espacial cúbico  $Fm\bar{3}m$ . Las películas delgadas donde se usó etanol como solvente en la solución precursora, donde los picos correspondientes a los planos (222), (400) y (440) se observan en 26.6, 30.8 y 44.1 ° correspondientes a la fase  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  (JCPDS # 51-0466), estudios previos han informado la formación de ambas fases [93]. Además, la intensidad de los picos de difracción aumentó para las películas delgadas donde se usó DMF en la solución precursora, como se ve en la ampliación del pico correspondiente al plano (220), lo que significa una mejora en la cristalinidad y, por lo tanto, un aumento en tamaño de grano perpendicular a estos planos cristalográficos. El tamaño de grano es de 32, 27 y 15 nm para películas formadas con DMF, etanol y metanol, respectivamente, según se calcula utilizando la conocida fórmula de Debye-Scherrer, en este caso, los cálculos se realizaron considerando el pico de difracción correspondiente al pico (220) de  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ .



**Figura 4.3.** Patrones de DRX de las película delgadas Cs-Sn-Cl-I preparadas mediante el método de deposición por spray utilizando diferentes solventes. Reproducido de [94] con permiso de Elsevier, 2020.

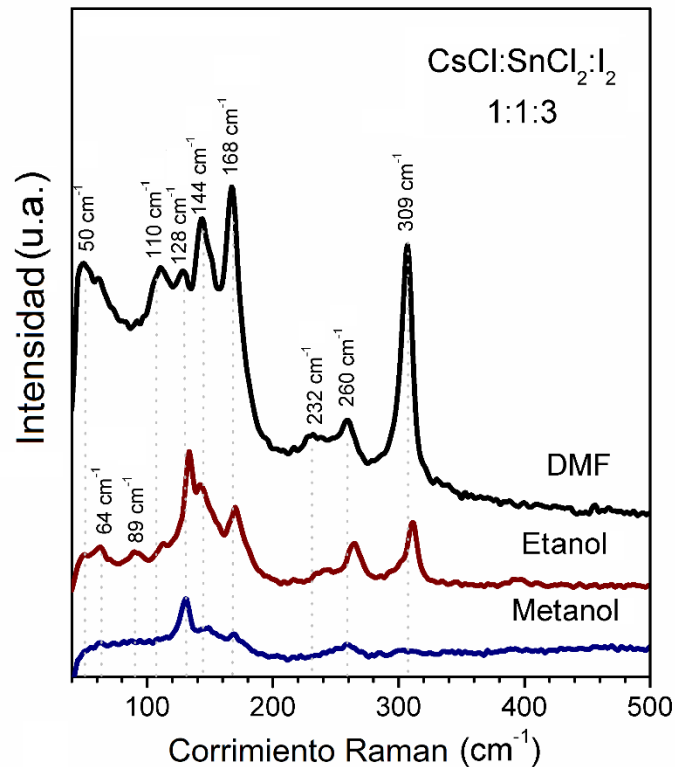
Para obtener más información sobre la influencia del disolvente en la estructura de perovskita, se realizó la medición de los espectros Raman para las películas de perovskita preparadas sobre oblea de Si usando diferentes solventes en la solución precursora, como se muestra en la **Figura 4.4**. Primero, investigamos los modos activos Raman para la fase Cs<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub>, (donde X es un haluro). Hay cuatro modos Raman activos en el sistema Cs<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub>, tres de los cuales están relacionados con las vibraciones dentro del octaedro SnX<sub>6</sub>;  $V(A_{1g})$  es el estiramiento simétrico Sn-X,  $V(E_g)$  en la vibración de estiramiento asimétrico Sn-X (doble degenerado) y  $\delta(F_{2g})$  en la deformación asimétrica de X-Sn-X (triple degenerado). También se espera un cuarto modo de triple degeneración  $V^L(F_{2g})$ , que involucra vibraciones de los átomos de Cs en la red rígida [SnX<sub>6</sub>] [59, 111]. Luego, para la fase Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>, podemos encontrar cuatro picos principales en el espectro Raman.

Los estudios de Raman para materiales similares y con la misma estructura, mencionan que los picos se pueden atribuir como  $V(A_{1g}) = 309 \text{ cm}^{-1}$ ,  $V(E_g) = 232 \text{ cm}^{-1}$  y  $\delta(F_{2g}) = 168 \text{ cm}^{-1}$ . El pico con intensidad superior es el de estiramiento simétrico  $V(A_{1g})$ , y también presenta una banda de baja frecuencia de aproximadamente  $51 \text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración  $V^L(F_{2g})$  que implica el movimiento de traslación de los átomos pesados de Cs [59, 112].

En el caso de la fase  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , estudios previos [59, 113], demostraron que el espectro Raman de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  revela solo tres modos Raman de primer orden normales que aparecen por debajo de  $150 \text{ cm}^{-1}$ , pero solo cuando está excitado en infrarrojo cercano (NIR). Cuando se usa un láser en la región visible, como se hizo en el presente trabajo, el modo de frecuencia más alta es el de la vibración de estiramiento Sn-I  $V(A_{1g})$  a  $126 \text{ cm}^{-1}$ , que está relacionado con los resultados para  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  a  $309 \text{ cm}^{-1}$  para el oscilador armónico Sn-X. Hay otras dos bandas que se encuentran en  $V(E_g) = 92 \text{ cm}^{-1}$  y  $\delta(F_{2g}) = 78 \text{ cm}^{-1}$ , son relativamente débiles y no son detectables con láser de baja intensidad. Por encima de  $150 \text{ cm}^{-1}$ , los modos de segundo y tercer orden se presentan debido a las condiciones de resonancia Raman, generalmente a  $248 \text{ cm}^{-1}$  y  $373 \text{ cm}^{-1}$ , siendo de segundo y tercer orden, respectivamente. La frecuencia más baja del modo reticular  $V^L(F_{2g})$ , que se encontró a  $50 \text{ cm}^{-1}$  para  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ , no se observó en el rango de medición para  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , esto se atribuye al aumento de la masa del oscilador para los últimos compuestos indicativos de baja fuerza de unión de las vibraciones de Cs [59].

Como se muestra en la **Figura 4.4**, hay picos Raman que corresponden a diferentes fases porque se usó una mezcla de haluros (Cl, I) en la solución precursora. Cuando se trata de una estructura de perovskita, las bandas que están presentes entre  $50 \text{ cm}^{-1}$  y  $100 \text{ cm}^{-1}$  corresponden principalmente a la flexión y el estiramiento de los enlaces Sn-X, que son los modos característicos de la parte inorgánica en la estructura de perovskita. Las bandas que caen entre  $100 \text{ cm}^{-1}$  y  $150 \text{ cm}^{-1}$  se pueden asociar con las vibraciones del catión orgánico en las perovskitas híbridas [114]. Según la teoría de grupo y los cálculos teóricos, se espera que se presente una gran cantidad de modos activos IR y modos activos Raman para materiales de perovskita, todos a frecuencias inferiores a  $140 \text{ cm}^{-1}$  [113], por esa razón, el espectro Raman de las películas delgadas de la **Figura 4.4** muestra un conjunto

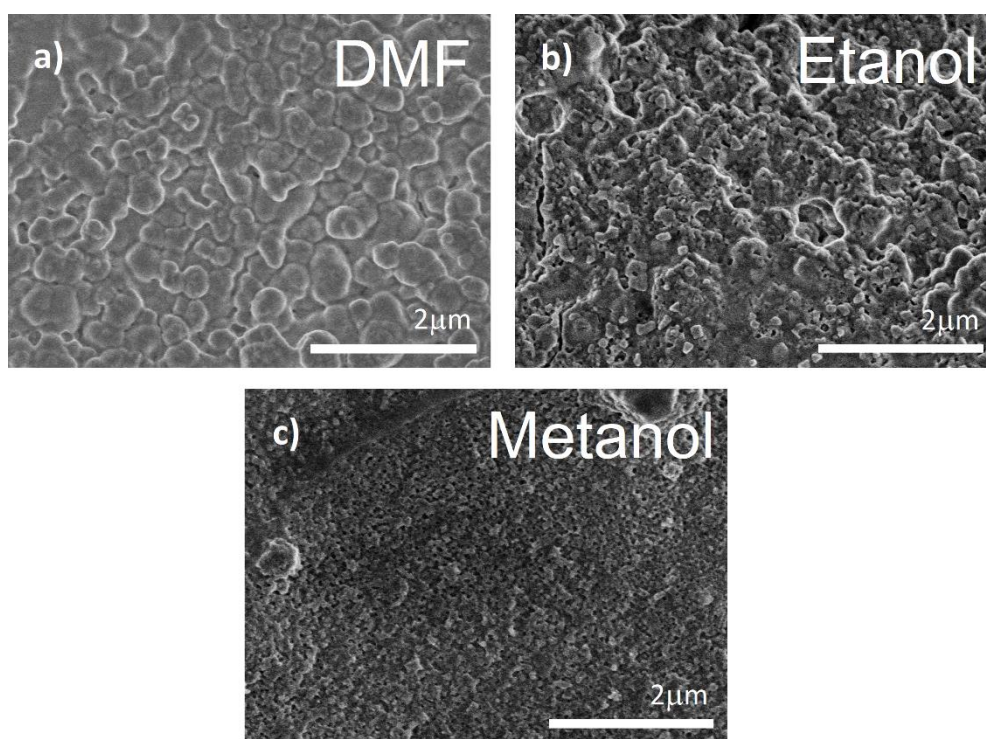
de picos a bajas frecuencias. Con lo explicado anteriormente, es posible identificar estos picos Raman característicos en películas delgadas. Los picos Raman en las bandas  $168\text{ cm}^{-1}$  y  $309\text{ cm}^{-1}$  se pueden ver claramente y con mayor intensidad cuando se usan DMF y etanol como disolventes en la solución precursora, estos picos corresponden a  $V(A_{1g}) = 309\text{ cm}^{-1}$  deformación simétrica  $\delta(F_{2g}) = 168\text{ cm}^{-1}$  deformación asimétrica de X-Sn-X, para  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  [59]. Las bandas de aproximadamente  $232\text{ cm}^{-1}$  y  $260\text{ cm}^{-1}$  podrían asignarse a los modos de torsión del catión cesio [114]. Basado en el análisis Raman y las comparaciones en la literatura, las películas de perovskita preparadas en el presente trabajo presentan una estructura cúbica con buena cristalinidad, que es consistente con los resultados de DRX.



**Figura 4.4.** Espectros Raman de películas delgadas Cs-Sn-Cl-I formadas con diferentes solventes. Reproducido de [94] con permiso de Elsevier, 2020.

La morfología de las películas delgadas se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Se depositaron las películas en sustratos de FTO en las mismas condiciones que en sustratos de vidrio. La **Figura 4.5** muestra las imágenes SEM de las películas depositadas, utilizando diferentes solventes. La morfología presenta diferencias con los tres solventes utilizados. En el caso de películas delgadas con DMF,

tienen una mejor morfología con menos porosidad y mayor uniformidad. Además, las películas con DMF tienen un tamaño de grano mayor, esto concuerda con el cálculo del tamaño de grano obtenido por medio de los resultados de DRX. Las diferencias presentes en la morfología de las películas delgadas se deben principalmente al punto de ebullición del disolvente utilizado, además la temperatura del sustrato utilizado cuando se usó etanol y metanol fue baja (80 °C) en comparación con la de DMF (150 °C). El grosor promedio de cada película presentó diferencias según el solvente utilizado, para el caso de DMF está en el rango de 200-250 nm, y de 70 nm y 150 nm para metanol y etanol, respectivamente (resultados obtenidos por perfilometría).

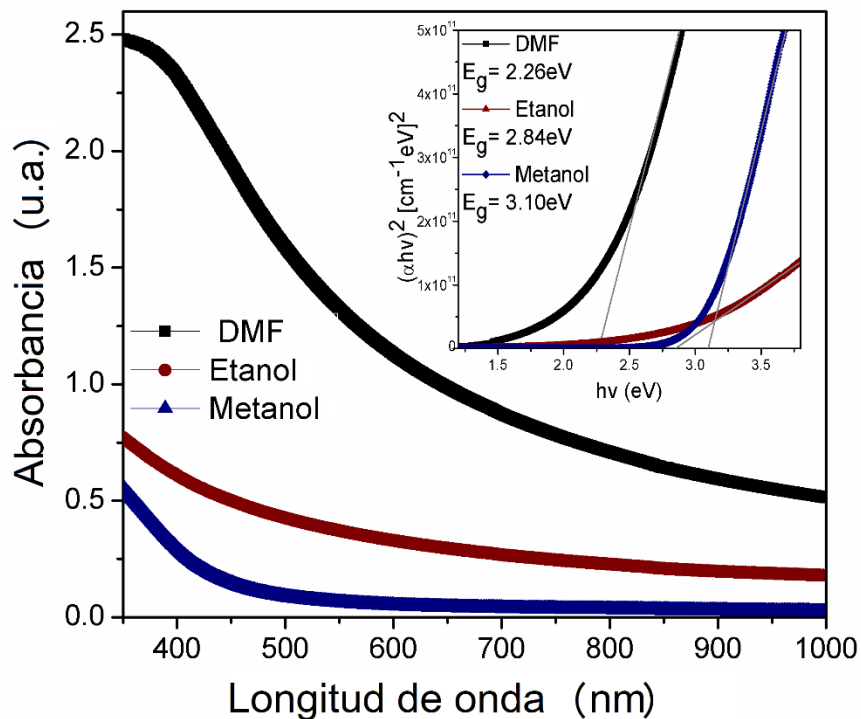


**Figura 4.5.** Micrografías electrónicas de barrido para película delgada de Cs-Sn-Cl-I (a) DMF, (b) etanol, (c) metanol. Reproducido de [94] con permiso de Elsevier, 2020.

Los espectros de absorción de las películas delgadas usando diferentes solventes se midieron usando un espectrofotómetro de absorción UV-visible, se realizaron mediciones de las películas recién preparadas, sin ningún tipo de postratamiento. La **Figura 4.6** muestra los espectros de absorción de las películas sobre sustratos de vidrio usando DMF, etanol y metanol. Los espectros de absorción para DMF muestran una gran diferencia con respecto a las películas con etanol y metanol, teniendo un mayor porcentaje de absorbancia en el rango de luz visible. La intensidad de la absorción de luz aumenta

para las películas con DMF, debido a la cobertura mejorada de la superficie y al aumento del grosor de la película de perovskita. Además, este aumento en la absorción debe atribuirse a la cristalinidad mejorada y la reacción completa de los precursores durante el proceso de formación de película [114], como lo demuestran los resultados de DRX que las películas delgadas con DMF tienen una cristalinidad más alta.

Los valores de brecha de energía (*bandgap*) se calcularon mediante espectroscopía UV-Vis utilizando Tauc Plots en el software Origin. Aquí se graficó  $(h\nu)$  en el eje “x” (esta es la energía en eV) y  $(\alpha h\nu)^2$  en el eje “y”. La  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica calculada a partir de los datos obtenidos del espectrofotómetro UV-Vis. Luego, extrapolamos los segmentos verticales de la gráfica para que se crucen en el eje x donde el eje “y” es cero. Luego, al extrapolar los gráficos lineales  $(\alpha h\nu)^2$  frente a  $h\nu$  a  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , ese valor es el intervalo de brecha de energía. Los diagramas de brecha de energía correspondientes se presentan dentro de la **Figura 4.6**, la brecha de banda de las películas DMF, etanol y metanol fue de 2.26, 2.84 y 3.10 eV, respectivamente, como se muestra en la esquina superior derecho en la **Figura 4.6**.

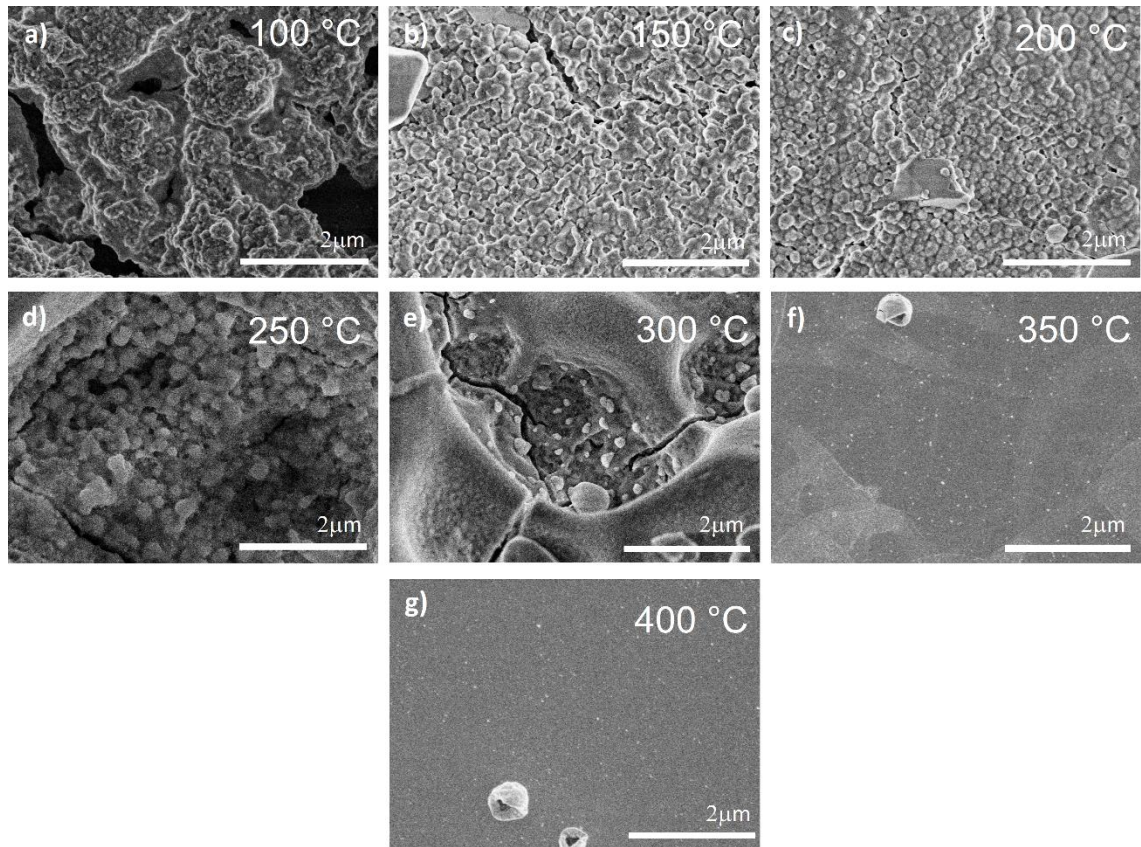


**Figura 4.6.** Espectros de absorción óptica para películas delgadas de Cs-Sn-Cl-I formadas con diferentes, en el recuadro superior derecho se muestra el intervalo de brecha de energía. Reproducido de [94] con permiso de Elsevier, 2020.

Los resultados obtenidos al variar el tipo de solvente en la solución precursora muestran que el uso de DMF produce películas delgadas de mejor calidad y con mejores propiedades, formación de la fase de perovskita, aumento del tamaño de grano, morfología con menor porosidad y mayor uniformidad, mayor coeficiente de absorción y menor valor el ancho de brecha de energía. Sin embargo, es necesario estudiar más a fondo la concentración de yodo y el efecto de la temperatura en las películas delgadas formadas en DMF, como se muestra en los resultados siguientes.

#### **4.2.2 Variación de la temperatura de deposición**

La siguiente fase consistió en analizar la variación en la temperatura del sustrato durante la deposición por spray. Para depositar las películas delgadas, el rango de temperatura del sustrato estuvo entre 100 a 400 °C, durante el proceso de spray la plancha caliente se mantuvo a la temperatura deseada, se usó DMF como disolvente en todas las soluciones precursoras. Durante esta fase, algunos parámetros como la velocidad de flujo, la concentración de la solución precursora, la presión del gas portador, la distancia entre el sustrato y la boquilla se mantuvieron fijos.

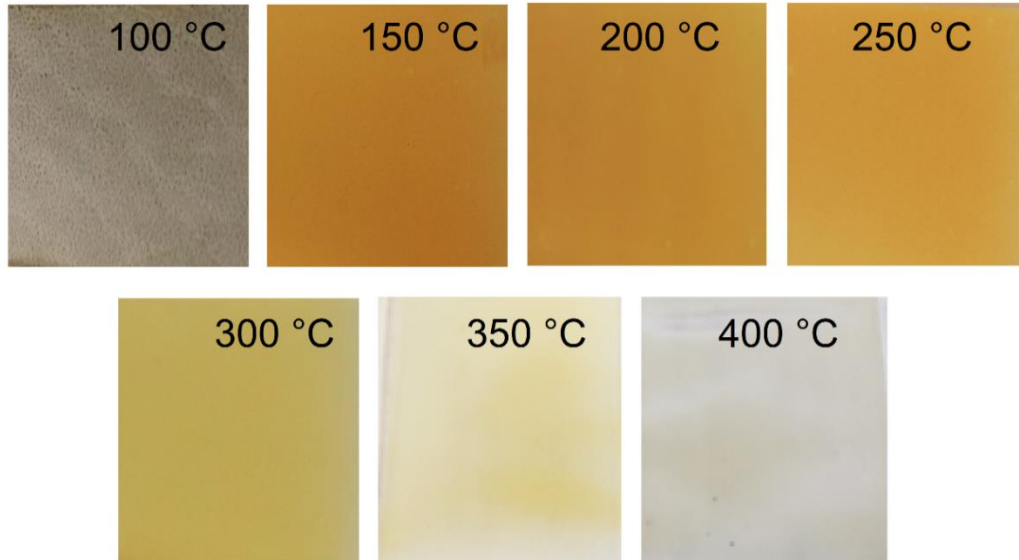


**Figura 4.7.** Micrografías de SEM a 20K de magnificación para película delgada de Cs-Sn-Cl-I formada a diferentes temperaturas de 100-400 °C, de (a) a (g), de izquierda a derecha, respectivamente. Reproducido de [94] con permiso de Elsevier, 2020.

La **Figura 4.7** muestra las imágenes de SEM de la superficie de película delgada de perovskita preparada a diferentes temperaturas de sustrato en el rango de 100 a 400 °C. Las diferencias entre las morfologías de las películas delgadas perovskita preparadas a diferentes temperaturas se observan claramente. La morfología y la microestructura de las películas está completamente relacionada con la temperatura del sustrato [72]. La muestra depositada a 100 °C presenta baja uniformidad y tiene una cobertura superficial incompleta. Esto podría explicarse debido que el uso de bajas temperaturas es desfavorable para la evaporación del solvente, por otro lado, la solución precursora causará una pérdida de calor del sustrato cuando las gotas se elevan en la superficie, lo que conduce a la disminución de la temperatura del sustrato.

Para comprender más claramente el método empleado de deposición de películas delgadas, debemos comprender los procesos de nucleación y crecimiento durante la deposición por spray, estos procesos están estrechamente relacionados con la temperatura

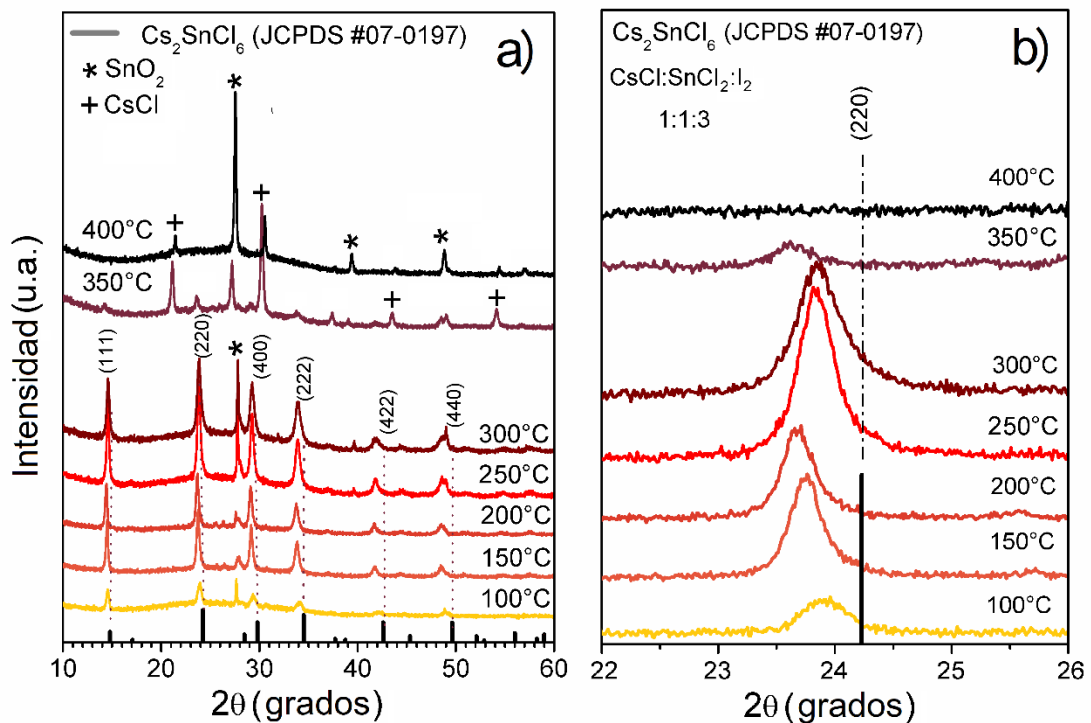
del sustrato y la velocidad de evaporación del disolvente [72]. Primero, la solución precursora se rocía desde la boquilla y se extiende en forma de numerosas gotas, al mismo tiempo, el disolvente se evapora continuamente durante este proceso. Cuando las gotas caen sobre el sustrato caliente, la solución alcanza rápidamente la sobresaturación con la evaporación del solvente, lo que resulta en la nucleación y el crecimiento de los granos de perovskita, simultáneamente se produce una pérdida de calor del sustrato. Cuando la deposición de las gotas de perovskita es continua, conduce al crecimiento posterior de la perovskita. Al final del proceso, podemos obtener películas delgadas de perovskita con estabilidad térmica, con un gran tamaño de grano y una cobertura total de la superficie [72]. Para obtener una película densa con buena uniformidad y con una menor cantidad de poros (huecos), es necesario que a mayor temperatura del sustrato, aumente la concentración de la solución precursora o reduzca la velocidad de flujo de la solución precursora y así lograr el proceso de evaporación rápida del solvente [72, 99]. Por esta razón, cuando la temperatura del sustrato aumenta entre 100 a 150 °C, se observa una mejora en la morfología de la película y la superficie está completamente cubierta. Con el aumento de la temperatura, hay una disminución en el tamaño de grano y la uniformidad y densidad de las películas tiende a disminuir, como se muestra en las imágenes de SEM. Se podría decir que al aumentar la temperatura tendrá una mayor tasa de evaporación del solvente, que haría que las gotas de la solución precursora se evaporaran antes de entrar en contacto con la superficie del sustrato, al igual que las películas depositadas a temperaturas superiores a 300 °C, podemos ver este efecto en la **Figura 4.7(e-g)**. Cuando la temperatura del sustrato está entre 300 y 200 °C, posiblemente solo una parte de la solución precursora realiza el proceso de nucleación y crecimiento de la película de perovskita, estos procesos ocurren con una velocidad menor. Al reducir o no completar el crecimiento de los granos en el sustrato, conduce a grandes intervalos vacíos entre los granos y, por lo tanto, a una cobertura superficial incompleta del sustrato. Además, las fotos de las muestras en la **Figura 4.8** revelan que la transparencia de las películas aumenta con la temperatura ya que es más probable que forme una fase enriquecida con cloro a temperaturas más altas.



**Figura 4.8.** Fotos de las películas delgadas de Cs-Sn-Cl-I formada a diferentes temperaturas de 100-400 °C.

La **Figura 4.9** muestra los patrones DRX de las películas de perovskita preparadas a diferentes temperaturas. Los resultados de SEM para las películas formadas a temperaturas entre 100 a 300 °C muestran diferentes morfologías, pero en los resultados de DRX presentan picos de difracción similares, lo que indica que las películas delgadas de perovskita formadas entre ese rango de temperaturas están compuestas de la misma fase. Sin embargo, cuando la temperatura del sustrato es superior a 300 °C, los resultados de DRX no muestran ninguna fase de perovskita, sino que se forman fases de CsCl para 350 °C, SnO<sub>2</sub> e I<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir del sustrato de FTO como se muestra **Figura 4.9a**. Cuando la temperatura aumenta por encima de 200 °C, incrementa la intensidad de un pico ubicado a 27.5° , que corresponde a las impurezas de CsCl, ocurre un caso similar cuando se sintetizan películas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>, donde las impurezas de CsI están presentes después de la exposición de las películas a las condiciones ambientales externas [75]. En nuestras películas, estas impurezas de CsCl se deben principalmente a la descomposición de los precursores y la formación de nuevas fases debido a las altas temperaturas de deposición, la presencia de SnO<sub>2</sub> podría atribuirse a la descomposición de SnCl<sub>2</sub>, ya que este producto es muy higroscópico [93] o al sustrato de FTO por la evaporación completa de la solución precursora (**Figura 4.9a**). El tamaño de grano se determinó para películas depositadas a diferentes temperaturas, usando la conocida fórmula de Debye-Scherrer. El tamaño de grano es del orden de 54, 29, 31, 27 y 21 nm para las películas a temperaturas de 100, 150,

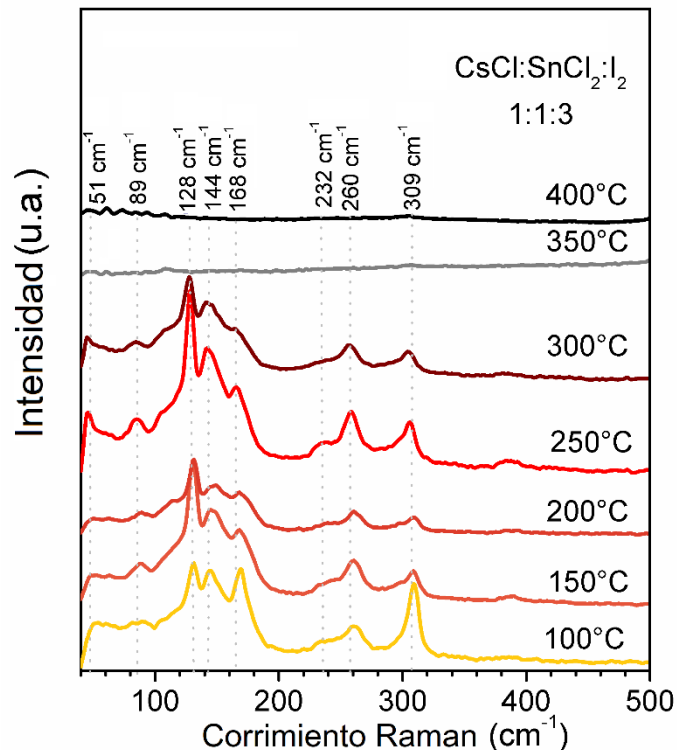
200, 250 y 300 °C, respectivamente. Estos resultados significan que, con el aumento de la temperatura, el tamaño de grano de las películas tiende a reducirse, puede ser comparable con las imágenes SEM que se muestran en la **Figura 4.7**, donde se observa un tamaño de grano más grande para las películas formadas a 100 °C y tiende a encogerse y volverse más denso con el aumento de la temperatura. La **Figura 4.9b** muestra el pico de difracción correspondiente al plano (220), que es el pico con la intensidad más alta para la fase  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ . La intensidad de los picos de difracción por debajo de 300 °C y por encima de 100 °C presenta un aumento en la intensidad como se observa en la extensión del pico correspondiente al plano (220), cuando las temperaturas del sustrato están por encima de 300 °C, no es posible identificar la fase de perovskita como se mencionó anteriormente.



**Figura 4.9.** (a) Patrón DRX y (b) extensión del pico correspondiente al plano (220) de películas delgadas de Cs-Sn-Cl-I formadas a diferentes temperaturas. Reproducido de [94] con permiso de Elsevier, 2020.

La **Figura 4.10** muestra el espectro Raman para películas de perovskita formadas a diferentes temperaturas. Los espectros Raman para temperaturas superiores a 300 °C no presentan picos Raman, porque a estas temperaturas no es posible la formación de las fases deseadas, como lo demuestran los resultados de DRX. Los espectros Raman presentan picos en las mismas bandas para películas depositadas a temperaturas en el

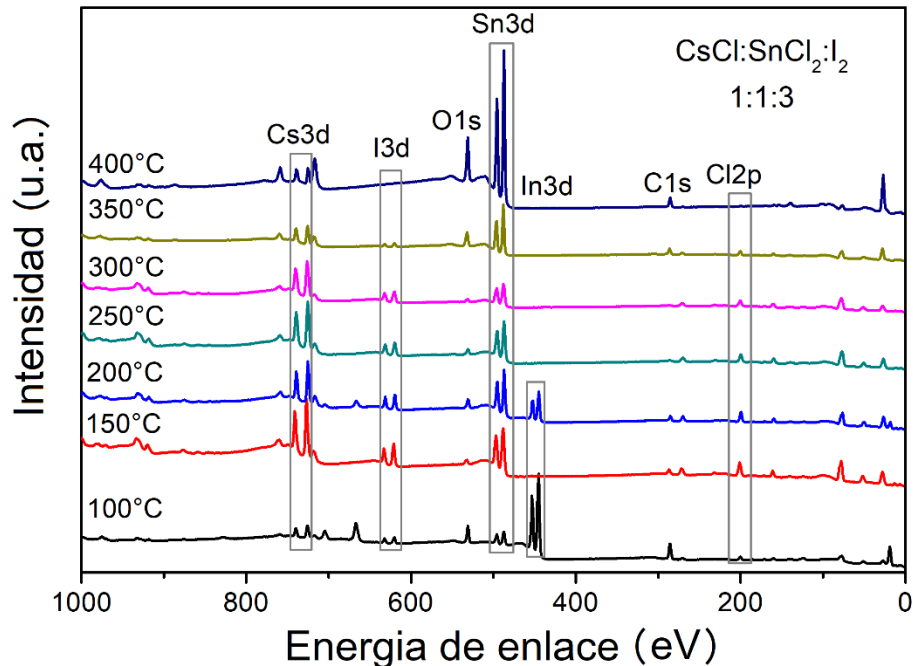
rango de 100 a 300 °C, la única variación observada es la intensidad con la que algunos picos aparecen a ciertas temperaturas. Para la fase  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  podemos encontrar los cuatro picos principales de Raman en el espectro, como  $\nu(\text{A}_{1g}) = 309 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{E}_g) = 232 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{F}_{2g}) = 168 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu^L(\text{F}_{2g}) = 51 \text{ cm}^{-1}$ , en las películas con variación del disolvente, estos picos Raman se detallaron más específicamente. Para la fase  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , el modo de frecuencia más alta  $\nu(\text{A}_{1g})$  se encuentra en  $128 \text{ cm}^{-1}$ , además hay un pico entre las bandas  $\nu(\text{E}_g) = 92 \text{ cm}^{-1}$  and  $\delta(\text{F}_{2g}) = 78 \text{ cm}^{-1}$ , y podría atribuirse a la fase  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ .



**Figura 4.10.** Espectros Raman para películas delgadas de Cs-Sn-Cl-I formadas a diferentes temperaturas. Reproducido de [94] con permiso de Elsevier, 2020.

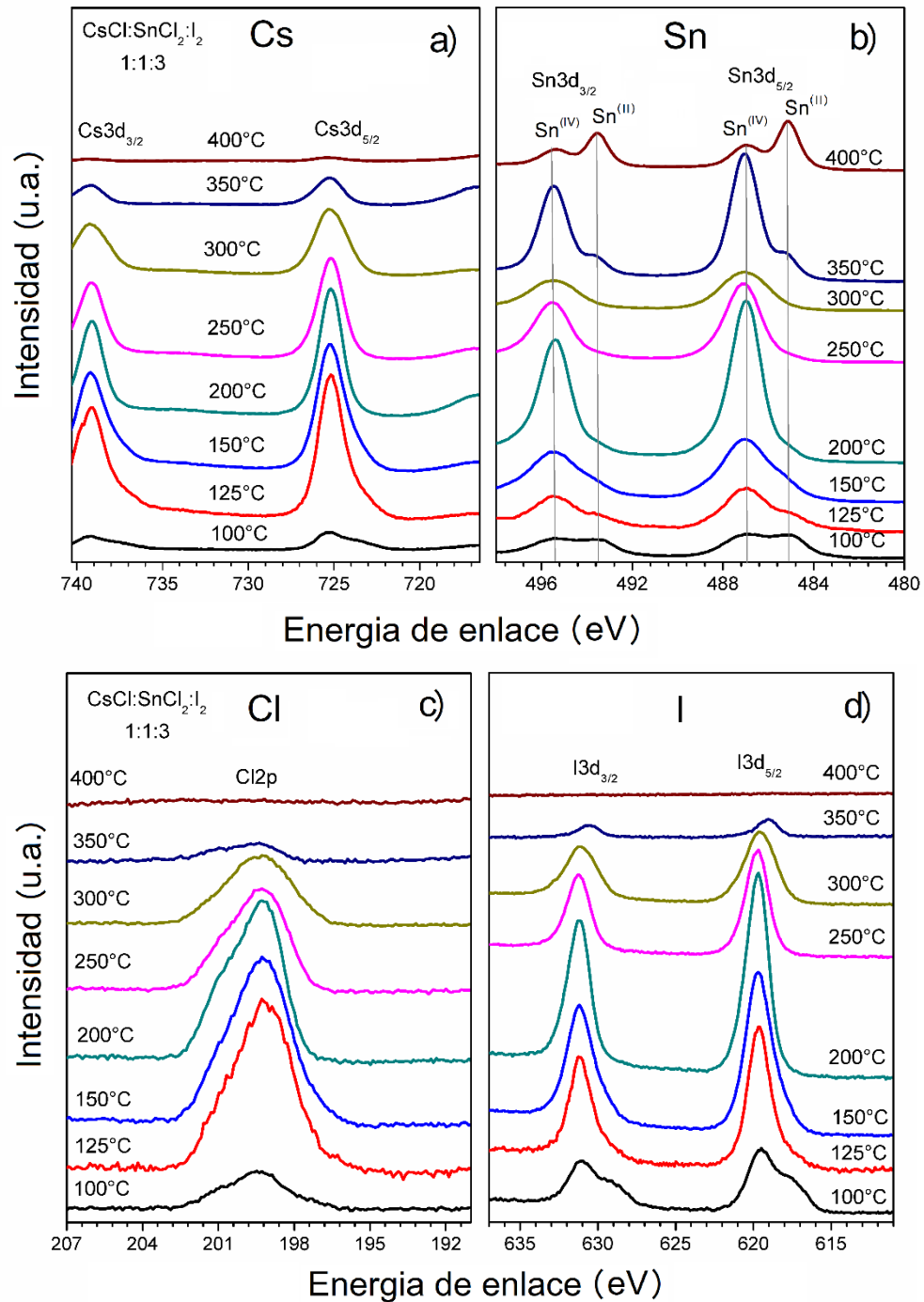
En el espectro Raman, podemos observar una relación del aumento de la temperatura y el aumento de la intensidad del modo de frecuencia  $\nu(\text{A}_{1g})$  a  $128 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la fase  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . Sin embargo, cuando hay una disminución en la temperatura aumenta el modo de frecuencia  $\nu(\text{A}_{1g}) = 309 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la fase  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ , aunque la temperatura de descomposición de  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  es superior a  $550 \text{ °C}$ , que es mucho más alta que la de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  [93], las temperaturas de trabajo podrían presentar una disminución en esta fase con el aumento de la temperatura.

Un análisis cualitativo de los espectros de XPS mostró los elementos presentes en las películas. La **Figura 4.11** ilustra los espectros XPS para las películas formadas a diferentes temperaturas. La presencia de elementos como el In corresponde al sustrato ITO utilizado para las mediciones de XPS.



**Figura 4.11.** Espectros de XPS para las películas delgadas Cs-Sn-Cl-I formadas a 100-400 ° C. La presencia de picos Cs, Sn, Cl e I están marcados en la figura.

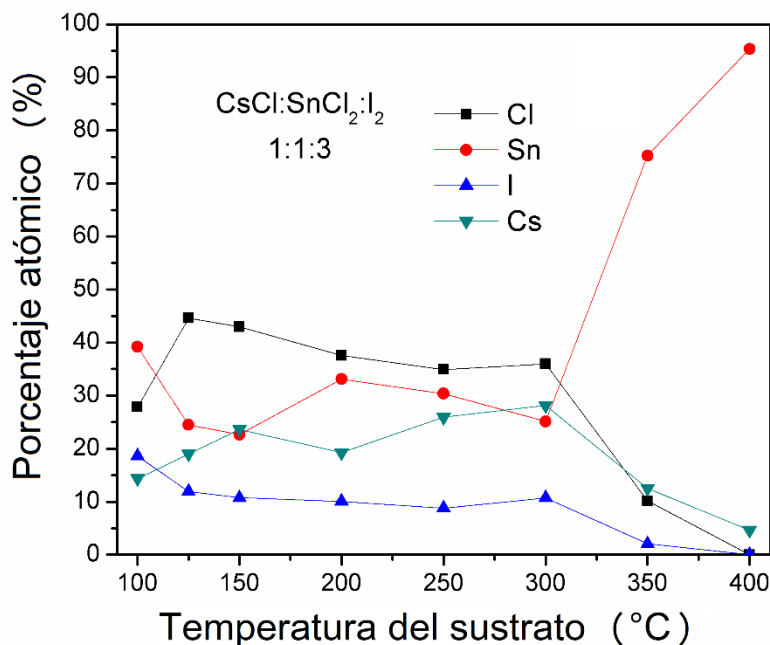
El análisis XPS permite estudiar la composición de las películas delgadas obtenidas a diferentes temperaturas, como muestra la **Figura 4.12(a-d)** los espectros XPS de alta resolución de Cs-Sn-Cl-I obtenidos de los perfiles de profundidad de la composición de las muestras por etching de la superficie de las películas delgadas usando iones  $\text{Ar}^+$ . Se observa claramente en la **Figura 4.12 (a-d)**, cuando la temperatura aumenta por encima de 300 °C se produce una degradación de los elementos Cs, Cl e I. Sin embargo, el porcentaje de estaño aumenta, la presencia de estaño a altas temperaturas se debe principalmente al estaño  $\text{Sn}^{2+}$  del sustrato FTO, la presencia de Cs y Cl a altas temperaturas se debe a la formación de CsCl, como lo demuestran los resultados de DRX.



**Figura 4.12.** Estudio del espectro de fotoelectrones de rayos X (XPS) de las películas delgadas Cs-Sn-Cl-I formadas a diferentes temperaturas, donde (a) Cs 3d, (b) Sn 3d, (c) Cl 2p y (d) I 3d.

A 100 °C también se observa la presencia de Sn<sup>2+</sup> del FTO, debido a la cobertura superficial incompleta del sustrato. La **Figura 4.13** muestra la composición de las películas delgadas representadas en porcentaje atómico con respecto a la temperatura de

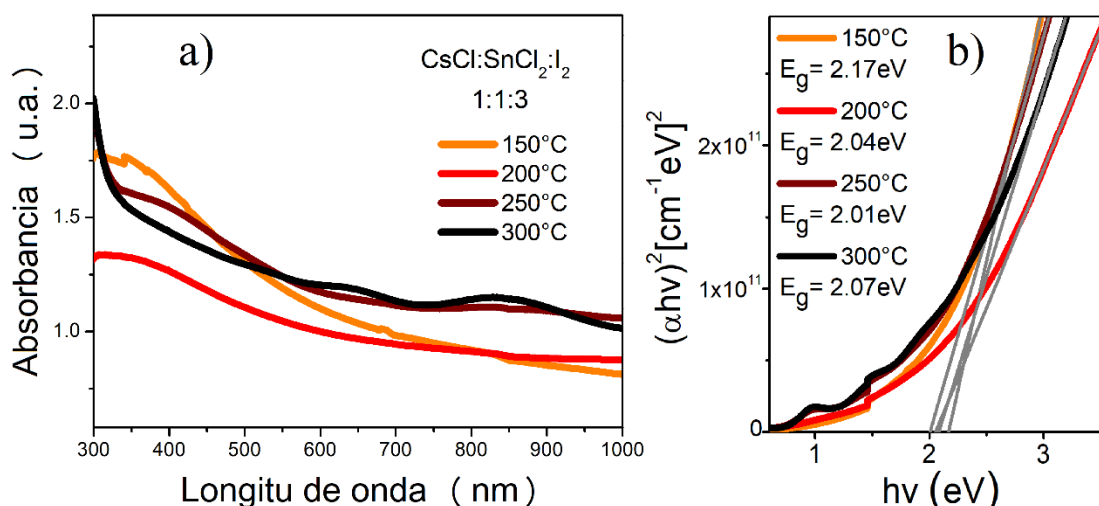
deposición. La estequiometría ideal para la fase  $\text{Cs}_2\text{SnX}_6$  (donde X sería la suma de los haluros Cl e I) en términos de porcentaje atómico sería 22, 11 y 67%, para Cs, Sn y (Cl + I), respectivamente. Según la **Figura 4.13**, las películas delgadas que más se parecen a esa configuración son las obtenidas a una temperatura de deposición próxima a 150 °C.



**Figura 4.13.** Composición de las películas de Cs-Sn-Cl-I representadas en porcentaje atómico con respecto a la temperatura de deposición.

La **Figura 4.14** muestra los espectros de absorción de las películas delgadas depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes temperaturas. En el caso de películas depositadas a 100, 350 y 400 °C, no fue posible medir las propiedades ópticas. A altas temperaturas, la mayoría de las gotas pulverizadas se evaporan antes de tocar la superficie del sustrato, produciendo películas que no son homogéneas. Sin embargo, cuando la temperatura decrece, la velocidad de evaporación disminuye considerablemente y el proceso de crecimiento del grano de perovskita no se completa. En ambos casos, no se logra una cobertura de toda la superficie del sustrato, lo que hace que sea imposible medir las propiedades ópticas en forma de películas delgadas. Los espectros de absorción UV-Vis de las películas de perovskita depositadas a temperaturas entre 150 y 300 °C se muestran en la **Figura 4.14a**, los espectros muestran un comportamiento similar, además el cálculo de la brecha de energía se realizó para estas películas delgadas. El valor de intervalo de banda se mantuvo en el rango de 2.01 eV y 2.17 eV como se muestra en la **Figura 4.14b**. Significa que el rango de variación de temperatura de 150 a 300 °C no

afecta significativamente las propiedades ópticas de las películas delgadas. Los resultados obtenidos por DRX y Raman son consistentes para películas depositadas en el rango de temperatura de 150 a 300 °C. Entonces, la temperatura del sustrato no afecta considerablemente la composición y las propiedades ópticas de las películas, pero contribuye a una mejora en su morfología como mostraron las imágenes de SEM.

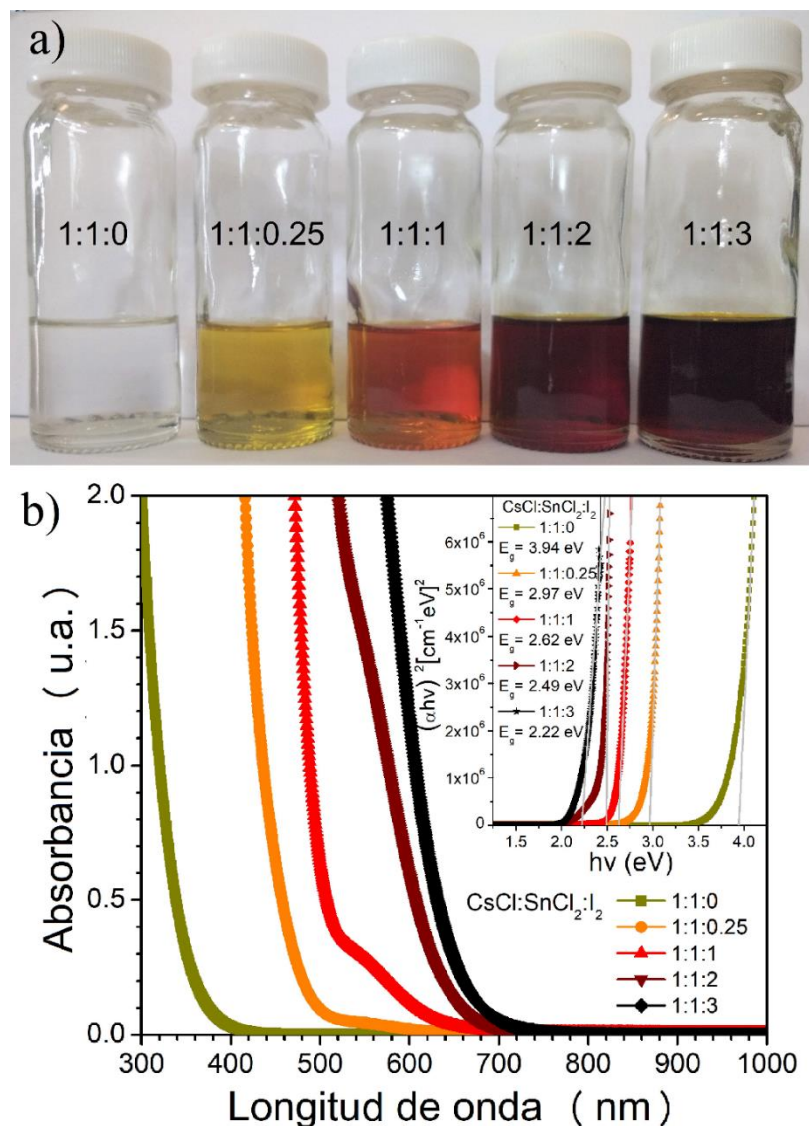


**Figura 4.14.** (a) Espectros de absorción óptica para películas delgadas de Cs-Sn-Cl-I formadas a diferentes temperaturas y (b) evaluación de su intervalo de banda óptica o brecha de energía. Reproducido de [94] con permiso de Elsevier, 2020.

Las películas delgadas no parecen estar actuando como una mezcla de fases, como lo demuestran los resultados de DRX, donde solo se presentan los picos correspondientes a la fase  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ , aunque los resultados del espectro Raman indican la presencia de la fase  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . Si observamos la ampliación del pico correspondiente al plano (220) en la **Figura 4.9b**. Este pico presenta un desplazamiento hacia ángulos más bajos, esto puede explicarse debido a una expansión en el parámetro de red, cuando los átomos de cloro son reemplazados por átomos de yodo aumentando los parámetros de red en la celda unitaria y formando una solución sólida  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  [115]. Para comprender este fenómeno más a fondo, se decidió analizar el efecto de la variación de  $\text{I}_2$  en las películas delgadas.

#### 4.2.3 Cambio de la relación $\text{I}_2$ en solución DMF

En esta fase del trabajo, para estudiar la influencia de la variación del contenido de  $\text{I}_2$  en la solución precursora, se depositaron películas delgadas con una relación precursora 1:1:X, (donde 1:1:X es  $\text{CsCl}:\text{SnCl}_2:\text{I}_2$ , variando “X” entre 0 y 3).



**Figura 4.15.** (a) Fotografía de la solución variando la concentración de yodo, de izquierda a derecha X es 0, 0.25, 1, 2, 3 en 1: 1: X, (b) Absorbancia óptica y evaluación del intervalo de banda óptica de la solución precursora. Reproducido de [94] con permiso de Elsevier, 2020.

La **Figura 4.15a** muestra la solución precursora con diferente concentración de  $I_2$ , además se muestra el espectro de absorción para cada solución (**Figura 4.15b**) y se calculó el intervalo de banda o brecha de energía respectivo. Como se muestra en las imágenes ópticas (**Figura 4.15a**), el color de la solución tiende a oscurecerse con el aumento de  $I_2$  en la solución, cambiando progresivamente de blanco a marrón oscuro. Estudios previos muestran que aumentar la cantidad de yoduro en la solución aumenta la solubilidad de los precursores en solventes orgánicos [93, 116].

Esto podría evidenciarse cuando se realiza la agitación magnética de la solución precursora, donde la solución sin contenido de yoduro requería el doble de tiempo de agitación para disolver los polvos precursores en la solución. Como se esperaba, la medición de absorción UV-Vis muestra que a medida que aumenta la cantidad de yoduro en la solución precursora, tiende a aumentar la absorción en el rango de luz visible y disminuye el valor de su intervalo de energía.

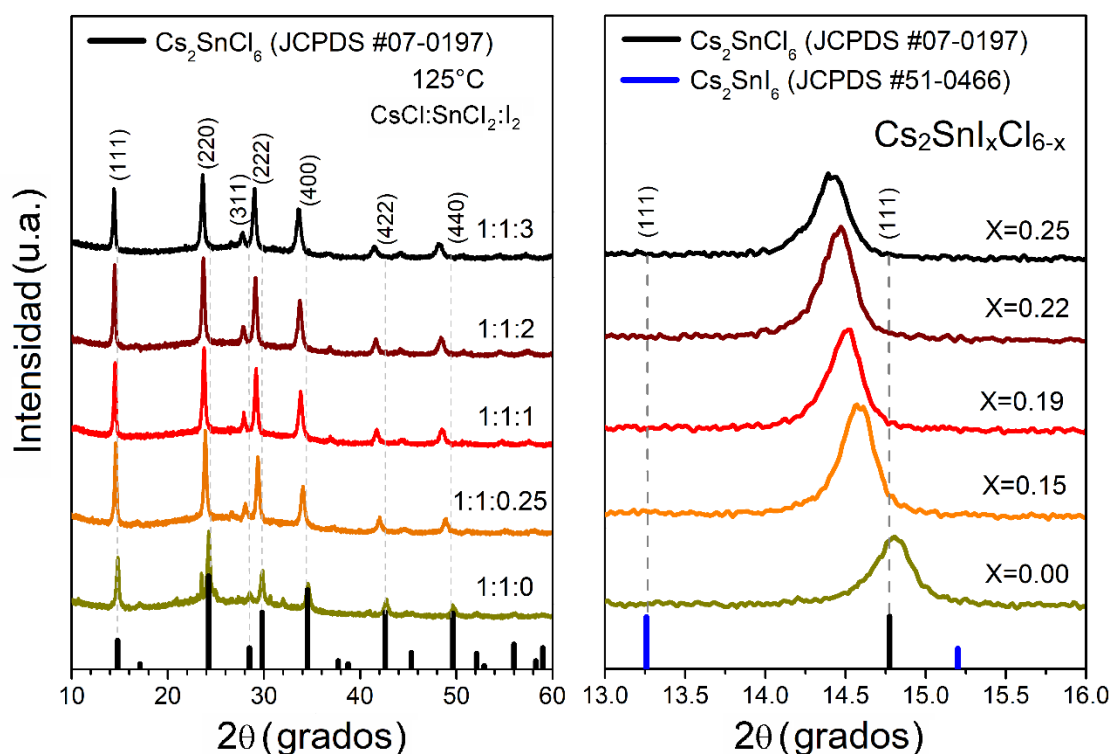
Posteriormente, las películas se depositaron para cada solución. Todos los parámetros en el proceso de spray se mantuvieron constantes, incluida la temperatura del sustrato a 125 °C (Conforme a los resultados obtenidos en la sección anterior se decidió utilizar una temperatura de sustrato entre 100 a 150 °C).

Los resultados de difracción de rayos X de películas delgadas CsCl:SnCl<sub>2</sub>:I<sub>2</sub> con una relación de 1: 1: X (donde X = 0, 0.25, 1, 2, 3), depositados en sustratos de vidrio se muestran en la **Figura 4.16a**. La **Figura 4.16b** muestra el pico de difracción correspondiente al plano (111), se decide utilizar el pico correspondiente a dicho plano para poder representar ambas fases de perovskita. En todos los casos, los picos de difracción principales están en los valores de 2θ° a 14.5, 23.6, 29.2 y 33.5 °. Estos picos muestran un desplazamiento hacia ángulos más bajos con respecto a la fase cúbica Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> (JCPDS # 07-0197) y ángulos más altos con respecto a la fase Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> (JCPDS # 51-0466). Esto puede explicarse, debido a una expansión en el parámetro de red. Cuando los átomos de yodo reemplazan a los átomos de cloro (el radio atómico de los haluros de cloro y yodo corresponde a 0.97 Å y 1.32 Å, respectivamente), entonces el reemplazo parcial de los átomos de cloro por los átomos de yodo aumenta los parámetros de la red en la celda unitaria, lo que conduce a un cambio hacia ángulos de difracción más bajos [115]. Esto significa que las películas delgadas no presentan una mezcla de fases, sino que presentan una solución sólida de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>x</sub>Cl<sub>6-x</sub>. El valor de "x" se estimó utilizando la relación empírica establecida por la ley de Vegard [117]. Aplicando la siguiente ecuación:

$$\mathbf{a}_{Cs_2Sn(Cl, I)_6} = (\mathbf{x})\mathbf{a}_{Cs_2SnI_6} + (\mathbf{1-x})\mathbf{a}_{Cs_2SnCl_6} \quad (5.1)$$

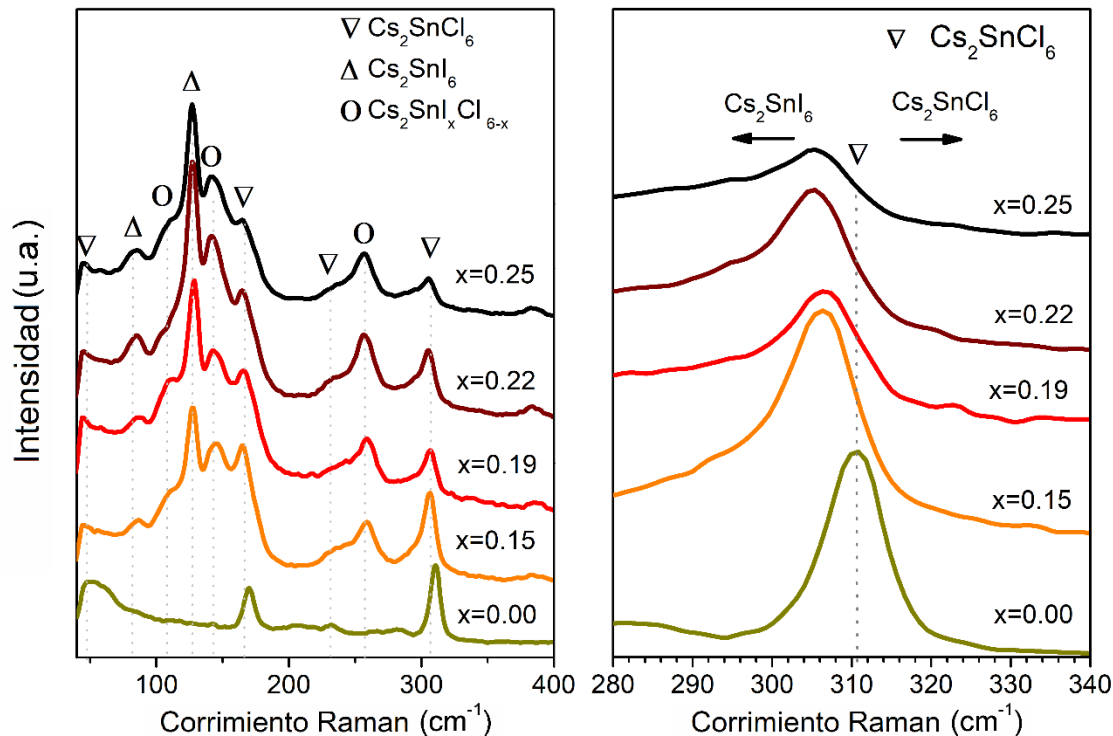
Donde "a" es el parámetro de la red. Usando esta relación, el valor de "x" se determinó como 0, 0.15, 0.19, 0.22 y 0.25, para películas delgadas de perovskita CsCl:SnCl<sub>2</sub>:I<sub>2</sub> con un radio de 1:1:X (donde X = 0, 0.25, 1, 2 y 3, respectivamente), como se muestra en la

**Figura 4.16b.** Cuando aumentamos la concentración de  $I_2$  por encima de la relación 1:1:3, el valor de  $x$  deja de aumentar y tiende a disminuir, esto se debe a que hay un límite de ocupación de átomos de cloro por los átomos de yodo en la fase  $Cs_2SnI_xCl_{6-x}$ . Aunque hay una mayor cantidad de yoduro en la solución, solo una parte del yoduro forma parte de la fase perovskita.



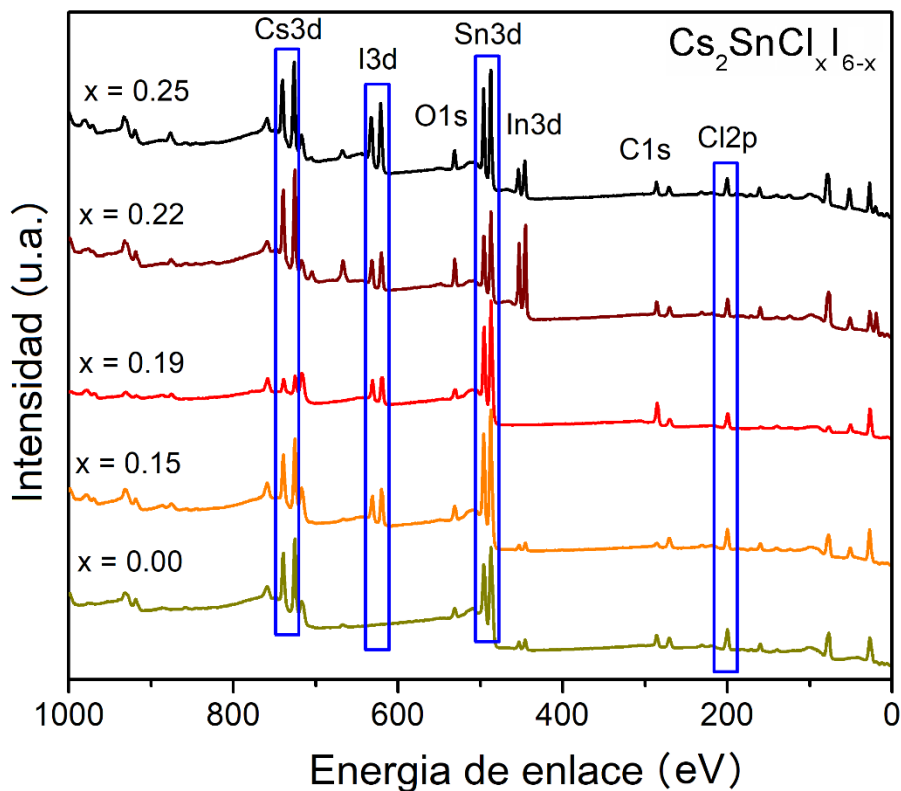
**Figura 4.16.** Patrón de DRX, (b) "x" calculada en el sistema  $Cs_2SnI_xCl_{6-x}$  para películas delgadas variando la concentración de  $I_2$ . Reproducido de [94] con permiso de Elsevier, 2020.

Los espectros Raman de las películas delgadas formadas a diferentes concentraciones de  $I_2$  se muestran en la **Figura 4.17**. El mismo comportamiento que presentan los modos de frecuencia en la variación de temperatura se presenta con la variación de yoduro en la solución precursora. El modo de frecuencia de mayor intensidad correspondiente a la fase  $Cs_2SnI_6$ ;  $V(A_{1g})$  a  $128\text{ cm}^{-1}$  tiende a incrementar a medida que aumenta la concentración de yoduro. Al contrario de los modos de frecuencia  $V(A_{1g}) = 309\text{ cm}^{-1}$  y  $\delta(F_{2g}) = 168\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la fase  $Cs_2SnCl_6$ , disminuyen con la incorporación de yoduro. La presencia de bandas entre los picos que corresponden a fases de perovskita basadas en cloro y yodo, confirman la presencia de la fase  $Cs_2SnI_xCl_{6-x}$ .



**Figura 4.17.** Espectros Raman en el sistema  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  para películas delgadas variando la concentración de  $\text{I}_2$ . Reproducido de [94] con permiso de Elsevier, 2020.

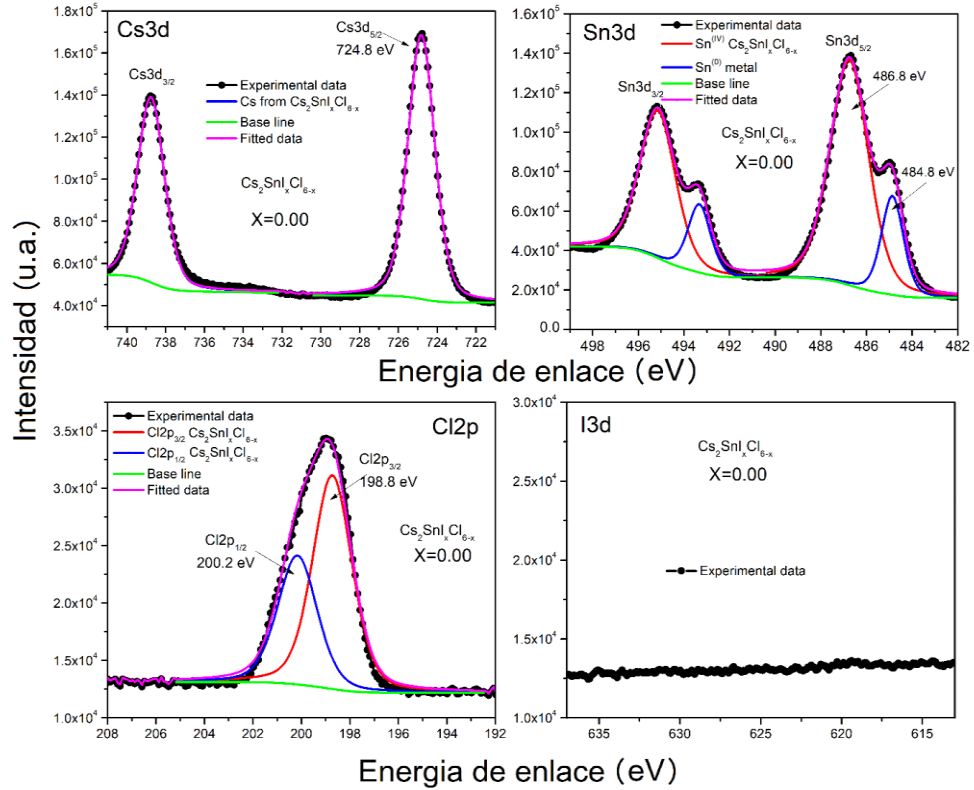
La composición química de la superficie de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  se investigó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los perfiles de profundidad de la composición de las muestras también se analizaron decapando la superficie de la muestra por medio de iones de  $\text{Ar}^+$ . La presencia de cesio, estaño, cloro y yodo es claramente perceptible en el estudio de espectros XPS (**Figura 4.18**). La presencia del elemento In se debe al sustrato ITO utilizado, y también indica que no se obtiene una cobertura total del sustrato cuando se utiliza una mayor cantidad de yodo en la solución.



**Figura 4.18.** Espectro de fotoelectrones de rayos X (XPS) de las películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  variando la concentración de  $\text{I}_2$ .

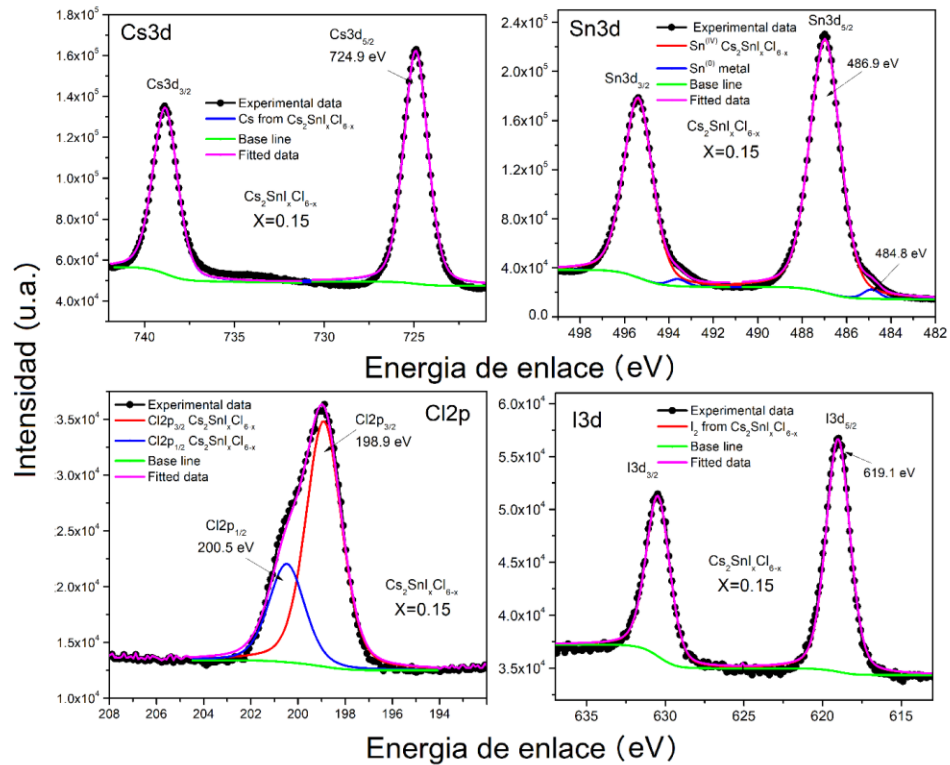
En los espectros XPS de alta resolución del estaño (**Figuras 4.19-4.23**) para películas formadas con diferentes concentraciones de  $\text{I}_2$ , la región  $3d_{5/2}$  está compuesta de dos picos distintos con valores de energía de unión de 484.6 eV y 486.6 eV correspondientes al estaño elemental Sn y el estado más alto de oxidación del estaño  $\text{Sn}^{4+}$ , respectivamente (por ejemplo cuando  $X = 0.19$  en la **Figura 4.21**). La formación de estaño  $\text{Sn}^{4+}$  en nuestras películas delgadas contribuye a la estabilidad en condiciones ambientales, esto se debe a la fácil oxidación de  $\text{Sn}^{2+}$  en  $\text{Sn}^{4+}$  [79].

Las mediciones de XPS se pueden comparar con los resultados de DRX, indican la formación de la fase  $\text{Cs}_2\text{SnX}_6$ , como lo muestran los resultados del estado de oxidación del estaño, debido a la formación de las películas en condiciones ambientales. Por otro lado, la presencia de estaño elemental se debe a la desintegración preferencial del resto de los elementos que componen la fase de perovskita durante el etching con  $\text{Ar}^+$ .

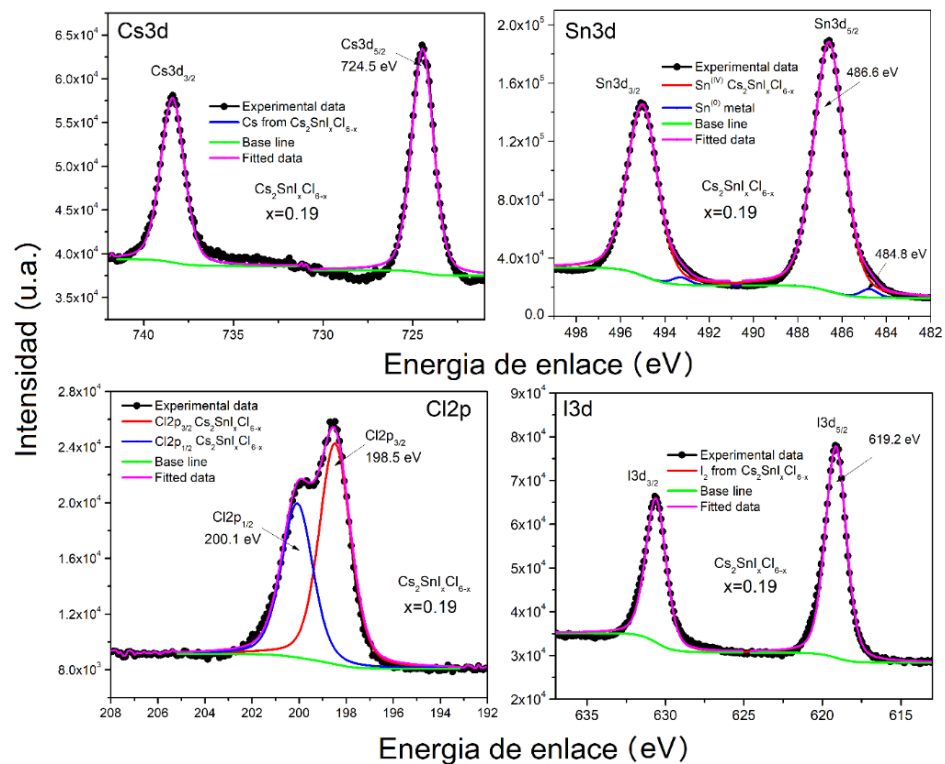


**Figura 4.19.** Espectro XPS de alta resolución de Cs, Sn, Cl y I para películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  cuando la concentración de yodo equivale a  $x = 0$ . Las películas se formaron a  $125^\circ\text{C}$  de temperatura del sustrato. Reproducido de [94] de con permiso de Elsevier, 2020.

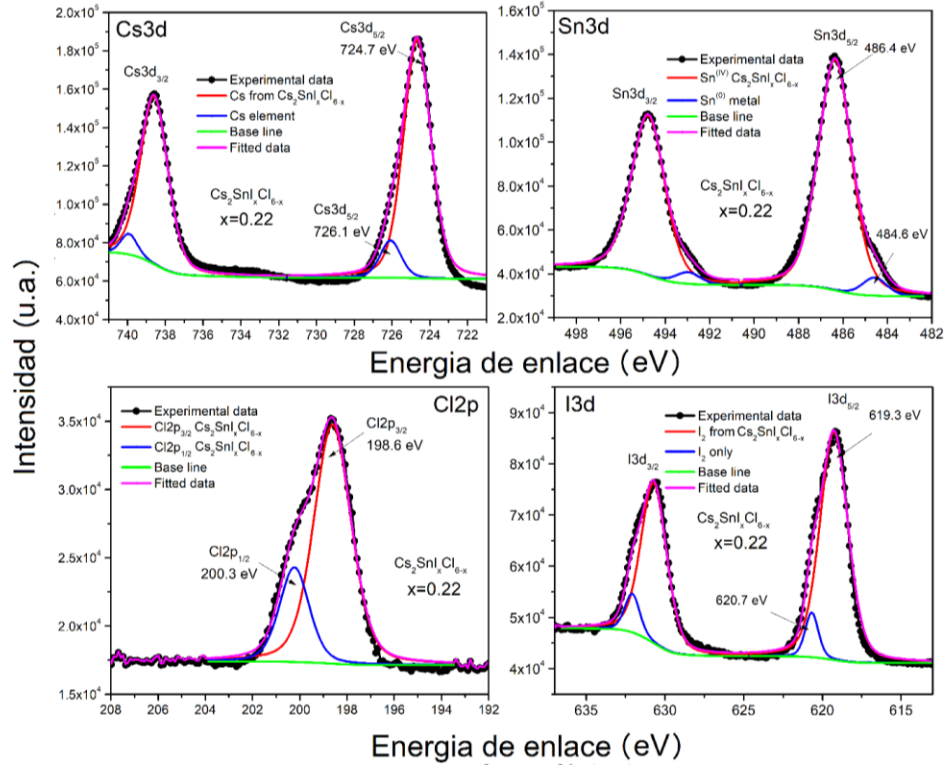
Los espectros XPS de alta resolución para las muestras de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  formado diferentes concentraciones de yoduro, se presentan en las **Figuras 4.19-4.23**, mientras aumentamos la concentración de  $\text{I}_2$  por encima de la relación de precursores 1:1:1 (donde  $X$  es 0.19 en  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ ). El pico de yoduro en la región  $\text{I } 3d_{5/2}$  presenta dos picos con un valor de energía de enlace a 619.7 eV y 620.9 eV. Correspondiente al  $\text{I}_6$  de la estructura de perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnX}_6$  y el  $\text{I}_2$  proveniente del polvo de yoduro que no se incorporan en la fase de perovskita, debido a un límite de ocupación de los espacios correspondientes a los átomos de cloro en la estructura. Los espectros XPS de alta resolución para el cloro y el cesio también son detallados las **Figuras 4.19-4.23**.



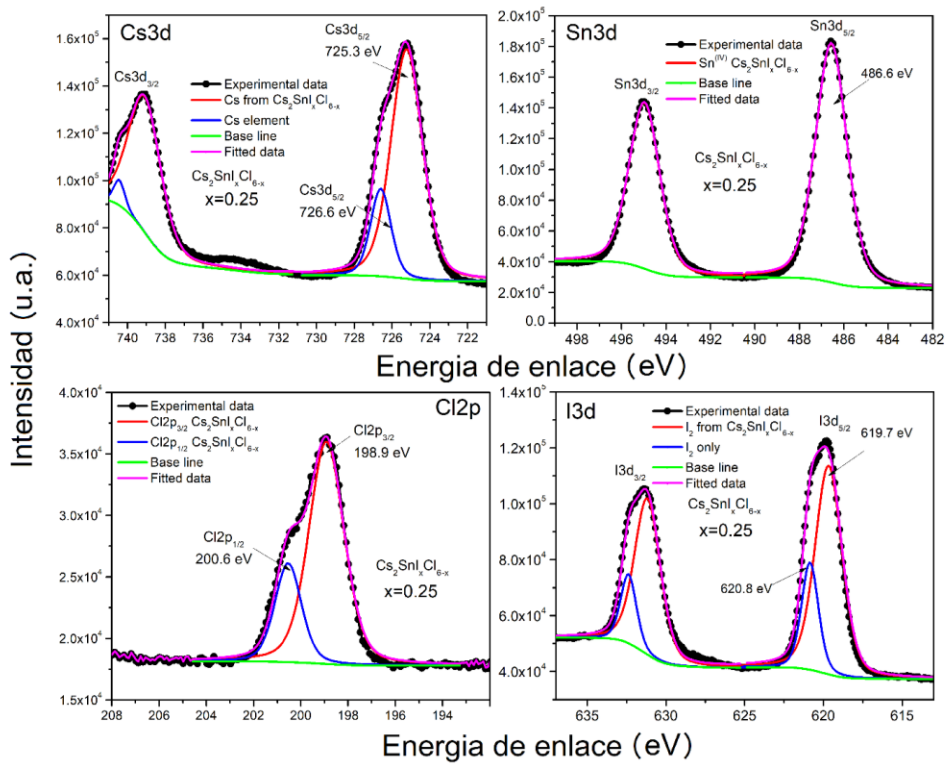
**Figura 4.20.** Espectro XPS de alta resolución cuando la concentración de yodo equivale a  $x = 0.15$ . Reproducido de [94] con permiso de Elsevier, 2020.



**Figura 4.21.** Espectro XPS de alta resolución cuando la concentración de yodo equivale a  $x = 0.19$ . Reproducido de [94] con permiso de Elsevier, 2020.



**Figura 4.22.** Espectro XPS de alta resolución cuando la concentración de yodo equivale a  $x = 0.22$ . Reproducido de [94] con permiso de Elsevier, 2020.



**Figura 4.23.** Espectro XPS de alta resolución cuando la concentración de yodo equivale a  $x = 0.25$ . Reproducido de [94] con permiso de Elsevier, 2020.

Las **Tabla 4.1** y **Tabla 4.2** muestra un análisis del espectro de alta resolución XPS de las películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  variando la concentración de yoduro, se identificaron los compuestos y los diferentes estados de oxidación de los elementos Cs, Sn, Cl e I, de acuerdo con los diferentes picos presentes y sus valores de energía de enlace conforme a resultados mostrados en investigaciones anteriores.

**Tabla 4.1.** Análisis de espectros de alta resolución XPS de las películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  variando la concentración de yoduro y su comparación en la literatura.

CsCl:SnCl <sub>2</sub> :I <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> SnI <sub>x</sub> Cl <sub>6-x</sub>	Cs 3d (eV) ( $\Delta E=14.0$ eV)				Sn 3d (eV) ( $\Delta E=8.4$ eV) <sub>metal</sub>			
		Cs 3d <sub>3/2</sub>		Cs 3d <sub>5/2</sub>		Sn 3d <sub>3/2</sub>		Sn 3d <sub>5/2</sub>	
		Cs <sup>1+</sup>	Cs	Cs <sup>1+</sup>	Cs	Sn <sup>4+</sup>	Sn	Sn <sup>4+</sup>	Sn
1:1:0	X=0.00	738.8	-	724.8 <sup>[78]</sup>	-	495.2	493.4	486.8 <sup>[79]</sup>	484.8 <sup>[115]</sup>
1:1:0.25	X=0.15	738.9	-	724.9 <sup>[78]</sup>	-	495.4	493.6	486.9 <sup>[101]</sup>	484.8 <sup>[135]</sup>
1:1:1	X=0.19	738.4	-	724.5 <sup>[78]</sup>	-	495.0	493.3	486.6 <sup>[101]</sup>	484.8 <sup>[135]</sup>
1:1:2	X=0.22	738.6	740.0	724.7 <sup>[78]</sup>	726.1 <sup>[118]</sup>	494.8	493.0	486.4 <sup>[101]</sup>	484.6 <sup>[135]</sup>
1:1:3	X=0.25	739.2	740.5	725.3 <sup>[78]</sup>	726.6 <sup>[138]</sup>	495.0	-	486.6 <sup>[101]</sup>	-

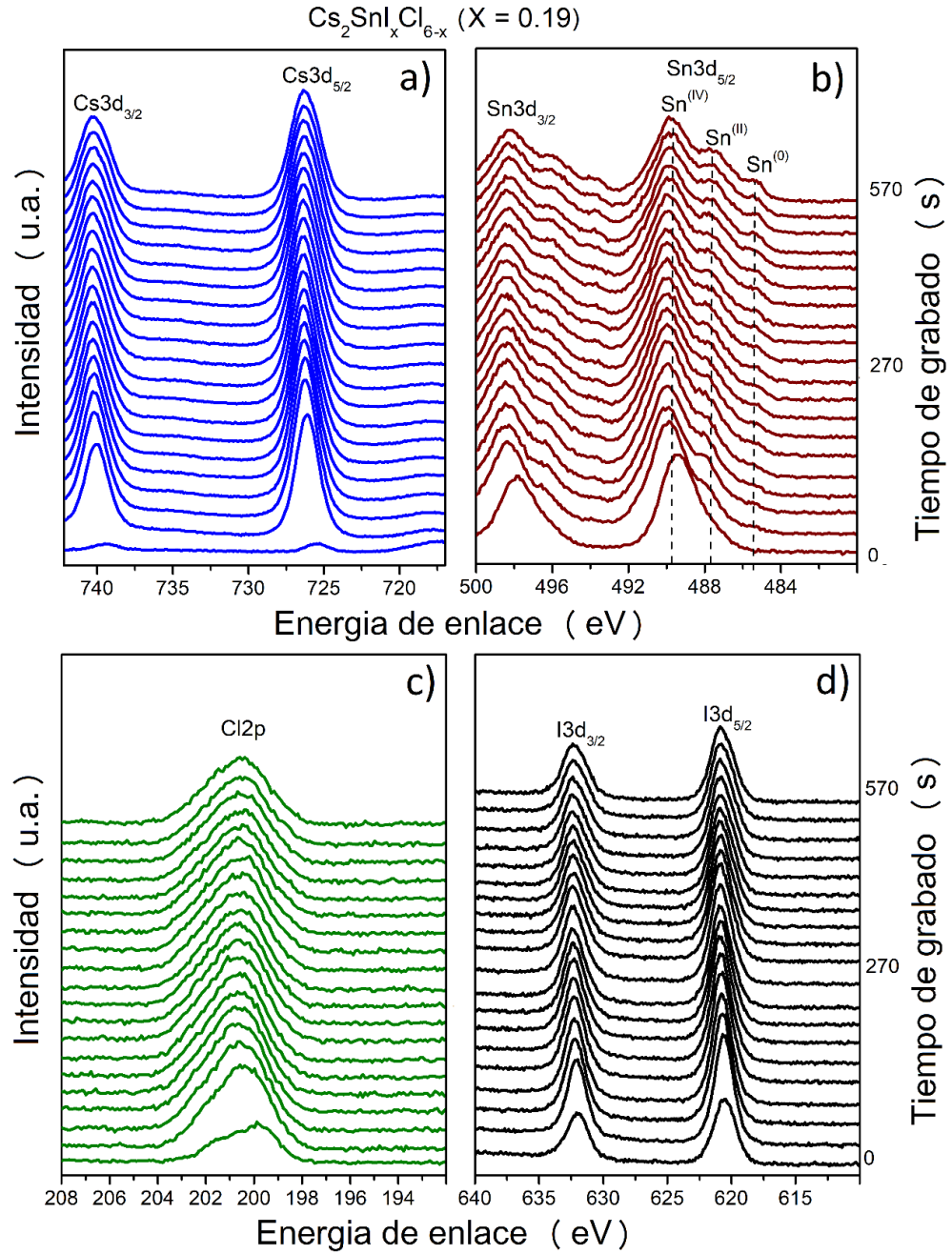
CsCl:SnCl <sub>2</sub> :I <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> SnI <sub>x</sub> Cl <sub>6-x</sub>	Cl 2p (eV)		I 3d (eV) ( $\Delta E=11.5$ eV)			
		Cl 2p <sub>1/2</sub>	Cl 2p <sub>3/2</sub>	I 3d <sub>3/2</sub>		I 3d <sub>5/2</sub>	
		Cl <sup>1+</sup>	Cl <sup>1+</sup>	I <sup>1+</sup>	I <sup>1+*</sup>	I <sup>1+</sup>	I <sup>1+*</sup>
1:1:0	X=0.00	200.2	198.8 <sup>[119]</sup>	-	-	-	-
1:1:0.25	X=0.15	200.5	198.9 <sup>[139]</sup>	630.9	-	619.4 <sup>[116]</sup>	-
1:1:1	X=0.19	200.1	198.5 <sup>[139]</sup>	630.7	-	619.2 <sup>[136]</sup>	-
1:1:2	X=0.22	200.3	198.6 <sup>[139]</sup>	630.8	632.1	619.3 <sup>[136]</sup>	620.7 <sup>[120]</sup>
1:1:3	X=0.25	200.6	198.9 <sup>[139]</sup>	631.2	632.4	619.7 <sup>[136]</sup>	620.8 <sup>[140]</sup>

**Tabla 4.2.** Identificación de compuestos a partir del análisis XPS de las películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  variando la concentración de yoduro.

	Pico	eV	Referencia
Cs 3d <sub>5/2</sub>	Cs <sup>1+</sup> de $\text{Cs}_2\text{Sn}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_6$	724.2	[78]
	Cs del etching con Ar <sup>+</sup>	726.0	[118]
Sn 3d <sub>5/2</sub>	Sn <sup>4+</sup> de $\text{Cs}_2\text{Sn}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_6$	486.6	[79]
	Sn del etching con Ar <sup>+</sup>	485.2	[115]
Cl 2p <sub>3/2</sub>	Cl <sup>1+</sup> from $\text{Cs}_2\text{Sn}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_6$	198.7	[119]
I 3d <sub>5/2</sub>	I <sup>1+</sup> de $\text{Cs}_2\text{Sn}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_6$	619.1	[116]
	I <sup>1+*</sup> de polvos I <sub>2</sub>	620.8	[120]

Los porcentajes atómicos resultantes del análisis XPS se muestran en **Tabla 4.3**, y se compara la relación Cl/I obtenida por los resultados DRX y XPS para la fase  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ . La tendencia en el aumento de la relación Cl/I obtenida por ambos análisis es relativa. Todas las películas presentan un exceso de Sn en relación con una estequiometría ideal de  $\text{Cs}_2\text{SnX}_6$  (donde X representa la suma de los haluros Cl e I), esto podría ser que el contenido de  $\text{SnCl}_2$  que se adhiere a la solución precursora no es homogéneo y es difícil de controlar, pero la presencia de este precursor no se percibe en los resultados anteriores de DRX. Estudios previos revelan que la cantidad de Sn e I en la superficie de la película aumenta durante la exposición ambiental en relación con la cantidad de Cs [78], Otra opción de exceso de Sn puede ocurrir debido al Sn del sustrato de ITO utilizado en los análisis XPS. Esto se observa en la **Tabla 4.3** para las películas donde  $X = 0.19$ , el porcentaje atómico de Cs es muy bajo en comparación con el Sn. Como se ve en la **Figura 4.21** y **4.18**, cuando  $X = 0.19$ , donde la presencia del elemento Indio no se registra, debido a un mejor recubrimiento de la superficie del sustrato.

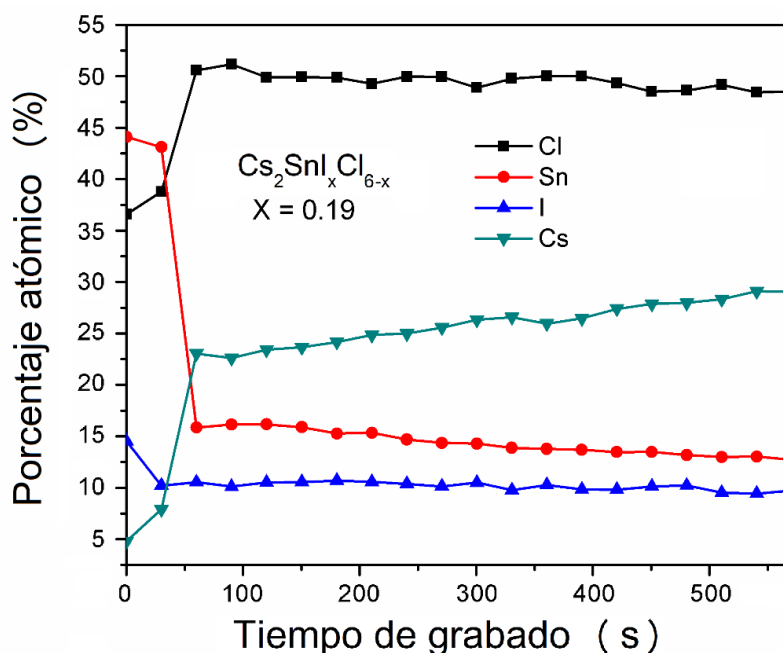
El perfil de profundidad o decapado para la película delgada  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  cuando  $X = 0.19$  se muestra en la **Figura 4.24(a-d)**, se debe tener en cuenta que después del segundo decapado el porcentaje atómico de Sn y Cs se estabiliza como se muestra en la **Figura 4.25**. En el perfil de profundidad XPS del estaño Sn 3d en la **Figura 4.24b**, se puede observar la presencia de 3 picos diferentes con valores de energía de enlace de 485.5 eV, 487.8eV y 489.8, correspondientes al estaño elemental Sn, estaño  $\text{Sn}^{2+}$  y estaño  $\text{Sn}^{4+}$ , respectivamente. El  $\text{Sn}^{4+}$  se debe a la estructura de perovskita, donde el Sn alcanza el estado de oxidación más alto depositado en condiciones ambientales. El  $\text{Sn}^{2+}$  probablemente proviene del sustrato ITO utilizado para depositar las películas. El Sn se debe al spray o desintegración del resto de elementos durante el etching con  $\text{Ar}^+$ , por este motivo se obtiene un exceso de estaño en la película delgada. La **Figura 4.24a** muestra el perfil de profundidad XPS de Cs 3d, cuando el tiempo de etching con  $\text{Ar}^+$  aumenta, también incrementa la intensidad del pico de Cs, lo que muestra que la baja concentración de Cs indicada en la **Tabla 4.3** para la película donde  $X = 0.19$ , es solo superficial. Los perfiles de profundidad para el I 3d y el Cl 2p se muestra en la **Figura 4.24(c-d)**.



**Figura 4.24.** Perfil de profundidad o decapado XPS de la película delgada  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  (cuando  $X = 0.19$ ) para (a) Cs 3d, (b) Sn 3d, (c) Cl 2p y (d) I 3d.

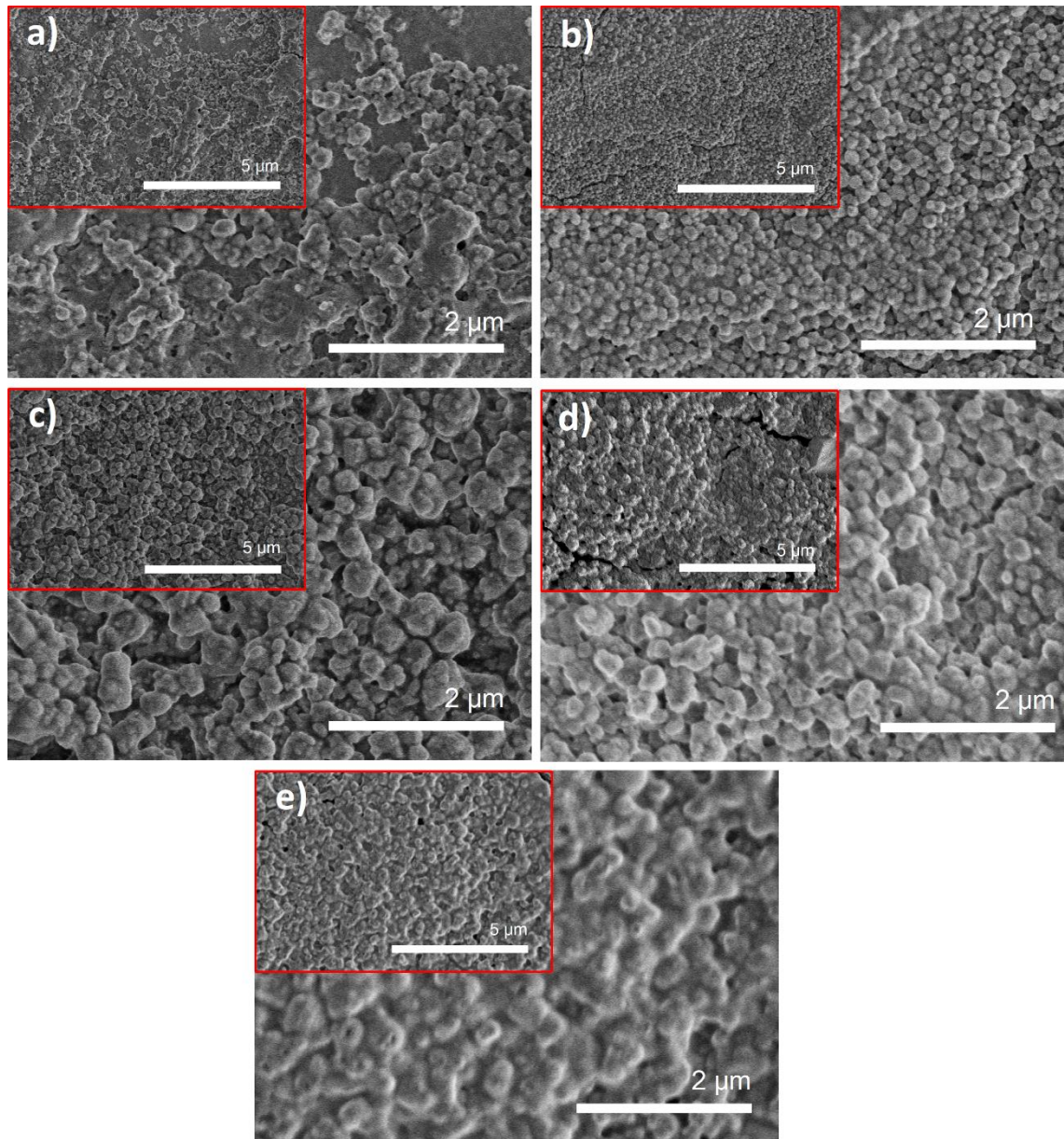
**Tabla 4.3.** Valor de “X” calculado a partir de DRX en el sistema  $Cs_2SnI_xCl_{6-x}$  y el porcentaje atómico de XPS para película delgada variando la concentración de  $I_2$ .

Muestra CsCl:SnCl <sub>2</sub> :I <sub>2</sub>	DRX de $Cs_2SnI_xCl_{6-x}$		Porcentaje atómico de XPS				
	X	Cl/I	Cs	Sn	Cl	I	Cl/I
1:1:0	0	-	18.42	35.17	42.82	0	-
1:1:0.25	0.15	5.67	14.96	36.57	39.28	9.19	4.27
1:1:1	0.19	4.26	4.81	46.21	38.78	10.2	3.8
1:1:2	0.22	3.55	22.64	26.58	38.43	12.35	3.11
1:1:3	0.25	3	19.07	29.22	32.18	19.52	1.65



**Figura 4.25.** Perfil de profundidad para la composición de la película delgada representada en porcentaje atómico cuando  $X = 0.19$  en  $Cs_2SnI_xCl_{6-x}$ .

La morfología de las películas de perovskita preparadas con diferentes concentraciones de yoduro en las soluciones precursoras se observó utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM), como se muestra en la **Figura 4.26**. De las micrografías podemos observar que las superficies de todas las películas delgadas  $Cs_2SnI_xCl_{6-x}$  presentan morfologías similares. Las películas donde  $X = 0.00$  muestran una morfología desordenada, con una superficie no uniforme y con poca homogeneidad. Cuando aumenta el valor de X, las películas tienen una morfología relativamente ordenada con granos grandes, la porosidad de las películas disminuye y se obtiene una cobertura completa del sustrato.

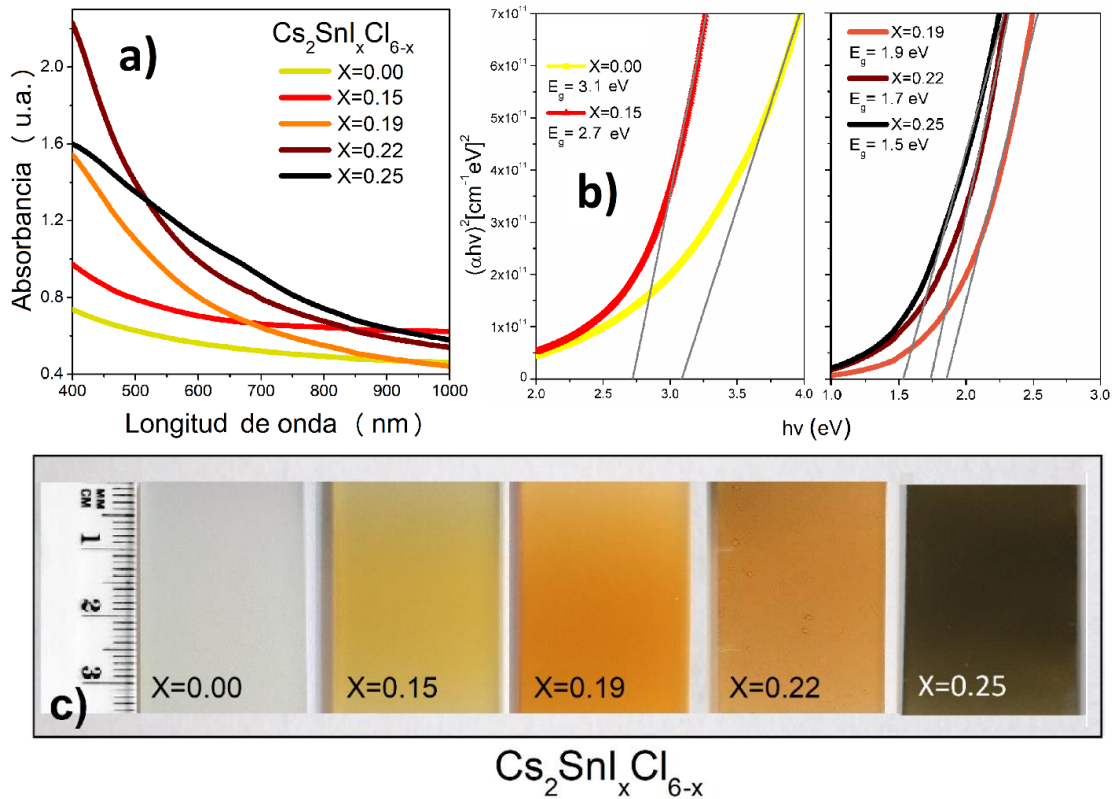


**Figura 4.26.** Micrografías electrónicas de barrido para las películas delgadas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  formadas a diferentes concentraciones de  $\text{I}_2$ . Con una magnificación de 20K, donde  $X = 0.00, 0.15, 0.19, 0.22$  y  $0.25$  de (a) a (e), de izquierda a derecha, respectivamente, y dentro de cada micrografía con una magnificación de 10K.

La forma y los tamaños de grano obtenidos en estas películas son similares y comparables a los obtenidos en trabajos previos, donde muestran baja porosidad y alto grado de densificación con tamaños de grano promedio de  $\sim 0.6 \mu\text{m}$  para la variante de perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  [93]. Además, se observa un tamaño de grano relativo a la concentración de  $\text{I}_2$ , lo que significa que una mayor cantidad de yoduro produce granos más grandes. A una magnificación menor se puede ver en las imágenes SEM una especie

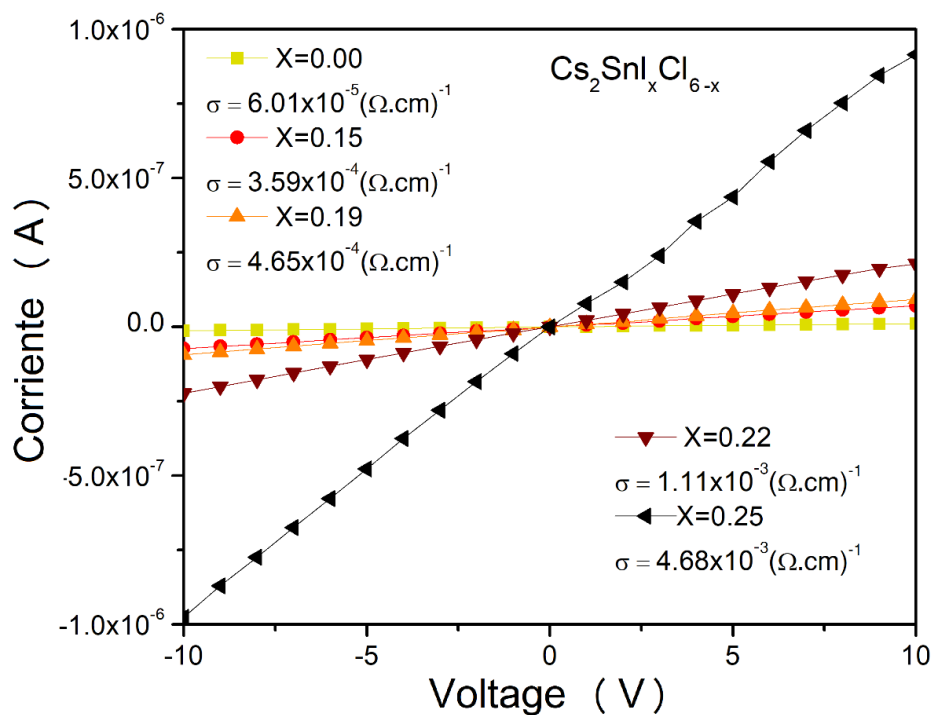
de grieta en la superficie de las películas. Este fenómeno se debe a los procesos de nucleación y crecimiento durante la deposición por spray [114], debido a las bajas concentraciones de precursores que se usaron para la formación de las películas delgadas, la opción más viable para disminuir estas grietas en la superficie es aumentar la concentración de la solución precursora. Cuando  $X = 0.19$  en la fase  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ , este fenómeno de agrietamiento de la superficie disminuye considerablemente y se obtiene una mejor cobertura del sustrato.

Las películas delgadas se vuelven marrones a medida que aumenta la concentración de  $\text{I}_2$  en la solución, como se muestra en la **Figura 4.27c**, aunque no alcanza un tono tan oscuro como en la solución líquida, esto se debe a la baja temperatura de degradación del yodo, como se demostró anteriormente. Son necesarias temperaturas superiores a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  para la formación de las películas de perovskita. La absorción óptica de las películas delgadas se midió usando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR. Los espectros de absorción de las películas delgadas se muestran en la **Figura 4.27a**. Para la absorción, se usó la medición de películas delgadas como referencia en el espectrofotómetro de doble haz, en el rango de longitud de onda de 300-1000 nm. La tendencia de absorción de las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  en la región visible aumenta cuando se usa una mayor concentración de yoduro en la solución precursora, aunque el cambio no es tan significativo. Sin embargo, se refleja en el cálculo de su brecha de energía obtenida extrapolando la sección lineal de  $(\alpha h\nu)^2$  a  $\alpha = 0$  como se muestra en los gráficos dentro de la **Figura 4.27b**. El intervalo de banda se ajustó entre 1.5 eV a 3.1 eV, para películas delgadas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  cuando  $x = 0$  y  $x = 0.25$ , respectivamente. El aumento de la brecha de energía en relación con una menor cantidad de yoduro en las películas, muestra que las películas donde se agrega  $\text{I}_2$  en la solución precursora son más adecuadas para la absorción solar, trabajos anteriores muestran que este efecto se debe a una mejora en el cristalinidad de películas delgadas [116].



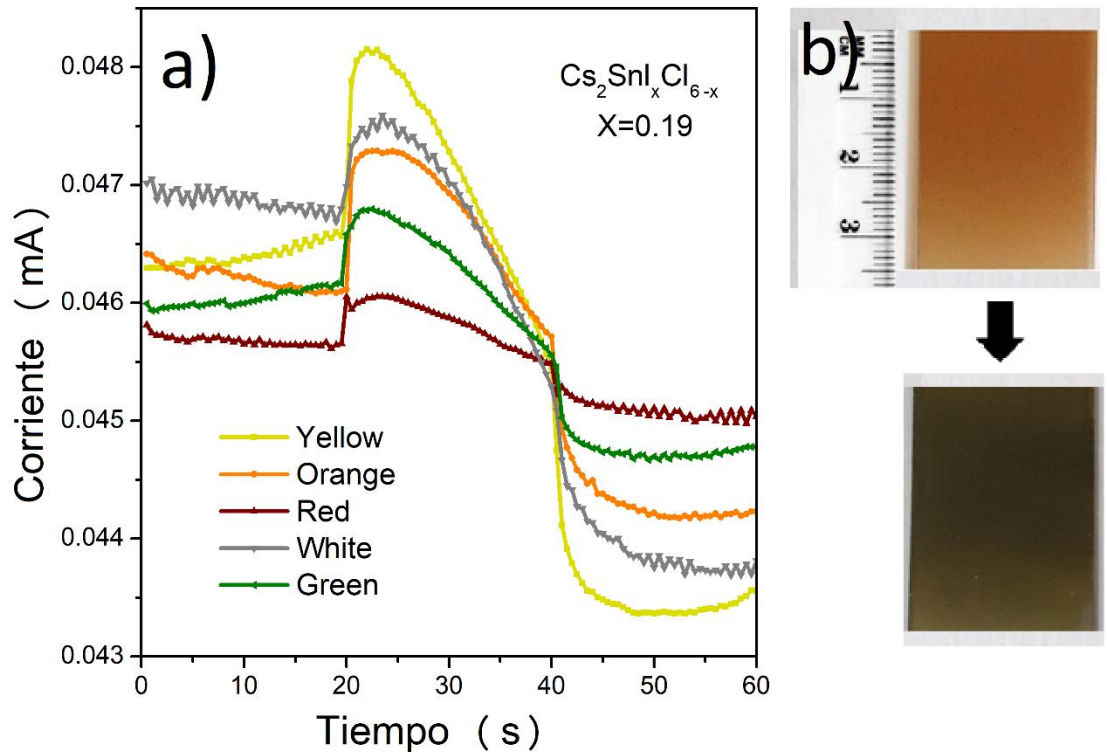
**Figura 4.27.** (a) Absorción óptica y (b) evaluación del intervalo de banda óptica de películas delgadas variando la concentración de yodo. (c) Fotografía de la películas delgadas de izquierda a derecha  $x = 0.00, 0.15, 0.19, 0.22$  y  $0.25$  en  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ . Reproducido de [94] con permiso de Elsevier, 2020.

Las características de voltaje-corriente (Curvas I-V) de las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  (para  $x = 0, 0.15, 0.19, 0.22$  y  $0.25$ ) depositadas en vidrio y usando electrodos de plata se muestran en la **Figura 4.28**. Las muestras exhiben un comportamiento óhmico entre los electrodos de plata y la película delgada, debido a una tendencia lineal. En comparación con las muestras donde  $X = 0$  ( $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ ), la conductividad de las muestras aumenta en 2 órdenes de magnitud con la adición de  $\text{I}_2$  (cuando  $x = 0.25$ ). Este aumento en la conductividad posiblemente puede surgir debido a la mayor naturaleza electropositiva de las muestras donde se agrega  $\text{I}_2$ , es decir, el haluro I en comparación con el Cl es más electropositivo y, por lo tanto, aumenta su conductancia, ya que el yodo tiene más electrones libres disponibles para participar en la conducción que el cloro [116]. Otra posible razón para el aumento de la conductividad es la mejora en la cristalinidad como se muestra en los resultados de DRX.



**Figura 4.28.** Curvas I – V en la oscuridad para películas delgadas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  formadas a diferentes concentraciones de  $\text{I}_2$ , los valores calculados de conductividades se muestran en  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

La foto-respuesta bajo iluminación a diferentes longitudes de onda de la película delgada donde  $x = 0.19$  en  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  se muestra en la **Figura 4.29a**, donde las longitudes de onda con mayor efecto en la foto-respuesta fueron amarillo y naranja. Las películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  debido a su naturaleza resistiva no presentan foto-respuesta. Sin embargo, al incorporar  $\text{I}_2$  y obtener una estructura de perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ , se muestra la foto-respuesta como se presenta en la **Figura 4.29a**, aunque esta foto-respuesta es muy baja y sufre una disminución de la fotocorriente con respecto al tiempo. Se necesitan estudios complementarios para mejorar la foto-respuesta de estas películas delgadas a diferentes longitudes de onda y, por lo tanto, encontrar diferentes aplicaciones optoelectrónicas. Por otro lado, cuando aumentamos la concentración de  $\text{I}_2$  (para valores de  $X$  superiores a 0.19), no se obtiene foto-respuesta, probablemente debido a una fácil oxidación de las películas y los electrones de plata. Debido al exceso de  $\text{I}_2$  que no forma parte de la estructura de perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ , como se muestra en los espectros de alta resolución XPS para I 3d en la **Figura 4.22** y **Figura 4.23**. Visualmente, estas películas cambian de marrón claro a marrón oscuro después de 24 horas (**Figura 4.29b**).



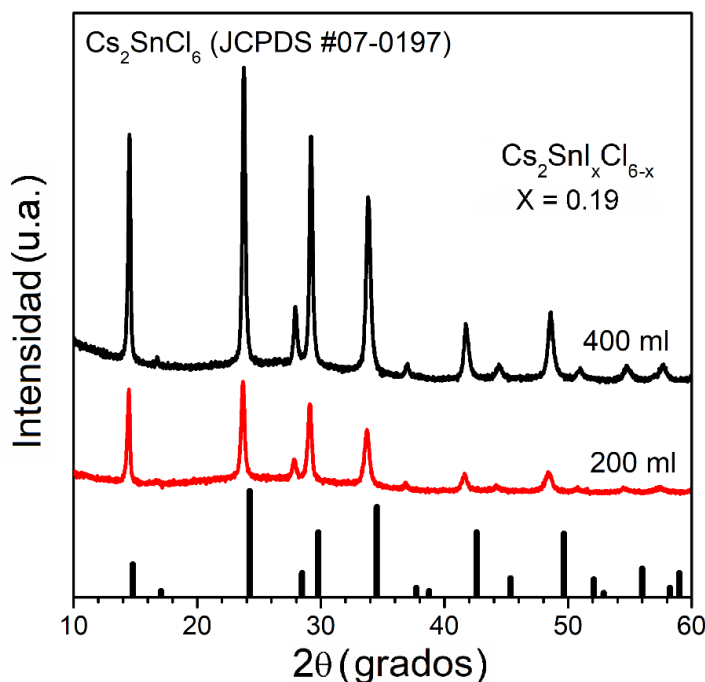
**Figura 4.29.** (a) Foto-respuesta de películas delgadas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  para  $x = 0.19$ , voltaje de polarización aplicado: 5 V y potencia óptica del LED: 50 W, de diferentes longitudes de onda. Primero 20 segundos en la oscuridad, luego 20 a 40 segundos bajo iluminación y luego 20 segundos después de apagar la iluminación. (b) Películas delgadas para  $x = 0.25$  como preparadas (izquierda) y después de 24 horas (derecha). Reproducido de [94] con permiso de Elsevier, 2020.

#### 4.2.4 Variación del espesor de la película delgada $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$

Para conocer el efecto del espesor y la concentración de la solución precursora en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas, se depositaron películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  usando la solución precursora con un volumen de 200 ml y 400 ml a 0.006 mol de concentración en DMF para ambos volúmenes, utilizando la muestra con los mejores resultados, la cual tiene una estequiometría  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{0.19}\text{Cl}_{5.81}$ , para un valor de  $x = 0.19$ .

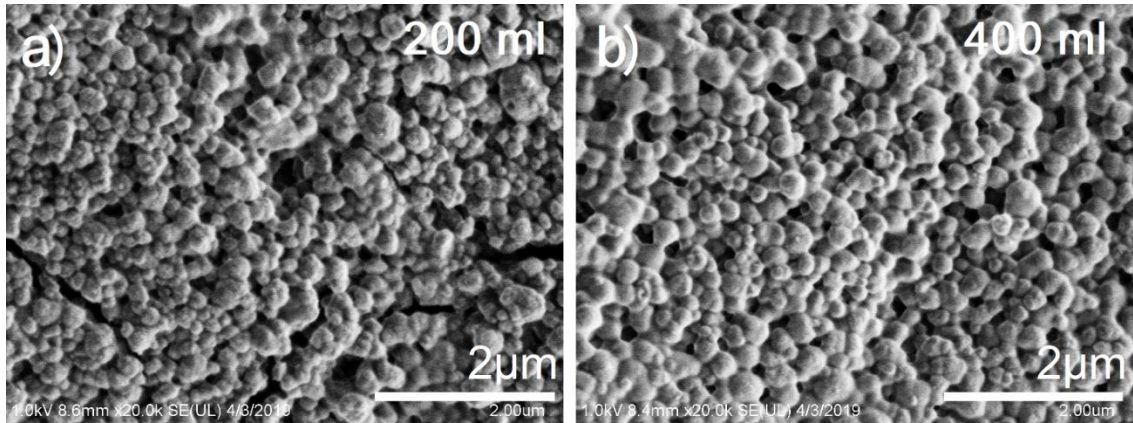
La **Figura 4.30a** muestra el patrón de difracción de rayos X de las muestras para la película  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  cuando  $x = 0.19$ , variando solo la cantidad de disolvente precursor de DMF en 200 ml y 400 ml, podemos observar la fase pura de la doble perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ . No se observan cambios significativos en los difractogramas de rayos X,

más que un aumento en la intensidad de los picos cuando se incrementa la cantidad de disolvente precursor DMF de 200 a 400 ml.



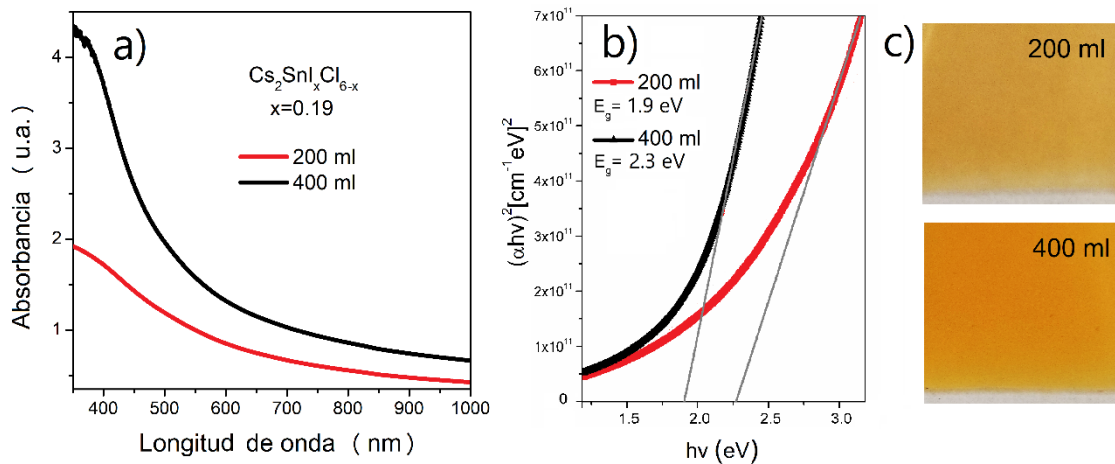
**Figura 4.30.** Patrón de DRX de película de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  para  $x = 0.19$ , usando 200 ml y 400 ml de solución precursor.

La **Figura 4.31** exhibe la morfología de las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  para  $x = 0.19$ , usando 200 ml y 400 ml de solución precursor. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la vista superior de estas películas muestran que las películas formadas con 400 ml de DMF presentan una menor porosidad y mayor uniformidad. Además, se puede observar cómo desaparece el efecto de agrietamiento cuando se incrementa el volumen de la solución precursora, estas grietas se mencionan en micrografías de SEM en la variación de  $I_2$  (**Figura 4.26**)



**Figura 4.31.** Micrográficas electrónicas de barrido para películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  para  $x = 0.19$  usando (a) 200 ml y (b) 400 ml de solución precursora. Las micrográficas fueron capturadas con un aumento de 20.0 k con un voltaje de aceleración de 2 kV.

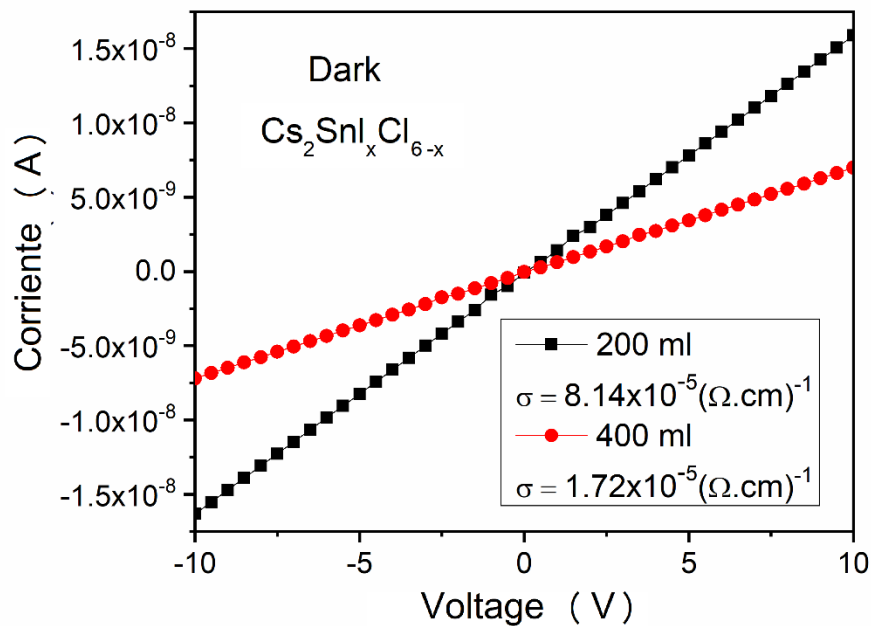
Los espectros de absorción de las películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  para  $x = 0.19$  usando 200 ml y 400 ml de solución precursora se muestran en la **Figura 4.32**. Usando como referencia el espectrofotómetro de doble haz, en el rango de longitud de onda de 350-1000 nm. La tendencia de absorción de las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  para  $x = 0.19$  en la región de la luz visible, aumenta cuando se usa un mayor volumen de solución precursora, debido al mayor grosor de la película de perovskita y a la cristalinidad mejorada como muestra los patrones de DRX en la **Figura 4.30**.



**Figura 4.32.** (a) Espectros de absorción, (b) cálculo de brecha de energía (*bandgap*) y (c) fotografía de las películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  para  $x = 0.19$  usando 200 ml y 400 ml de solución precursora.

Las mediciones de corriente-voltaje de las curvas I-V de las películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  para  $x = 0.19$  usando 200 ml y 400 ml de solución precursora depositadas en

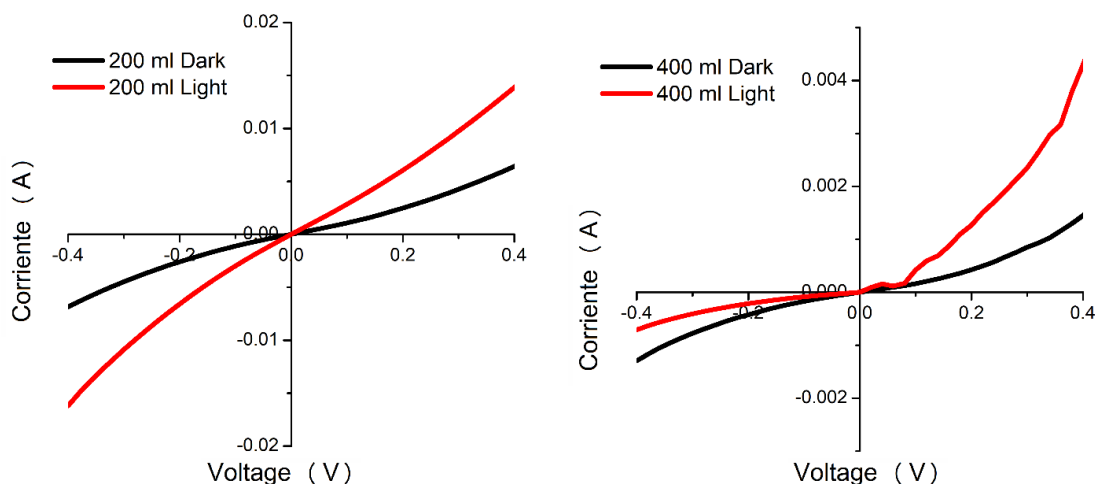
vidrio y usando electrodos de plata se muestran en la **Figura 4.33**. La conductividad de las películas delgadas se calculó a partir del inverso de la resistividad, como se mencionó anteriormente. La diferencia de conductividad entre ambas películas es mínima, y presenta valores muy bajos con respecto a los presentados en las películas cuando existe una variación de yoduro, esto podría deberse que al aumentar el espesor de las películas también incrementa la resistividad de las mismas, debido a una mayor dificultad de movilidad de los portadores de carga [60], por esa razón la conductividad pasa de  $4.64 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  cuando el volumen de la solución precursora es 100 ml (**Figura 4.28**) a un valor de  $8.14 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  cuando el volumen incrementa a 200 ml (**Figura 4.33**), esto para las películas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  cuando  $x = 0.19$ .



**Figura 4.33.** Curvas I – V en la oscuridad para películas delgadas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  cuando  $x = 0.19$  usando 200 ml y 400 ml de solución precursora, los valores calculados de conductividades se muestran en  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

Además, las películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  para  $x = 0.19$  se depositaron sobre FTO formando una estructura Vidrio/FTO/  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  /C/Ag, usando electrodos de plata de 5x5 mm en películas de carbono, con la finalidad de determinar si presentaban un comportamiento de diodo o fotodiodo, los resultados de las curvas I-V para los diodos formados se muestran en la **Figura 4.34**. Cuando el volumen de la solución precursora es de 200 ml, las curvas I-V muestran un comportamiento mayormente de tipo óhmico [121], como se muestra en la **Figura 4.34a**, posiblemente debido a un menor espesor y calidad

de las películas. Sin embargo, como se muestra en la **Figura 4.34b**, para 400 ml de solución precursora, la curva I-V muestra un comportamiento de diodo tipo Schottky, con un aumento en la corriente exponencial, lo que indica una mejor calidad de la película delgada. El aumento del voltaje en las curvas I-V cuando la película se somete a iluminación nos muestra que este tipo de películas delgadas de perovskitas tienen posibles aplicaciones en materiales de fotodiodos.

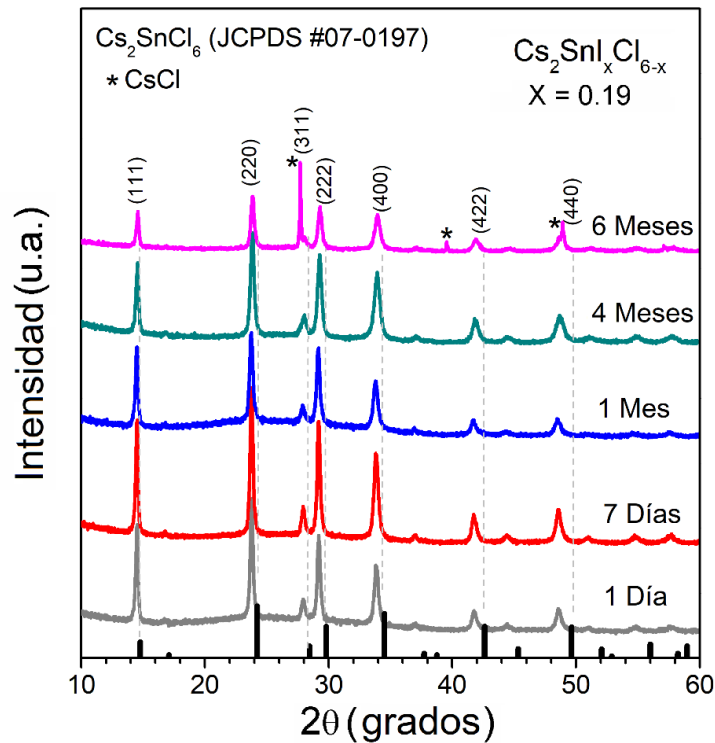


**Figura 4.34.** Curvas I-V para diodos formados con la siguiente configuración; Vidrio/FTO/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>x</sub>Cl<sub>6-x</sub>/C/Ag, para x = 0.19 usando 200 ml y 400 ml de solución precursora.

#### 4.2.5 Estabilidad ambiental

Se espera que la perovskita Cs<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub> sea más estable frente a la oxidación en el aire, debido al estado de oxidación tetravalente formal del estaño Sn<sup>4+</sup> [72]. Se sometieron las mejores películas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>x</sub>Cl<sub>6-x</sub> (x = 0.19) al envejecimiento al aire ambiente y las películas se analizaron en diferentes momentos por DRX. Para verificar la estabilidad de la fase Cs<sub>2</sub>SnI<sub>x</sub>Cl<sub>6-x</sub>, almacenamos las películas delgadas preparadas al aire a temperatura ambiente durante un período de seis meses. El análisis DRX de las muestras realizadas durante los últimos seis meses se muestra en la **Figura 4.35**. Incluso después de cuatro meses de exposición al aire, todos los picos presentes fueron los de la doble perovskita Cs<sub>2</sub>SnI<sub>x</sub>Cl<sub>6-x</sub> como se indica en la figura, lo que revela una buena estabilidad ambiental para las películas. Sin embargo, después de seis meses, la intensidad de todos los picos de perovskita comenzó a disminuir y se originó un nuevo pico debido a la impureza de CsCl.

Informes anteriores mostraron la estabilidad del polvo de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  durante una semana, luego detectaron impurezas de  $\text{CsI}$  después de 1 mes [72]. La buena estabilidad por un periodo tan prolongado de tiempo está motivando más investigaciones para producir películas de doble perovskita sin plomo de fase pura con propiedades óptimas para diversas aplicaciones optoelectrónicas.



**Figura 4.35.** Estudios de estabilidad ambiental para películas delgadas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  ( $x = 0.19$ ) por los patrones DRX. Los patrones se registraron después de cada período de tiempo como se indicó. Reproducido de [94] con permiso de Elsevier, 2020.

### 4.3 PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$

En primer lugar, se analizaron películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  preparadas usando soluciones precursoras que contenían diferentes relaciones molares de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$ . Luego, las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  formadas con las mejores relaciones molares se incorporaron como capa absorbente en la estructura del dispositivo fotovoltaico con la configuración Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ /C/Ag. Además, se evaluó el efecto del postratamiento térmico en el material, así como las propiedades del dispositivo. En las mejores condiciones de formación del dispositivo, se analizó el efecto del espesor de la película absorbente sobre

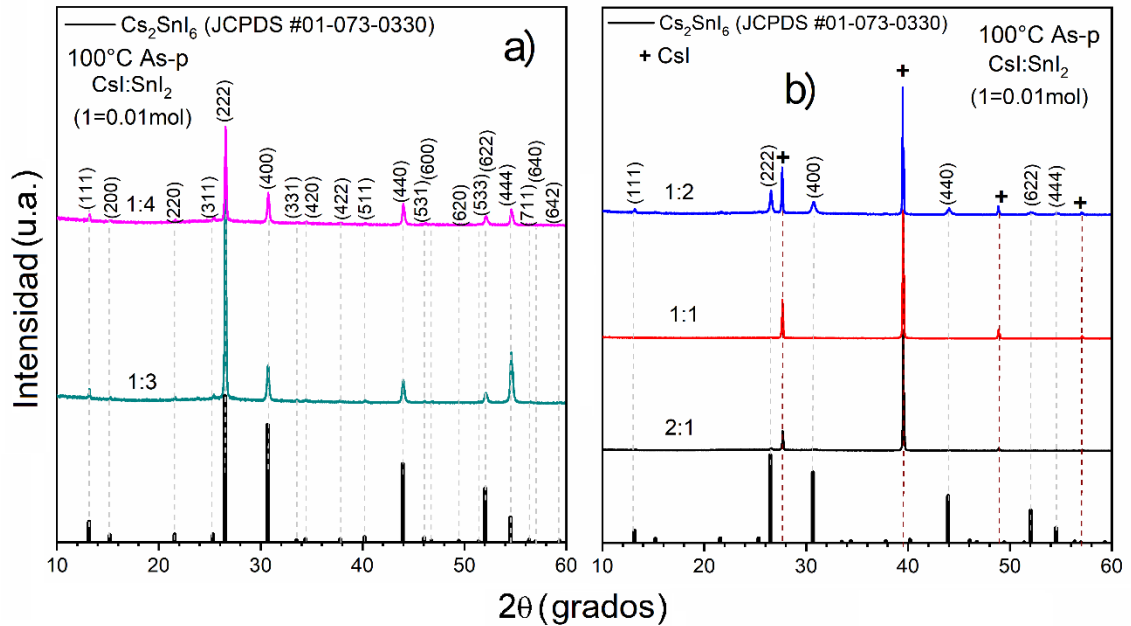
el rendimiento fotovoltaico variando el volumen de la solución precursora en 50, 100 y 200 ml. Los resultados sobre los estudios de los efectos de las relaciones molares precursoras, el postratamiento térmico y el espesor de la película de perovskita sobre las propiedades del material y el rendimiento fotovoltaico se discuten en detalle.

#### 4.3.1 Efecto de la relación molar de los precursores CsI: SnI<sub>2</sub>

En base a la **Tabla 2.1** que se presenta en el **Capítulo 2**, podemos partir para la obtención de las películas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> y conocer la importancia y relevancia de la deposición por un solo paso a través de spray en el presente trabajo de tesis.

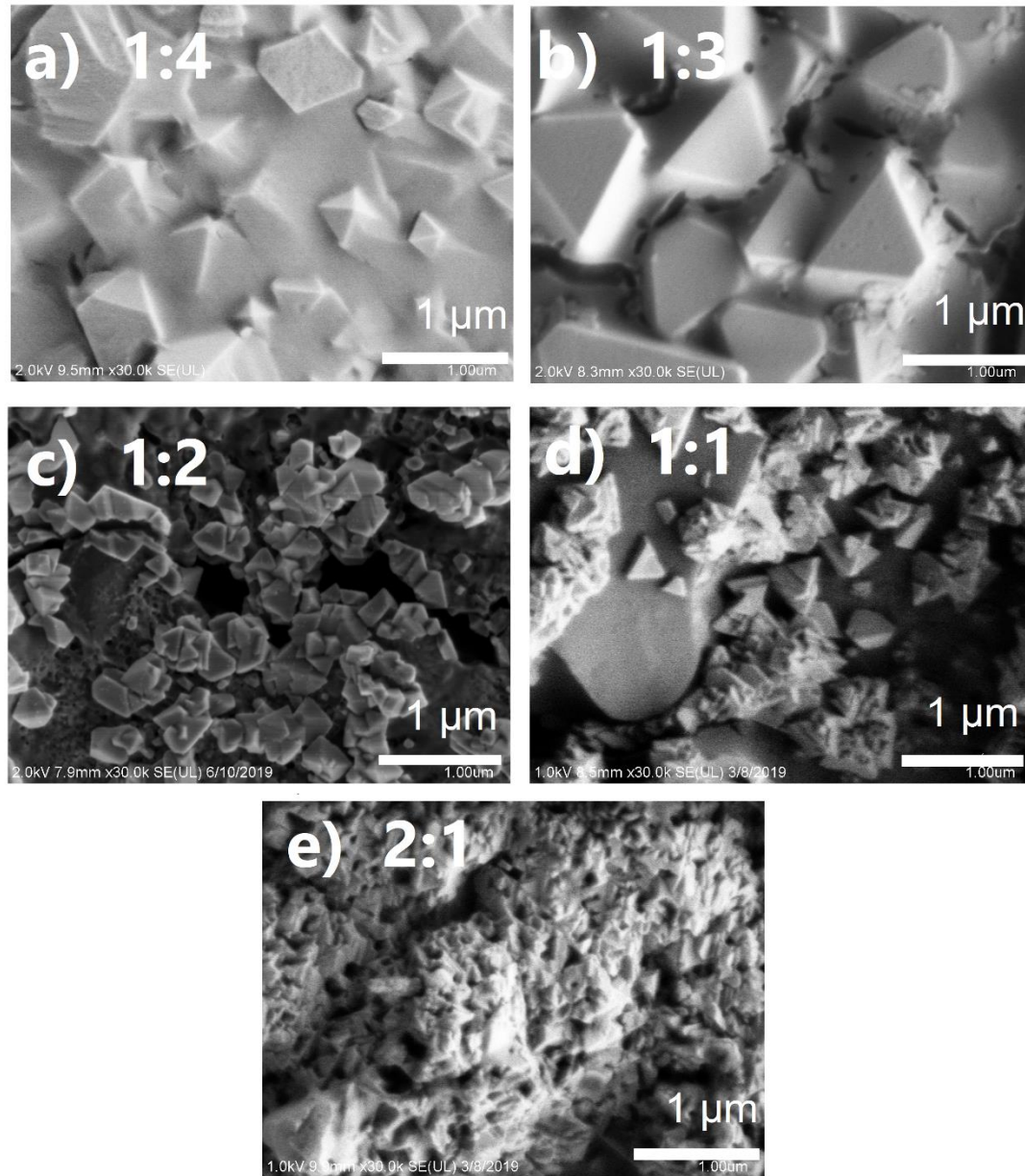
Las características cristalográficas de las películas de perovskita formadas usando soluciones precursoras de las relaciones CsI:SnI<sub>2</sub> a 1:4, 1:3, 1:2, 1:1 y 2:1 se identificaron a partir de los patrones de difracción de rayos X respectivos que se muestran en la **Figura 4.36(a-b)**. De la figura, para la relación estequiométrica de 2:1, los picos dominantes presentes en  $2\theta = 27.6, 39.4, 48.8$  y  $57.0^\circ$  se asignan a los planos (110), (200), (211) y (220) debido a la fase CsI cúbica (JCPDS No. 06-0311) marcada con el signo +. Contrario a los métodos habituales de mezcla estequiométrica de CsI y SnI<sub>4</sub> en DMF para formar el polvo de perovskita [61] o películas [78], como se detalla en la **Tabla 2.1**. En la relación molar igual de 1:1 (reduciendo la concentración molar de CsI), la intensidad de los picos de CsI disminuye en casi un 50% y los nuevos picos se originan cercanos a  $2\theta = 26.5^\circ$  que representan los planos (222) y (400), debido a la presencia de la fase cubica de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> (JCPDS No. 51-0466). A medida que la proporción molar se convierte en 1:2 (exceso de SnI<sub>2</sub>), el pico de la perovskita a  $2\theta = 13.23^\circ$  plano (111) también está presente además de los planos de CsI como se marca en la figura. Además, al aumentar la concentración de SnI<sub>2</sub> (relaciones molares de 1:3 y 1:4), podemos ver que los picos de CsI desaparecen por completo y todos los picos en  $2\theta = 13.23, 15.19, 21.6, 25.3, 26.5, 30.7, 33.5, 34.5, 37.8, 40.2, 43.9, 46.0, 46.8, 49.4, 51.3, 52.04$  y  $54.5^\circ$  se correlacionan con los planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422), (511), (440), (531), (600), (533), (620), (622) y (444), respectivamente, debido a la formación de fase pura de la doble perovskita Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>. Asimismo, las intensidades de los patrones experimentales siguen la del patrón estándar (JCPDS No. 51-0466) de estructura cúbica con grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  y parámetro de red de 11.65 Å. Este resultado coincide con los patrones de DRX de las

películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  formadas a partir de la síntesis de cristales de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  [61] o procesos similares. Los resultados de DRX mostraron que la fase pura de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  se formó por el proceso de spray cuando la solución precursora contiene una relación no estequiométrica de CsI y  $\text{SnI}_2$ , con un exceso de  $\text{SnI}_2$ .



**Figura 4.36.** Patrón de DRX de las películas formadas por diferentes proporciones molares de CsI:SnI<sub>2</sub> (a) 1:4, 1:3, (b) 1:2, 1:1 y 2:1. Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.

A partir de los resultados de DRX se determinó el tamaño cristalino, el cual está en del orden de 45, 51, 63, 58 y 59 nm para las películas de perovskita formadas con soluciones precursoras de las relaciones CsI:SnI<sub>2</sub> a 1:4, 1:3, 1:2, 1:1 y 2:1, respectivamente.



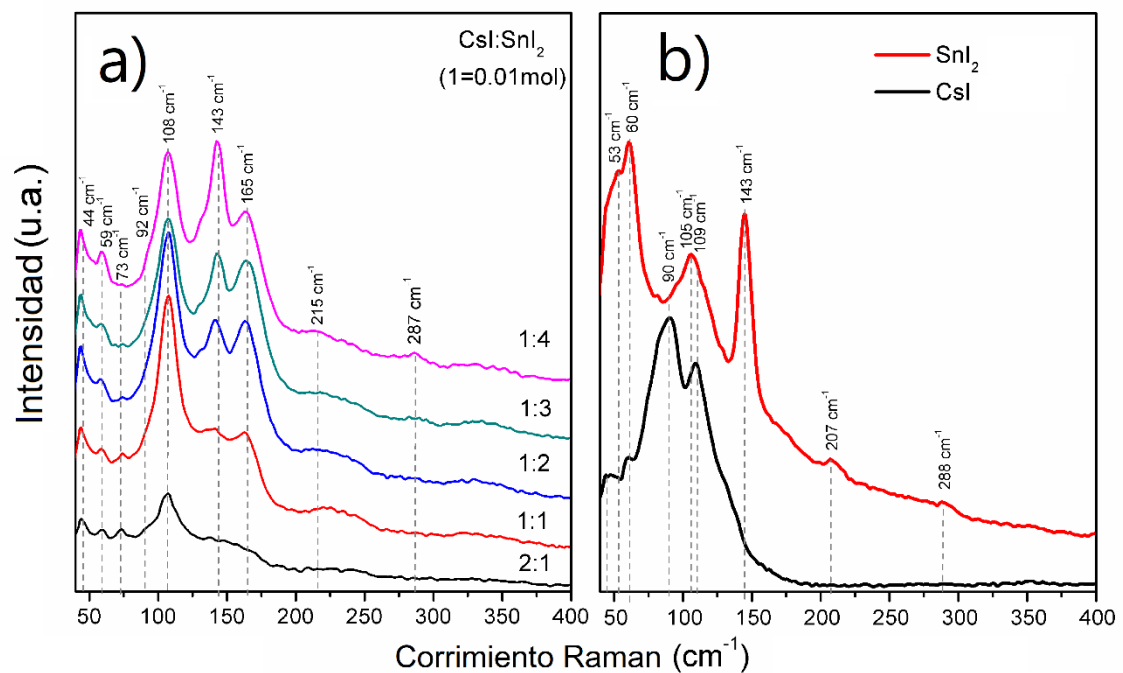
**Figura 4.37.** Morfología por SEM de películas formadas por diferentes proporciones molares de CsI: SnI<sub>2</sub> a 1:4, 1:3, 1:2, 1:1 y 2:1. Las micrografías fueron capturadas con un aumento de 30.0 k y con un voltaje de aceleración de 2 kV. Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.

La **Figura 4.37** muestra la morfología de las películas formadas usando soluciones precursoras de varias relaciones molares de CsI y SnI<sub>2</sub>. Para la muestra 2:1, la morfología se compone de cristales compactos y pequeños con trazos triangulares. A medida que la proporción aumenta a 1:1 y 1:2 (aumento en SnI<sub>2</sub>), la morfología cambia a una superficie más lisa con tetraedros y octaedros dispersos que se ven en la figura. Para la relación molar

1:3, podemos ver que la morfología de la película se compone principalmente de tetraedros y octaedros compactos y truncados de aproximadamente 0.5  $\mu\text{m}$  de tamaño con una cobertura completa de la superficie. Con el aumento de la relación a 1:4, la superficie de la película es más uniforme con cristalitas truncados dispersados al azar. Dicha morfología de la superficie se informó para las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  producidas mediante la adición de solución de  $\text{SnI}_2$  en películas de CsI electro-rociadas (*electro-sprayed*) y calentadas a temperaturas entre 100 a 300  $^\circ\text{C}$  [122].

Para probar las propiedades vibratorias y para complementar los estudios de estructura cristalina, se registraron los espectros Raman de las películas usando una excitación de longitud de onda de 532 nm como se muestra en la **Figura 4.38a**. Según la teoría de grupo, el espectro vibratorio del sistema  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  constituye diferentes modos normales: dos silenciosos, uno acústico, uno IR activo y cuatro Raman activos [59]. Los cálculos teóricos describen que entre los cuatro modos activos Raman, tres están relacionados con el octaedro  $[\text{SnI}_6]^{2-}$  y uno se debe a la vibración de los átomos de Cs en la red rígida  $[\text{SnI}_6]^{2-}$ . Los iones en los modos vibratorios  $[\text{SnI}_6]^{2-}$  constituyen flexión simétrica I-Sn-I, estiramiento asimétrico de Sn-I y estiramiento simétrico de Sn-I. En los espectros experimentales usando una longitud de onda de excitación de 532 nm, se pueden asignar cinco modos de vibración primarios de primer orden correspondientes al I-Sn-I asimétrico, Sn-I asimétrico, Sn-I simétrico y Sn-I doble para el octaedro  $[\text{SnI}_6]^{2-}$  correspondientes a  $\nu_5$ -LO,  $\delta$ - $\text{F}_{2g}$ ,  $\delta$ - $\text{F}_{1u}$ ,  $\nu_2$ - $\text{A}_{1g}$ , y  $\nu_1$ . Aunque los valores de los picos son ligeramente diferentes, caen en el rango de los modos Raman informados para  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  [59, 61, 68, 112]. Además, el modo de frecuencia más baja a 44  $\text{cm}^{-1}$  se puede asignar a la red Cs- $[\text{SnI}_6]^{2-}$  con modo vibracional ( $\nu^L$ - $\text{F}_{2g}$ ) que se predice que aparecerá por debajo de 50  $\text{cm}^{-1}$  debido a la mayor masa oscilante. En comparación con los espectros Raman para los polvos puros de  $\text{SnI}_2$  y CsI que se muestran en la **Figura 4.38b**, el pico a 143  $\text{cm}^{-1}$  puede deberse a  $\text{SnI}_2$  y a 108  $\text{cm}^{-1}$  a CsI. Sin embargo, las intensidades de ambos modos vibracionales aumentan con el contenido de  $\text{SnI}_2$  que a su vez produce películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  como se mostró en los análisis DRX. Por lo tanto, estos modos también pueden originarse a partir de la fase de perovskita y para los seis modos típicos de vibración de estiramiento simétrico ( $\nu_1$ - $\nu_6$ ) de las fuerzas constantes para iones de  $[\text{SnI}_3]^-$  en  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , los modos a 44  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_4$  ó  $\nu_6$ ) y 143  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_5$ ) están presentes, para las moléculas  $\text{SnX}_4$   $[\text{SnI}_4]$  están

presentes a  $215\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) y  $44\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ). Es posible observar las fuerzas constantes de estiramiento primaria de  $[\text{SnI}_4]$ ,  $[\text{SnI}_3]^-$  y  $[\text{SnI}_6]^{2-}$  porque para un compuesto que contiene el mismo haluro, se encuentra que las fuerzas constantes de estiramiento primaria son aproximadamente proporcionales al estado de oxidación del metal dividido por el número de coordinación. Se observa un modo más alto a  $287\text{ cm}^{-1}$  que puede atribuirse al modo Raman-activo del estiramiento asimétrico del Sn-I del compuesto  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  [68]. El modo de vibración en  $108\text{ cm}^{-1}$  podría corresponder al enlace Cs-I, además este modo vibratorio se observó en el espectro Raman realizado para el polvo precursor de CsI (**Figura 4.38b**).



**Figura 4.38.** (a) Espectro Raman de las películas formadas por diferentes proporciones molares de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$  a 1:4, 1:3, 1:2, 1:1 y 2:1. (b) Espectro Raman de los polvos precursores de  $\text{SnI}_2$  y  $\text{CsI}$ . Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.

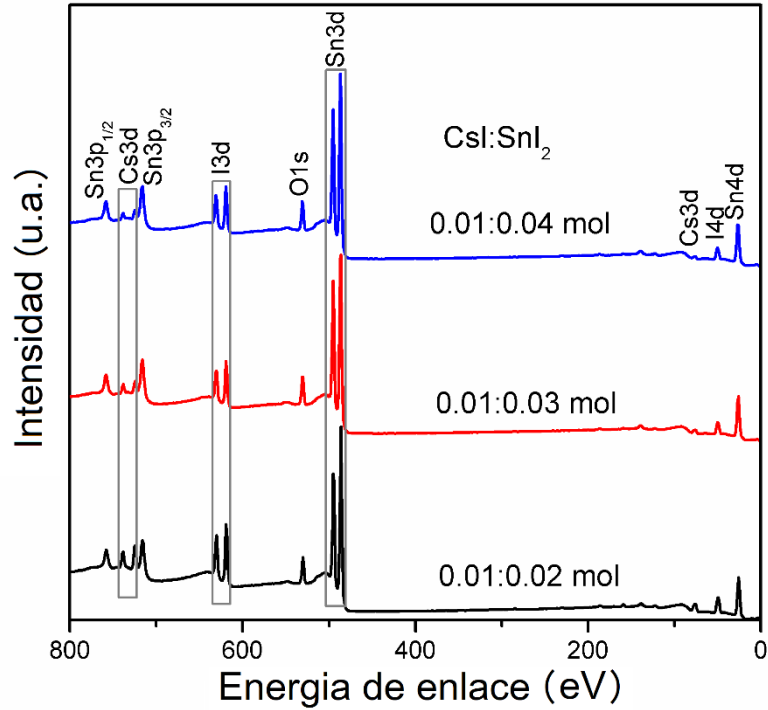
La composición elemental y química de la superficie de las películas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  se caracterizaron por XPS. Los espectros respectivos (**Figura 4.39**) revelan la existencia de los elementos Cs, Sn e I. Además, se detecta el pico de oxígeno (O 1s), causado por la contaminación de la superficie durante la preparación de las muestras en condiciones ambientales.

Las **Figuras 4.40-4.42** muestra los espectros de alta resolución XPS para C 1s, Cs 3d, Sn 3d e I 3d para las películas de perovskita con la relación molar 1:2, 1:3 y 1:4 (donde

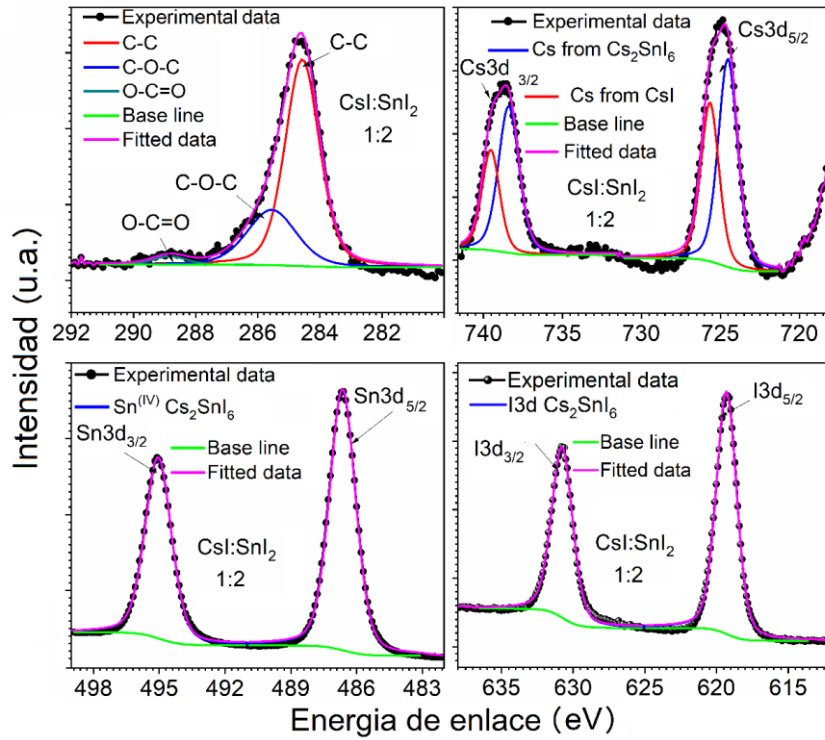
se presenta la perovskita pura de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  o parcialmente). Los espectros fueron deconvolucionados como se indica en la figura mediante la aplicación de cálculo tipo Shirley y el ajuste de pico utilizando la función de suma Gaussian-Lorentzian.

El pico para C 1s fue deconvolucionado en tres picos distintos con energías de unión o enlace de 284.6 eV (C-C), 286.0 eV (C-O-C) y 288.5 eV (O-C=O). Estas energías de enlace del C 1s corresponden a (C-C) de carbono adventicio en la superficie de la muestra, (C-O-C) y (O-C=O) del N, N-dimetilformamida (DMF) utilizada en la solución precursora debido a la baja temperatura del sustrato (100 °C), la cual se encuentra por debajo de su temperatura de ebullición (153 °C). Por lo tanto, una acumulación de disolvente en las superficies de la película sugiere un postratamiento térmico para eliminar el disolvente. En Cs 3d, los espectros de altas resolución constituyen un doblete de  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  separados por 14 eV ( $\Delta E$ ) para todas las muestras [89].

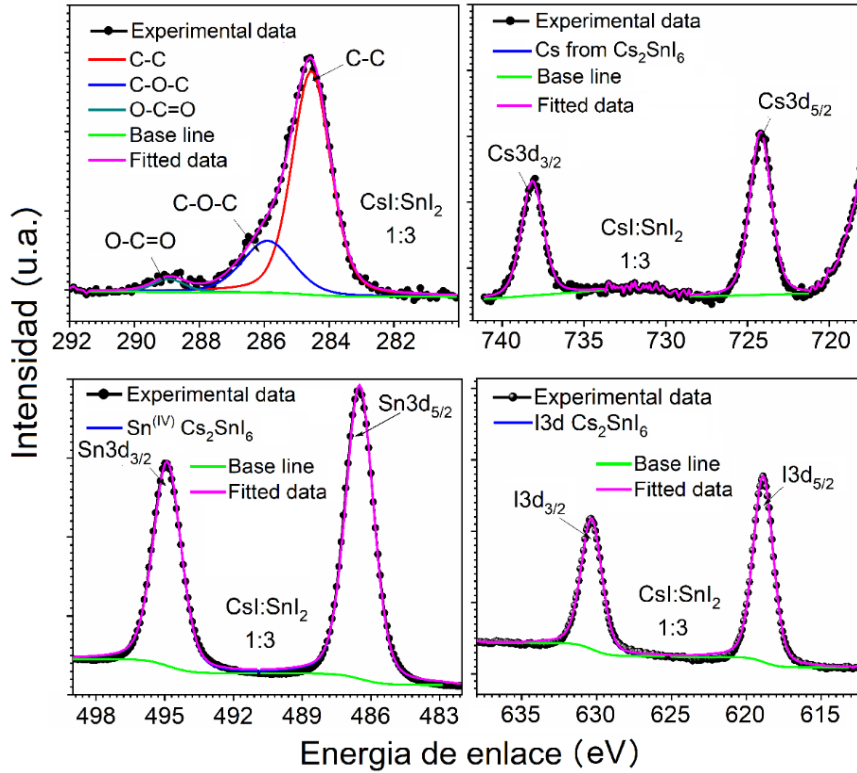
Para la muestra 1:2 (**Figura 4.40**), el Cs  $3d_{5/2}$  fue deconvolucionado a componentes con energía de enlace de 725.7 eV y 724.6 eV, estos valores se pueden atribuir a la impureza CsI y perovskita de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  respectivamente, resultado similar a las películas depositadas con vapor químico asistido por aerosol [78]. En el caso del espectro de alta resolución de Sn 3d, los picos presentes en 486.5 y 494.9 eV, con  $\Delta E = 11.5$  eV, corresponden a Sn  $3d_{5/2}$  y Sn  $3d_{3/2}$ , respectivamente, estos valores representan el estado  $\text{Sn}^{4+}$  que coincide con el de Sn en  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  [79, 89]. El mayor estado de oxidación  $\text{Sn}^{4+}$  del estaño en nuestras películas favorece la estabilidad al aire de las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  [79]. Por lo tanto, el uso de la sal  $\text{SnI}_2$  como polvo precursor en DMF resultó en una fácil oxidación de  $\text{Sn}^{2+}$  en  $\text{Sn}^{4+}$ . De las figuras, el doblete I 3d consiste en I  $3d_{5/2}$  e I  $3d_{3/2}$  con energía de enlace de 618.9 eV y 630.4 eV y con  $\Delta E = 11.5$  eV, estos valores se correlacionan con el estado  $\text{I}^{-1}$  en perovskitas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  como se informó en estudios anteriores [78, 79, 89]. Para otras muestras con relación molar 1:3 y 1:4, se muestran valores de energía de enlace similares para Cs 3d, Sn 3d e I 3d, excepto que no se observa la presencia de impurezas de CsI. Estos resultados están en correlación con los análisis de DRX y Raman de las muestras.



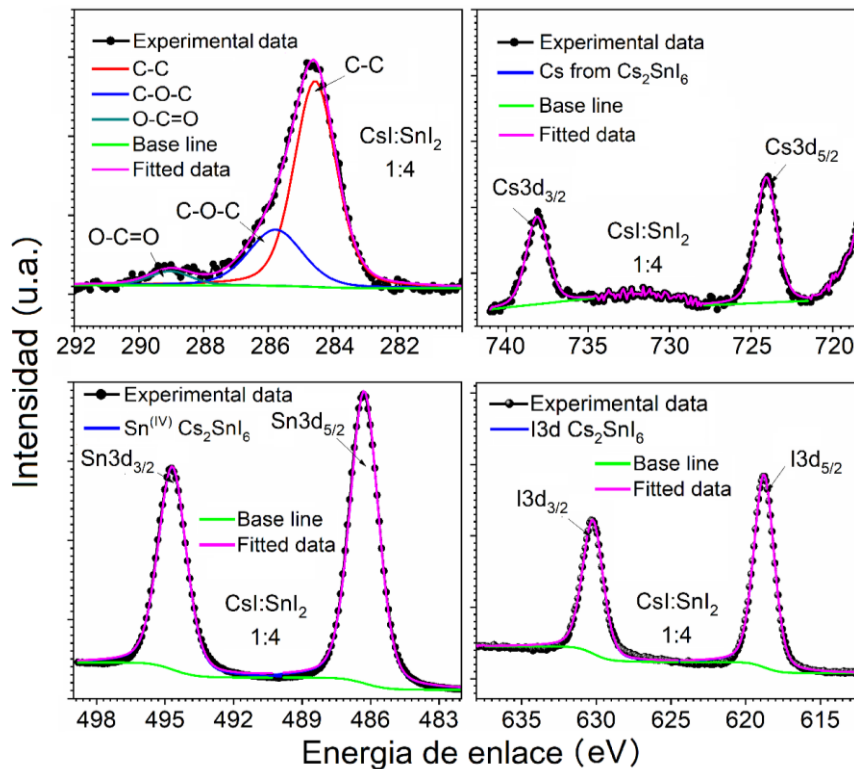
**Figura 4.39.** Espectros XPS para las películas CsI:SnI<sub>2</sub> en 1:2, 1:3 y 1:4 (donde 1 = 0.01 mol) depositados a 100 ° C.



**Figura 4.40.** XPS de alta resolución para películas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> formadas con proporción molar de CsI:SnI<sub>2</sub> a 1:2. Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.

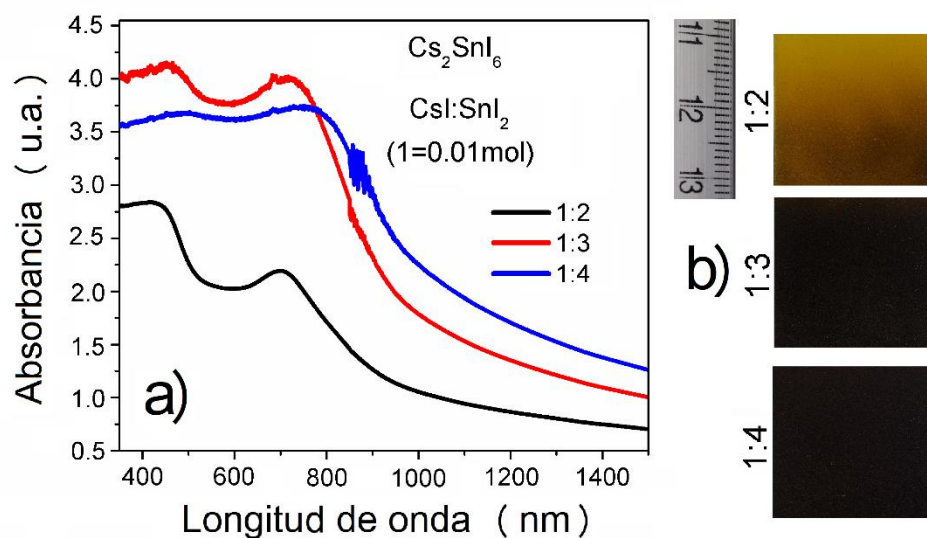


**Figura 4.41.** XPS de alta resolución para películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  formadas con proporción molar de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$  a 1:3. Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.

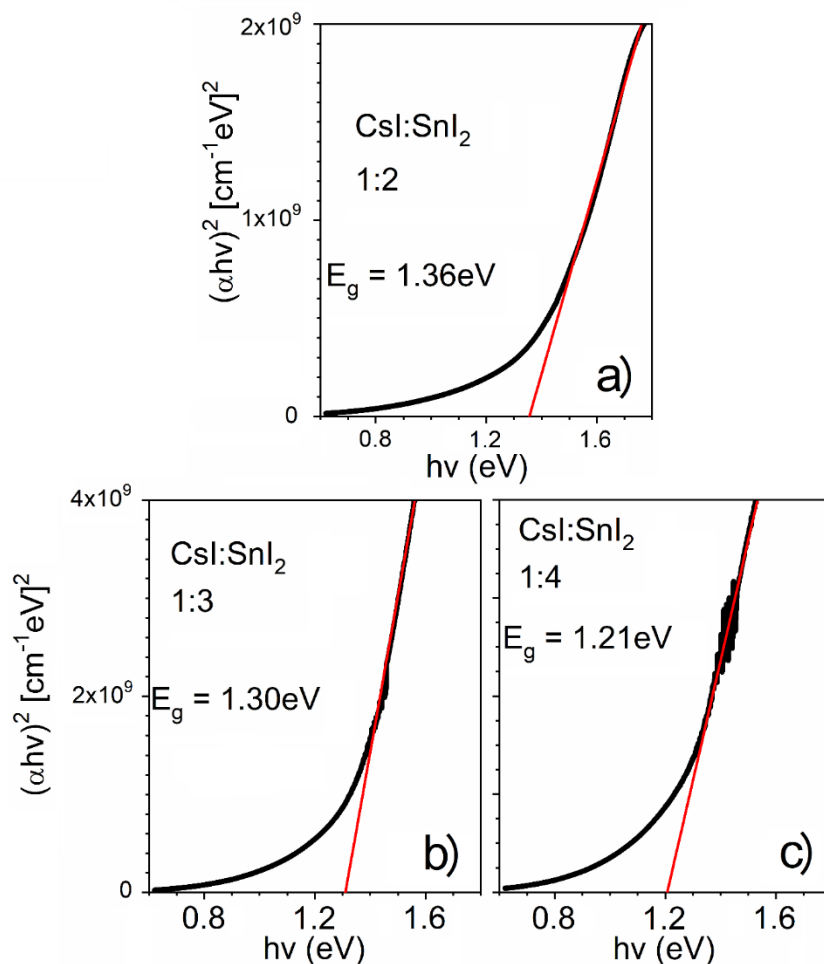


**Figura 4.42.** XPS de alta resolución para películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  formadas con proporción molar de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$  a 1:4. Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.

Las propiedades ópticas de las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  se evaluaron a partir de los respectivos espectros de absorción UV-Vis como se muestra en la **Figura 4.43a**. También se incluyen fotografías ópticas de las muestras en la **Figura 4.43b**. A partir de la figura, podemos observar que el borde de absorción de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  aumenta con la concentración de  $\text{SnI}_2$  en la solución precursora. El  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  generalmente se conoce como material de brecha de energía directa confirmado por estudios de fotoluminiscencia [60, 78, 122]. El intervalo de banda óptico o brecha de energía ( $E_g$ ) de las películas se calculó a partir de las gráficas de Tauc que se muestran en la **Figura 4.44(a-c)**. Al comparar con el inicio de la absorción, los valores de la brecha de energía ( $E_g$ ) para las muestras fueron 1.36, 1.30 y 1.21 eV para la película  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  con una relación molar 1:2, 1:3 y 1:4, respectivamente. Estos valores son consistentes con los valores más pequeños en el rango conocido para los materiales de perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  (1.2–1.7 eV) [68]. Las bandas de absorción a 400 nm y entre 600 a 700 nm se producen partir de la oxidación del  $\text{CsSnI}_3$  (o la oxidación de estaño de  $\text{Sn}^{2+}$  en  $\text{Sn}^{4+}$ ), lo cual se debe a las estructuras de bandas específicas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  y  $\text{CsSnI}_3$  [58, 77]. En la **Figura 4.43**, además, se observa que la película recupera su capacidad de absorber longitudes de onda entre 600 y 700 nm cuando incrementamos el  $\text{SnI}_2$  en la relación molar de 1:2 a 1:4, en el caso de películas formados con relación molar 1:2 es notable la intensidad del pico de absorción en 400 nm, atribuido principalmente a la perovskita  $\text{CsSnI}_3$  [123].

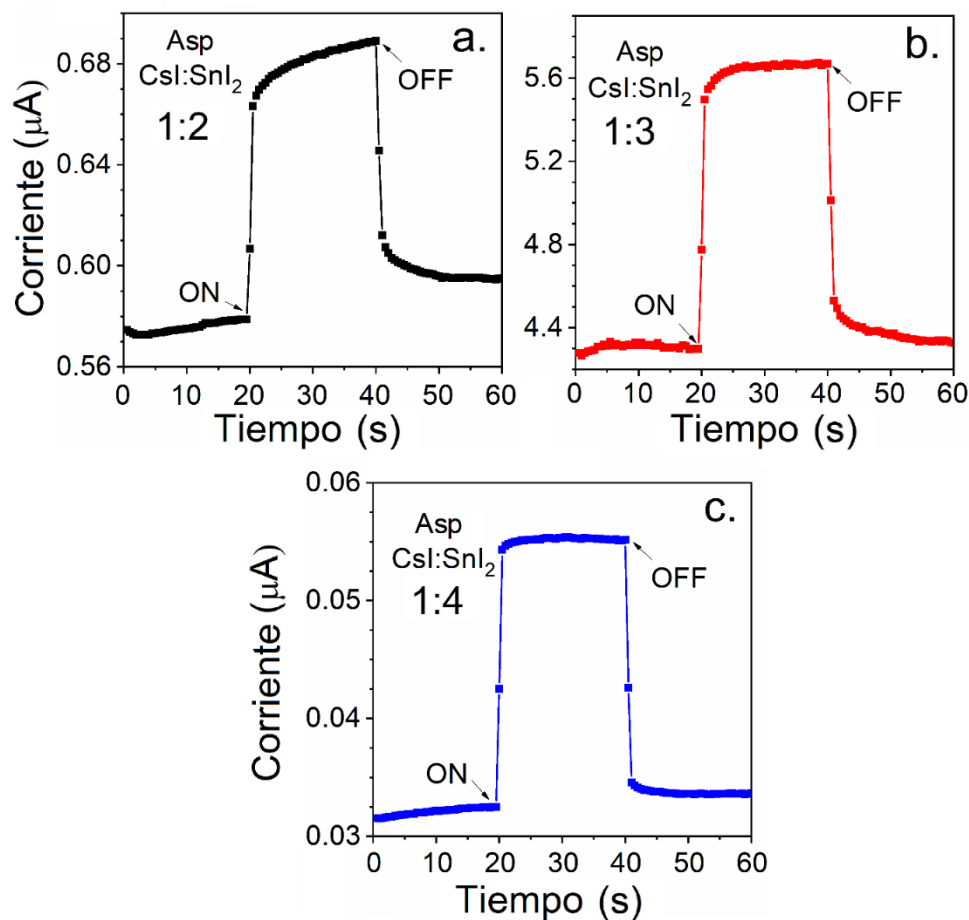


**Figura 4.43.** (a) Los espectros de absorción UV-vis-NIR para la película  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  formada usando las relaciones molares precursoras de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$  1:2, 1:3 y 1:4 (donde 1 = 0.01 mol); (b) fotos de las películas preparadas. Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.



**Figura 4.44.** Evaluación del intervalo de banda óptica de películas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  con relaciones molares precursoras de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$  (a) 1:2, (b) 1:3 y (c) 1:4.

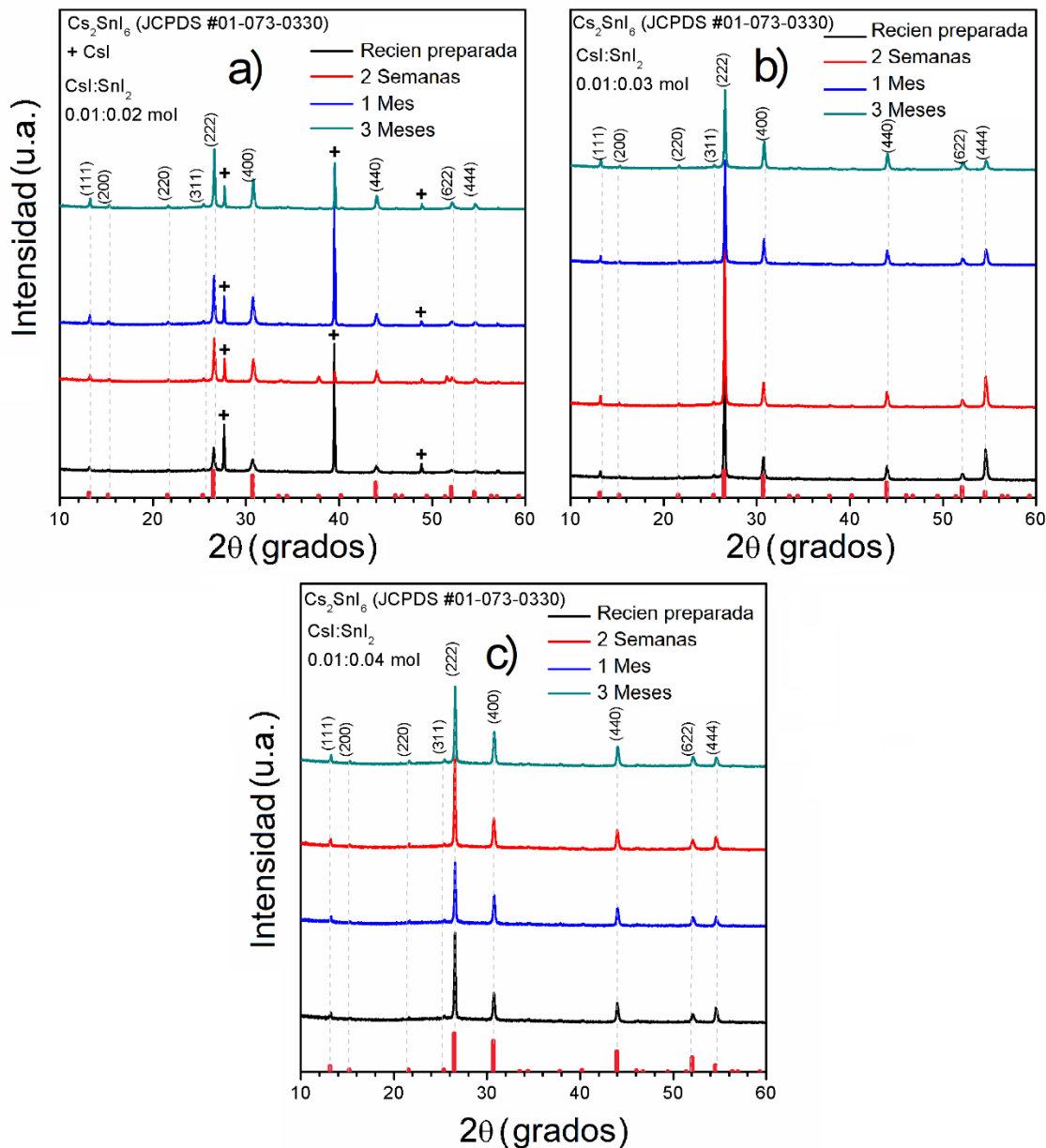
La fotoconductividad es una propiedad característica de los materiales semiconductores, la cual se refiere al incremento de la conductividad eléctrica que el material experimenta cuando se hace incidir luz sobre dicho material. La variación en el tiempo de la fotocorriente es conocida como fotoconductividad. La **Figura 4.45(a-c)** muestra el espectro de fotocorriente tomado a las películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  formadas usando relaciones molares de precursoras de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$  a 1:2, 1:3 y 1:4 (donde 1 = 0.01 mol). Las medidas fueron tomadas usando la fuente de voltaje a 10 V y midiendo la respuesta de cada película a la iluminación con luz visible, generada desde una lámpara halógena, aplicada durante 20 segundos en la oscuridad, luego 20 segundos bajo iluminación y seguidos 20 segundos después de apagar la iluminación. Los valores calculados de fotosensibilidad (S) fueron 0.18, 0.32 y 0.71, para 1:2, 1:3 y 1:4, respectivamente.



**Figura 4.45.** Foto-respuesta para las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  formadas usando las relaciones molares de precursoras de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$  a 1:2, 1:3 y 1:4 (donde 1 = 0.01 mol). Voltaje aplicado de 10 V. Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.

### 4.3.2 Estabilidad térmica y ambiental de las películas de $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$

Uno de los principales desafíos para los materiales de perovskita es su estabilidad a largo plazo, que se ve comprometida porque estos materiales son extremadamente sensibles a la humedad y al oxígeno, principalmente para las perovskitas híbridas a base de plomo [124, 125]. Considerando que se espera que la perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  sea más estable contra la oxidación en el aire, porque el  $\text{Sn}^{(\text{IV})}$  es el estado de oxidación más estable del estaño [72]. Para estudiar la estabilidad ambiental de películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , la muestra sintetizada se mantuvo a temperatura ambiente y en condiciones ambientales sin ninguna protección y se verificó periódicamente con mediciones de DRX.



**Figura 4.46.** Los estudios de estabilidad ambiental en la película Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> en relación molar de precursores (a) 1:2, (b) 1:3 y (c) 1:4 (donde 1 = 0.01 mol) depositados a 100 ° C, por los patrones de DRX de las muestras expuestas en el aire. Comparación de espectros DRX medidos a las 2 semanas, 1 mes y 3 meses, así como muestras recién preparadas. Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.

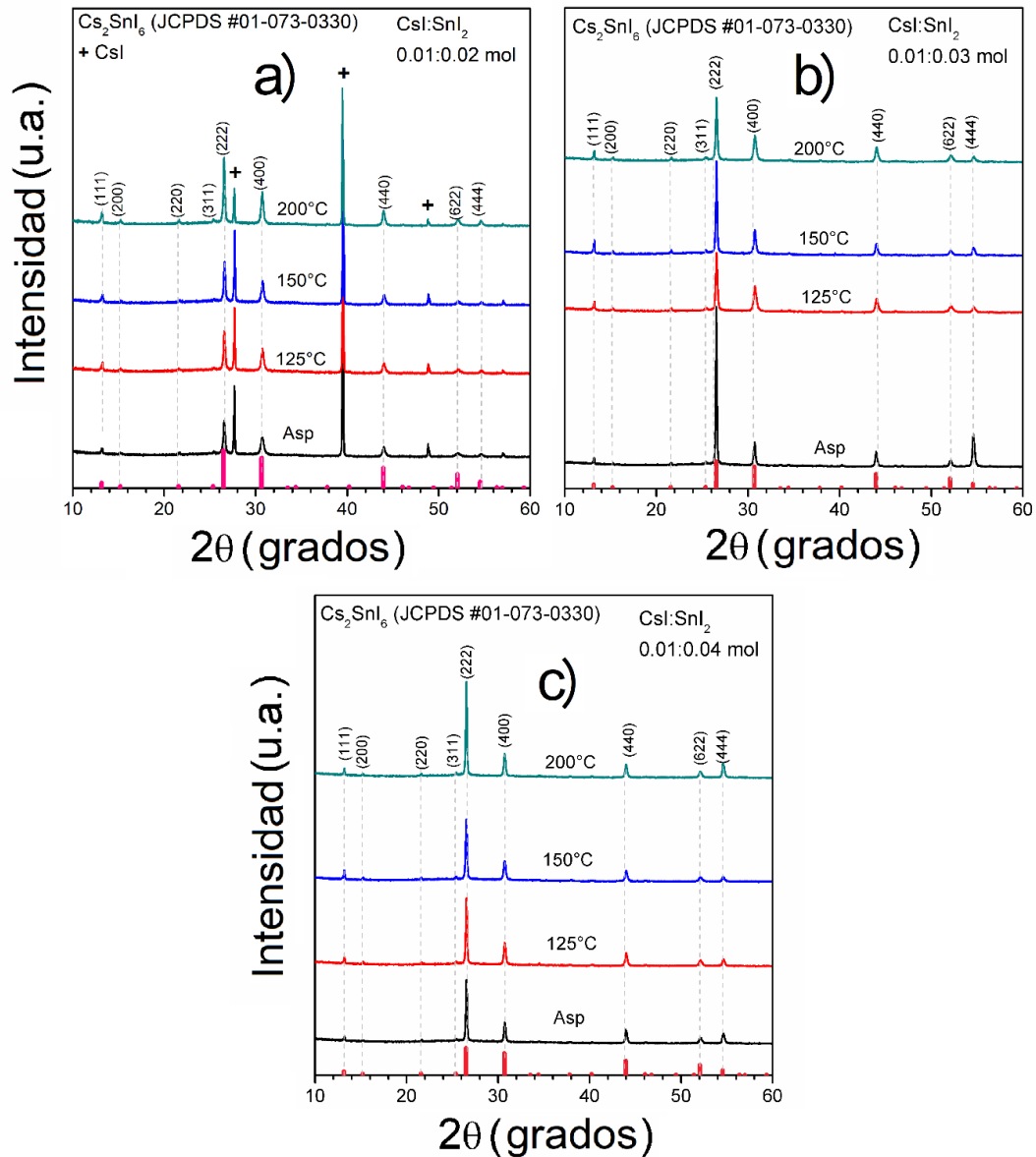
Las películas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> reportadas aquí fueron estables hasta tres meses. La **Figura 4.46(a-c)** resume los espectros de DRX de la película medida a 2 semanas, 1 mes y 3 meses después de su preparación, así como las muestras recién preparadas. Los picos en cada espectro tomados en diferentes semanas son casi idénticos, lo que implica que la película es estable hasta tres meses. Cabe destacar, que este material es más estable en

comparación con otros materiales de perovskita, donde informes anteriores detectaron impurezas de CsI después de 1 mes [72] y 2 meses [77] en materiales de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . Incluso la película formada con la relación 1:2 de CsI:SnI<sub>2</sub> presenta un aumento en la intensidad de los picos de perovskita en comparación con los picos de impurezas CsI presentes en estas películas, esto podría deberse a la descomposición de CsI antes de la perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  en condiciones ambientales.

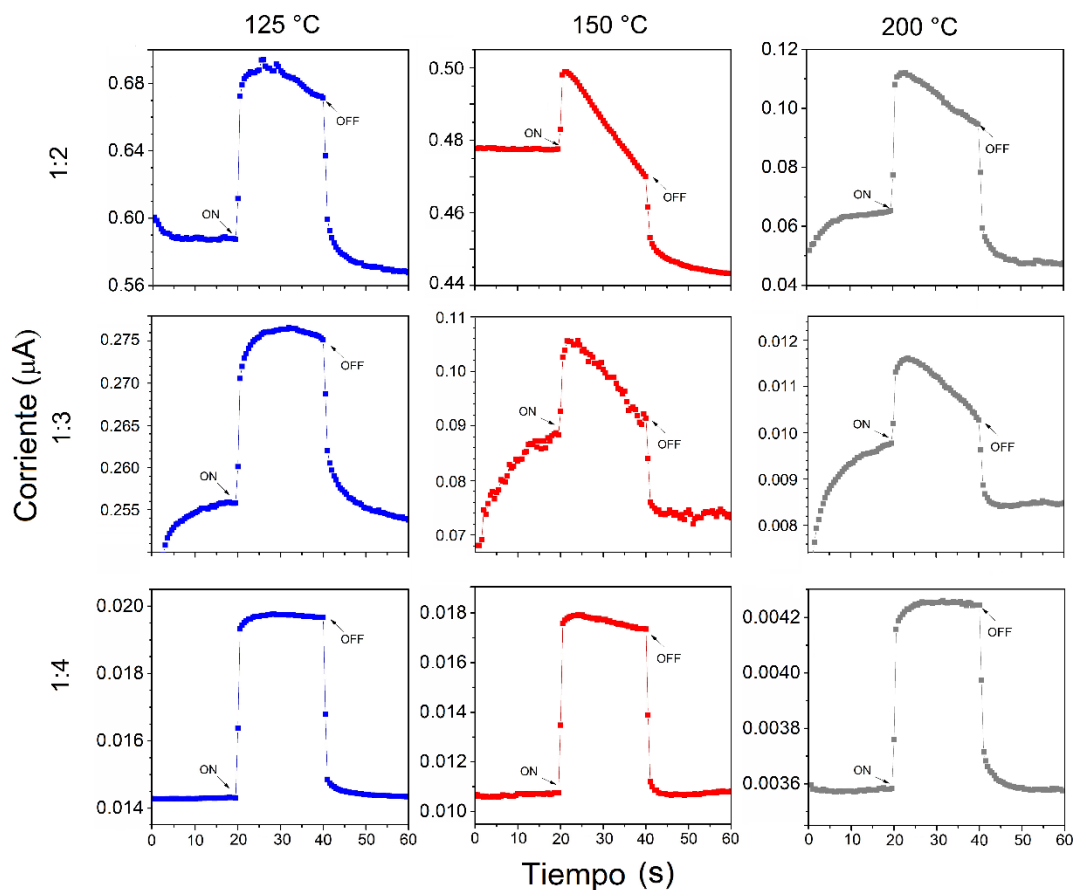
Los análisis de DRX anteriores mostraron que para las soluciones precursoras en relaciones estequiométricas 1:2, 1:3 y 1:4 (donde 1 = 0.01 mol), se formó la fase de perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . Durante la deposición por spray, la temperatura del sustrato se mantuvo a 100 °C, pero es necesario comprender el efecto de la temperatura en las películas, por esa razón, las muestras se calentaron al vacío a 125, 150 y 200 °C

Además de la estabilidad ambiental, la estabilidad térmica del material es un parámetro muy importante para la aplicación en celdas solares [72]. **Figura 4.47(a-c)** muestra los espectros de DRX de las películas calentadas en vacío a 125, 150 y 200 °C, así como la muestra recién preparada. Las muestras 1:3 y 1:4 mantienen la fase pura de perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  en el rango de temperatura de 100-200 °C, de acuerdo con los estudios anteriores la fase de perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  se mantuvo hasta 170 °C [72]. La descomposición térmica de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  comienza a 270 °C [61, 89], pero el punto de ebullición de SnI<sub>4</sub> es 144 °C, en informes anteriores, las mediciones de análisis termogravimétrico (TGA) de los polvos  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  informan aproximadamente un 5% de pérdida de peso a cerca de 170 °C debido a la evaporación de SnI<sub>4</sub> [61, 72, 89].

Aunque la descomposición parcial de SnI<sub>4</sub> no se detecta en los espectros de DRX, es evidente el cambio en los parámetros fotovoltaicos y la reducción de la fotosensibilidad, cuando la temperatura de horneado aumenta por encima de 150 °C. La **Figura 4.48** muestra cómo se mantiene la foto-respuesta solo para la muestra 1: 4 después del calentamiento al vacío.



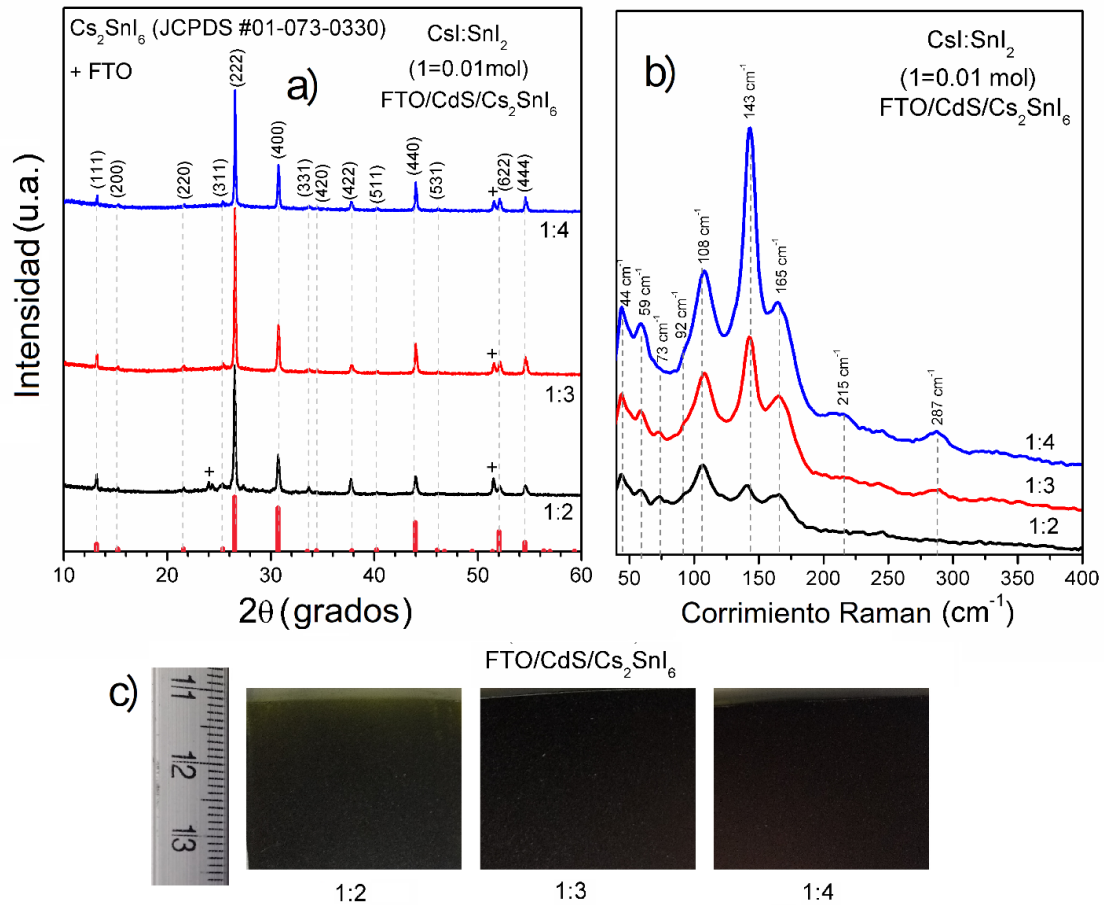
**Figura 4.47.** Los estudios de estabilidad térmica en la película  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  en relación molar de precursores (a) 1:2, (b) 1:3 y (c) 1:4 (donde 1 = 0.01 mol) depositados a  $100^\circ\text{C}$ , por los patrones de DRX de las muestras expuestas en el aire. Comparación de espectros DRX medidos calentadas en vacío a  $125$ ,  $150$  y  $200^\circ\text{C}$ , así como muestras recién preparadas.



**Figura 4.48.** Foto-respuesta de la película  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  para la relación molar 1:2, 1:3 y 1:4 para los precursores  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$  depositados a  $100^\circ\text{C}$ , horneado al vacío a 125, 150 y  $200^\circ\text{C}$ , voltaje aplicado de 10 V.

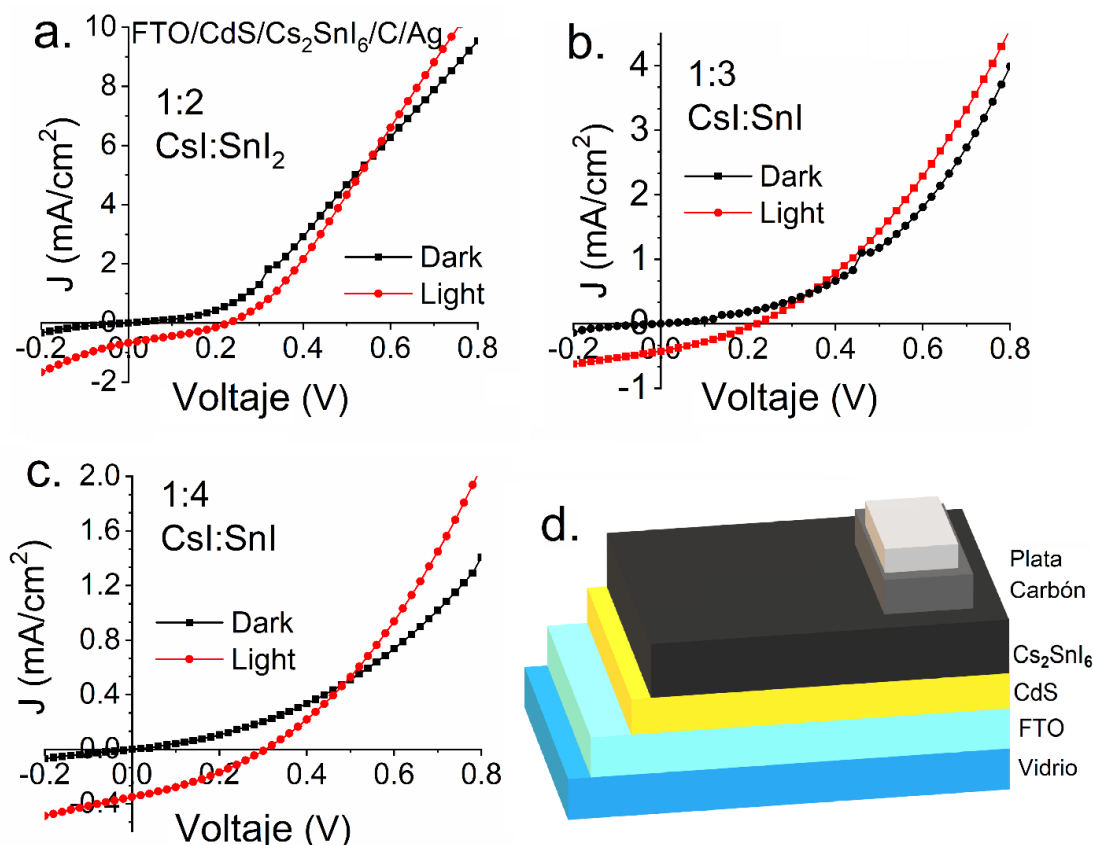
#### 4.3.3 Dispositivo solar con configuración Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ /Carbón/Plata:

Utilizando películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  formadas en diferentes condiciones como capa absorbente, se fabricaron dispositivos fotovoltaicos con configuración Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ /C/Ag. Los espectros de DRX, Raman y las fotos de los dispositivos se muestran en la **Figura 4.49(a-c)** para confirmar las fases presentes.



**Figura 4.49.** (a) Patrón de DRX, (b) espectro Raman y (c) fotografía de las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  depositadas a  $100^\circ\text{C}$  en Vidrio/FTO/CdS con relación molar 1:2, 1:3 y 1:4 para los precursores  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$ . Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.

Además, evaluamos el rendimiento fotovoltaico de los dispositivos a partir de las características J-V correspondientes, las cuales se muestran en la **Figura 4.50**. El diagrama esquemático de la celda solar indica un dispositivo con estructura plana de unión p-n con CdS como material tipo-n, o capa ventana y la película  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  como capa de absorción de luz de tipo-p [58]. En la figura se muestran las características J-V (bajo oscuridad e iluminación) de los dispositivos formados utilizando películas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  sintetizados en diferentes relaciones molares. Las características J-V bajo oscuridad, demuestran que todos los dispositivos exhiben un buen comportamiento tipo diodo como se ve en la figura. El rango de valores de corriente (polarización directa) disminuye al aumentar la concentración de precursor de  $\text{SnI}_2$ . El rendimiento del dispositivo se evaluó a partir de las características J-V bajo iluminación.



**Figura 4.50.** (a-c) Curvas J-V para los dispositivos fotovoltaicos con estructura Vidrio/FTO/CdS/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>/C/Ag. Película de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> con relación molar 1:2, 1:3 y 1:4 para los precursores CsI:SnI<sub>2</sub> depositado a 100 °C. (d) Estructura del dispositivo. Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.

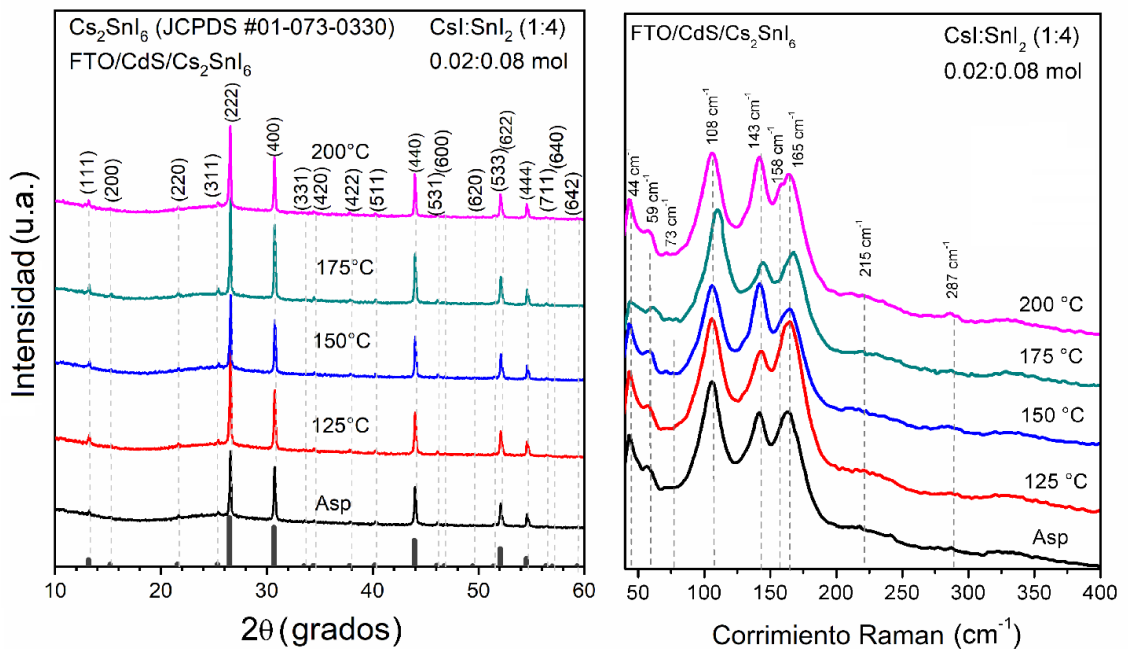
Los parámetros fotovoltaicos respectivos se muestran en la **Tabla 4.4**. Se observó el mejor rendimiento fotovoltaico para la película de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> con un dispositivo de proporciones de precursores de 1:4 (donde 1 = 0.01 mol).

**Tabla 4.4.** Parámetros sobre el rendimiento solar para dispositivos con estructura Vidrio/FTO/CdS/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>/C/Ag, formada usando relaciones molares de precursoras CsI:SnI<sub>2</sub> a 1:2, 1:3 y 1:4 (donde 1 = 0.01 mol). Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.

Molaridad	Características J-V			
	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
1:2	0.23	0.67	0.32	0.05
1:3	0.22	0.42	0.31	0.03
1:4	0.31	0.35	0.33	0.04

#### 4.3.4 Efecto del postratamiento térmico en vacío para películas de $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$

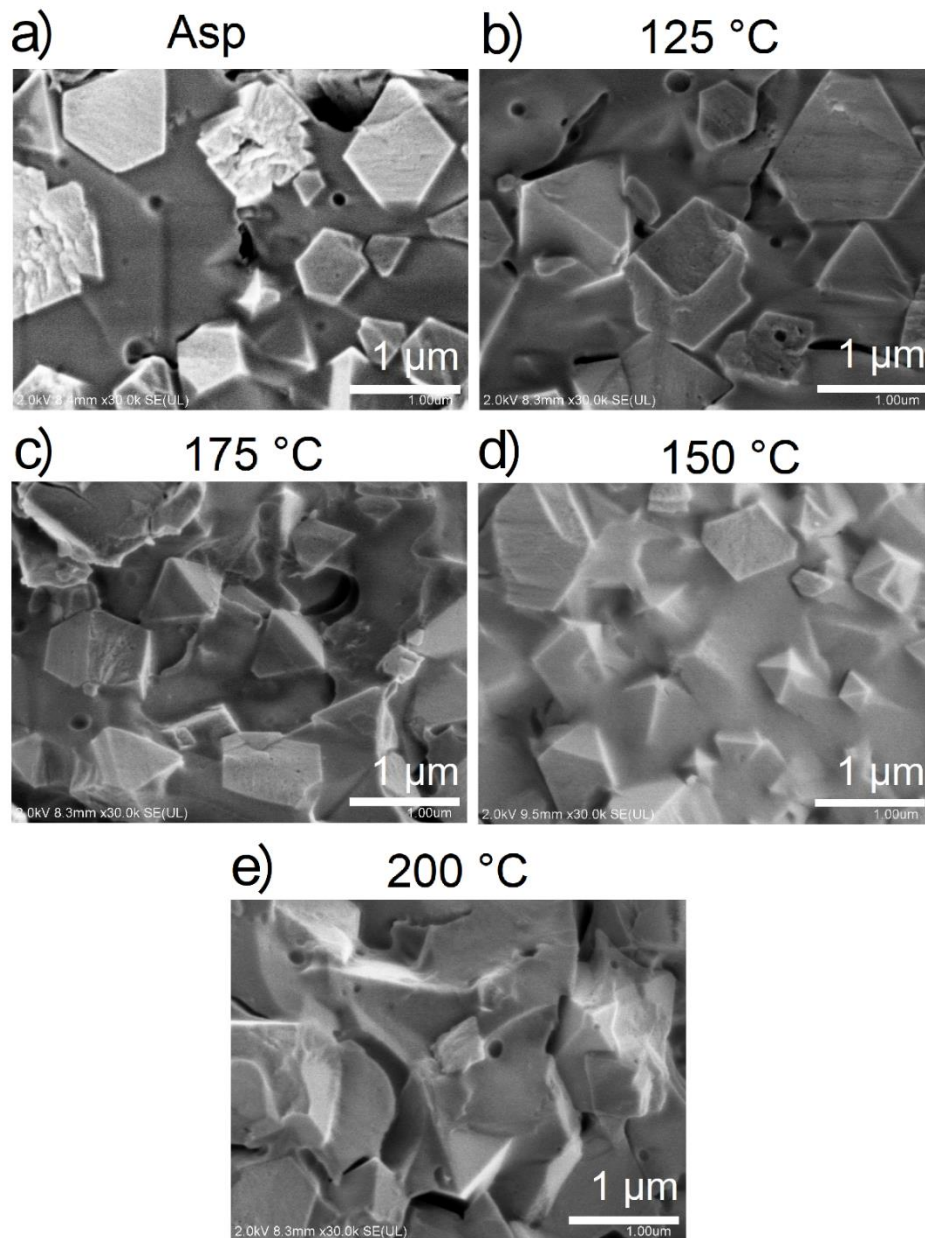
Basado en los parámetros fotovoltaicos del dispositivo con relación molar 1:4 de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$  (donde 1 = 0.01 mol), en los siguientes resultados mostraremos el efecto del postratamiento térmico en vacío en el rendimiento del dispositivo solar. Los dispositivos formados usando la misma relación molar 1:4 de precursores, pero duplicando cantidad molar a 0.02:0.08 mol, se calentaron al vacío a 125, 150, 175 y 200 °C durante 30 minutos. La **Figura 4.51(a-b)** muestra el patrón DRX y los espectros Raman de los dispositivos. No se observan cambios significativos en la estructura cristalina de las películas o en los modos vibratorios Raman en comparación con los resultados de las muestras recién preparadas, haciendo notar la buena estabilidad térmica del material.



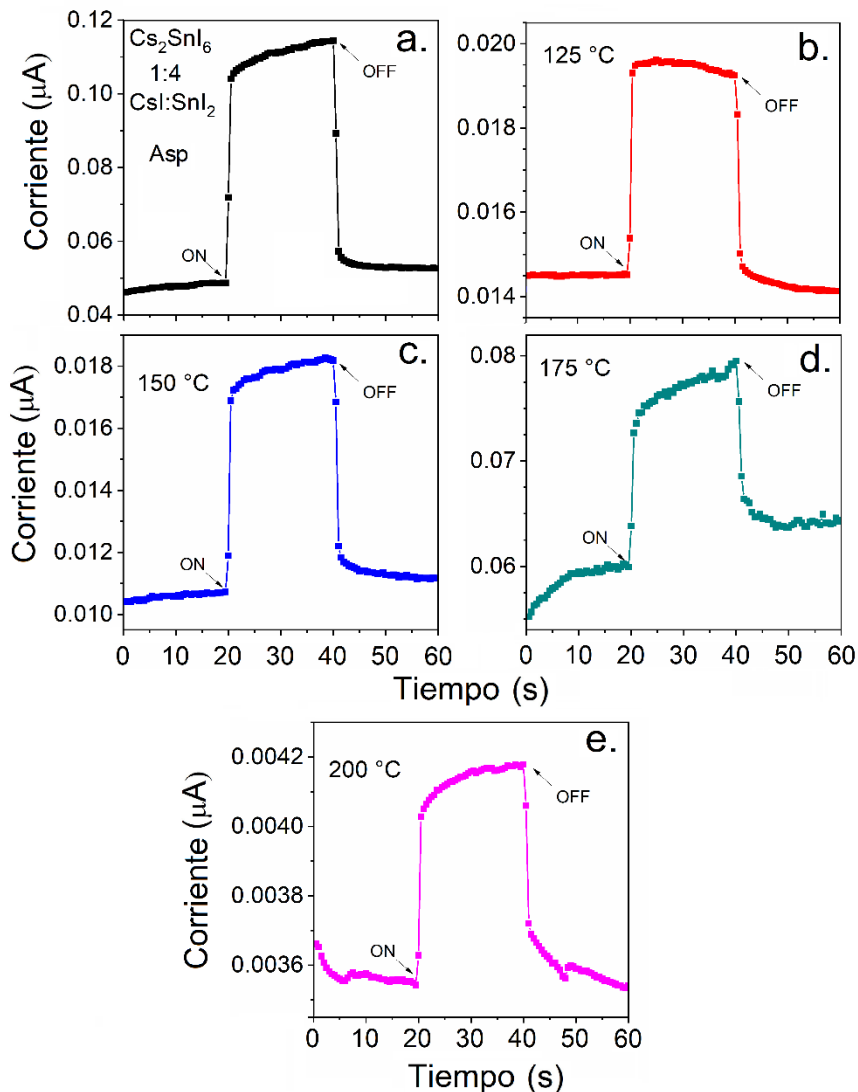
**Figura 4.51.** (a) Patrón DRX y (b) espectros Raman de película de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  depositada a 100 °C en Vidrio/FTO/CdS con relación molar 0.02:0.08 mol, para muestras recién preparadas, y calentadas al vacío a 125, 150, 175 y 200 °C. Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.

La morfología de la superficie de las películas en la configuración del dispositivo solar se analiza por SEM y se muestra en la **Figura 4.52**, de la figura, podemos observar que también en la forma del dispositivo (las películas preparadas y depositadas sobre la capa de CdS) muestran características morfológicas similares, una superficie uniforme

dispersa con cristalitas en forma octaédrica. A medida que la temperatura aumenta a 125 °C, la superficie de la película se vuelve más compacta con una cobertura total de octaedros de aproximadamente 0.5 μm de ancho como se ve en la figura. Con el calentamiento en vacío a 150 °C, la superficie de la película es uniforme y continua con los octaedros que probablemente se orienten perpendicularmente a la superficie. Después del horneado a 175 °C y 200 °C, los octaedros tienden a fusionarse, lo que conduce a una morfología compacta y rugosa con cierta porosidad.



**Figura 4.52.** Micrografías de SEM de películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  depositadas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  en Vidrio/FTO/CdS en relación molar de 0.02: 0.08 mol, (a) recién preparado, y calentadas al vacío a (b)  $125\text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , (d)  $175\text{ }^\circ\text{C}$  y (e)  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Las micrografías fueron capturadas con una magnificación de 30.0 k con un voltaje de aceleración de 2 kV. Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.



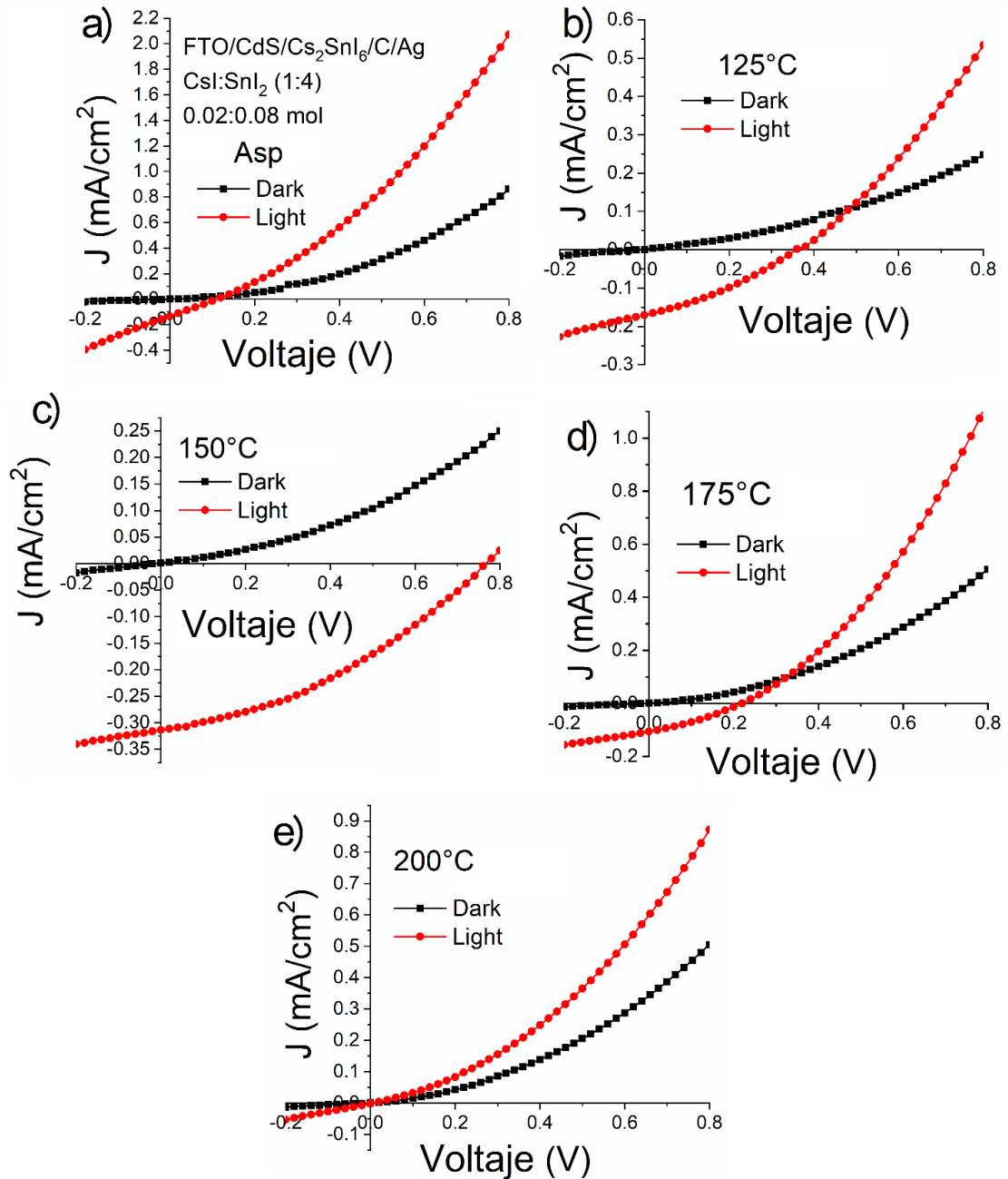
**Figura 4.53.** Foto-respuesta para las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  formadas usando la relación molar de 0.02:0.08 mol depositadas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , (a) recién preparadas (Asp), y calentadas en horno de vacío a (b)  $125\text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , (d)  $175\text{ }^\circ\text{C}$  y (e)  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.

Después de conocer la estabilidad de la estructura, se evaluó la respuesta de la fotocorriente de las películas. La **Figura 4.53(a-e)** muestra las curvas de foto-respuesta (corriente vs. tiempo) para las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , con un voltaje de 10 V. Como se mencionó anteriormente, las curvas muestran la variación de la corriente a través de las muestras bajo oscuridad ( $I_D$ ) e iluminación ( $I_L$ ) a un intervalo de 20 segundos, medición

continúa para primero en oscuridad, luego bajo luz y finalmente después de apagar la luz. Todas las muestras muestran foto-respuesta como se ve en la figura. Una corriente más baja para películas horneadas a 200 °C implica un aumento en la resistividad eléctrica, probablemente debido a la evaporación parcial de SnI<sub>4</sub> que tiene un bajo punto de ebullición (144 °C) [72] aunque no haya resultado ningún cambio en la estructura cristalina en este rango de temperatura. A partir de la **Figura 4.53**, los valores de fotosensibilidad (S) para las películas se calcularon. Para todas las muestras, la magnitud de la corriente oscura estaba en el orden de nA. Los valores de fotosensibilidad calculados fueron 0.35, 0.70, 0.73, 0.29 y 0.17, para películas recién preparadas, y calentadas en horno de vacío a 125, 150, 175 y 200 °C por 30 minutos, respectivamente.

Además, evaluamos el efecto del postratamiento térmico al vacío en el rendimiento fotovoltaico de los dispositivos. La **Figura 4.54(a-e)** representa las características J-V respectivas y los parámetros fotovoltaicos. De la figura, podemos ver que todos los dispositivos conservan el comportamiento típico de los diodos. Para la muestra de 125 °C, los valores de V<sub>OC</sub> (0.36 V) y J<sub>SC</sub> (0.17 mA/cm<sup>2</sup>) aumentaron en comparación con los del dispositivo recién preparado (Asp) (**Figura 4.54a**). Debido al postratamiento térmico a 150 °C, el V<sub>OC</sub> (0.77 V) casi se duplicó con un ligero crecimiento en el J<sub>SC</sub> (0.31 mA/cm<sup>2</sup>). Para un mayor aumento de la temperatura a 175 °C, se reduce tanto el V<sub>OC</sub> (0.22 V) como J<sub>SC</sub> (0.12 mA/cm<sup>2</sup>) deteriorando el rendimiento del dispositivo. Después del postratamiento térmico a 200 °C, el dispositivo perdió su rendimiento fotovoltaico como se evidencia en la **Figura 4.54d**. Por lo tanto, observamos una mejora sistemática en los parámetros fotovoltaicos a medida que la temperatura del postratamiento térmico al vacío aumentó a 150 °C a pesar de la baja corriente y, por lo tanto, una eficiencia máxima de 0.1%. Los parámetros fotovoltaicos están en correlación con el aumento de la fotosensibilidad y con la temperatura de postratamiento térmico. La reducción del rendimiento fotovoltaico para los dispositivos calentados a 175 °C o más puede deberse a la difusión del CdS a la capa absorbente, como se informa en el caso de las celdas solares híbridas basadas en perovskita que usan CdS como la capa de transporte de electrones [126] que a su vez, deteriora las propiedades fotovoltaicas de la unión y, por lo tanto, el rendimiento del dispositivo. En nuestro caso, la difusión del Cd puede reaccionar con la perovskita para formar una barrera eléctrica en la interfaz de la perovskita CdS/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>

[36]. La **Tabla 4.5** muestra el rendimiento solar de los diferentes dispositivos formados usando postratamiento térmico en diferentes temperaturas al vacío



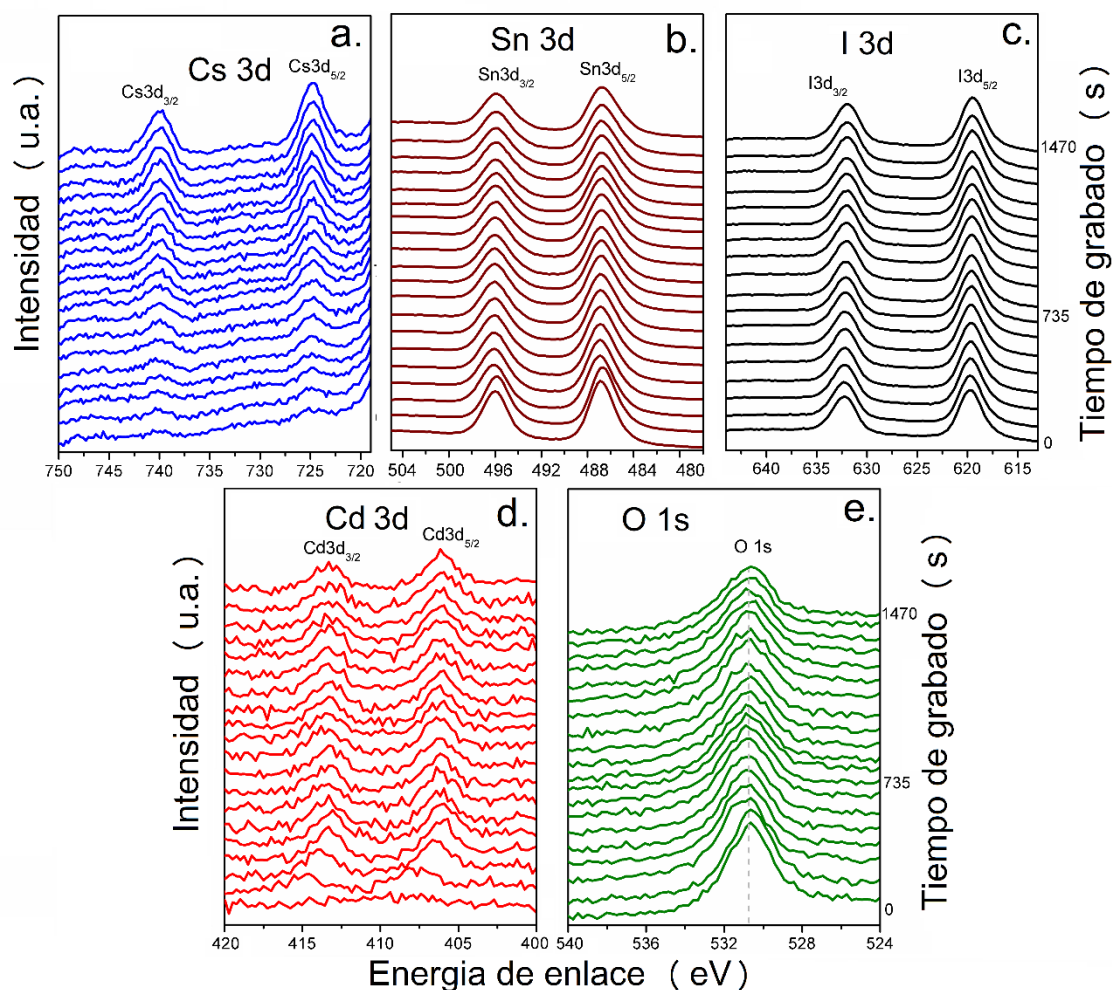
**Figura 4.54.** Curvas J-V para dispositivo (relación molar 1:4, 0.02: 0.08 mol de CsI:SnI<sub>2</sub>) con estructura Vidrio/FTO/CdS/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>/C/Ag y con postratamiento térmico a diferentes temperaturas (a) recién preparado (Asp) y 30 minutos en vacío a (b) 125 °C, (c ) 150 °C, (d) 175 °C y (e) 200 °C. Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.

**Tabla 4.5.** Parámetros sobre el rendimiento solar para dispositivos con estructura Vidrio/FTO/CdS/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>/C/Ag y con postratamiento térmico a diferentes temperaturas. Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.

Temperatura	Características J-V			
	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
Asp	0.11	0.13	0.26	0.00
125 °C	0.36	0.17	0.36	0.02
150 °C	0.77	0.31	0.37	0.09
175 °C	0.22	0.12	0.31	0.01
200 °C	-	-	-	-

La difusión de Cd a través de la perovskita puede analizarse evaluando los perfiles de profundidad o decapados de la composición de las muestras obtenidas por XPS grabando la superficie de las películas usando iones de Ar<sup>+</sup>. La **Figura 4.55(a-e)** muestra los espectros de alta resolución del perfil de profundidad XPS de O 1s, Cd 3d, Cs 3d, Sn 3d e I 3d para la película Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> depositada en Vidrio/FTO/CdS en relación molar 1:4 y con postratamiento térmico a 150 °C. La difusión superficial de Sn e I sobre la película aumenta durante la exposición ambiental en relación con la cantidad de Cs [78], esto se observa en la **Figura 4.55a**. La profundidad de los espectros XPS de alta resolución de los perfiles de profundidad de Cs 3d es muy baja en comparación con Sn 3d o I 3d. La difusión de Cd se puede observar a través de la superficie de perovskita analizada por los perfiles de profundidad de los espectros XPS de alta resolución.

Como mencionamos anteriormente, la difusión de Cd aumenta en la superficie de la perovskita con el aumento de la temperatura en el postratamiento térmico al vacío, como se ve en los perfiles de profundidad Cs 3d para el postratamiento de la muestra en vacío a 200 °C durante 30 min (**Figura 4.56a**) en comparación con el postratamiento de muestras en vacío a 150 °C (**Figura 4.55**) y las muestras recién preparadas (Asp) (**Figura 4.57**)

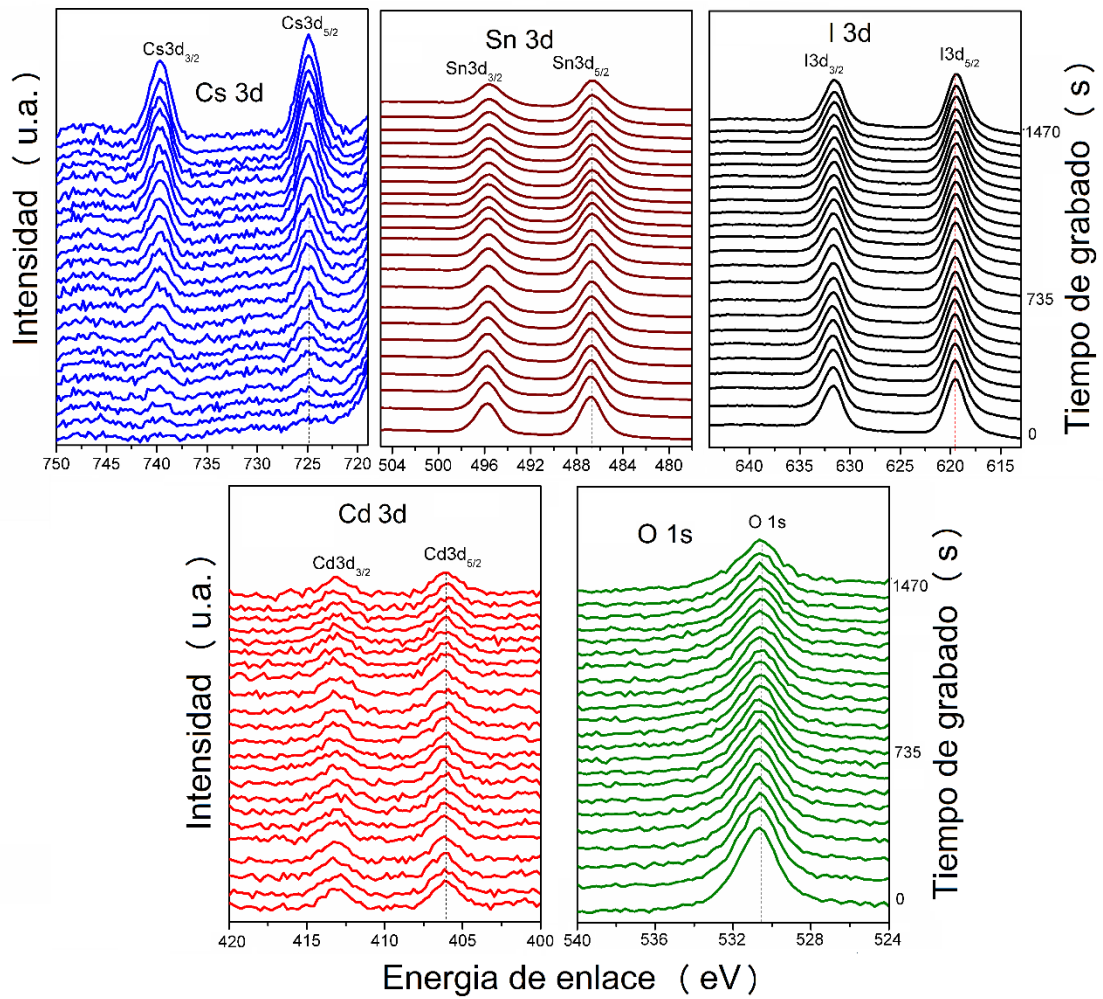


**Figura 4.55.** Perfil de profundidad XPS de O 1s, Cd 3d, Cs 3d, Sn 3d e I 3d para la película  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  depositada en vidrio/FTO/CdS en 0.02: 0.08 mol a  $100^\circ\text{C}$ , y calentado al vacío a  $150^\circ\text{C}$  durante 30 min. Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.

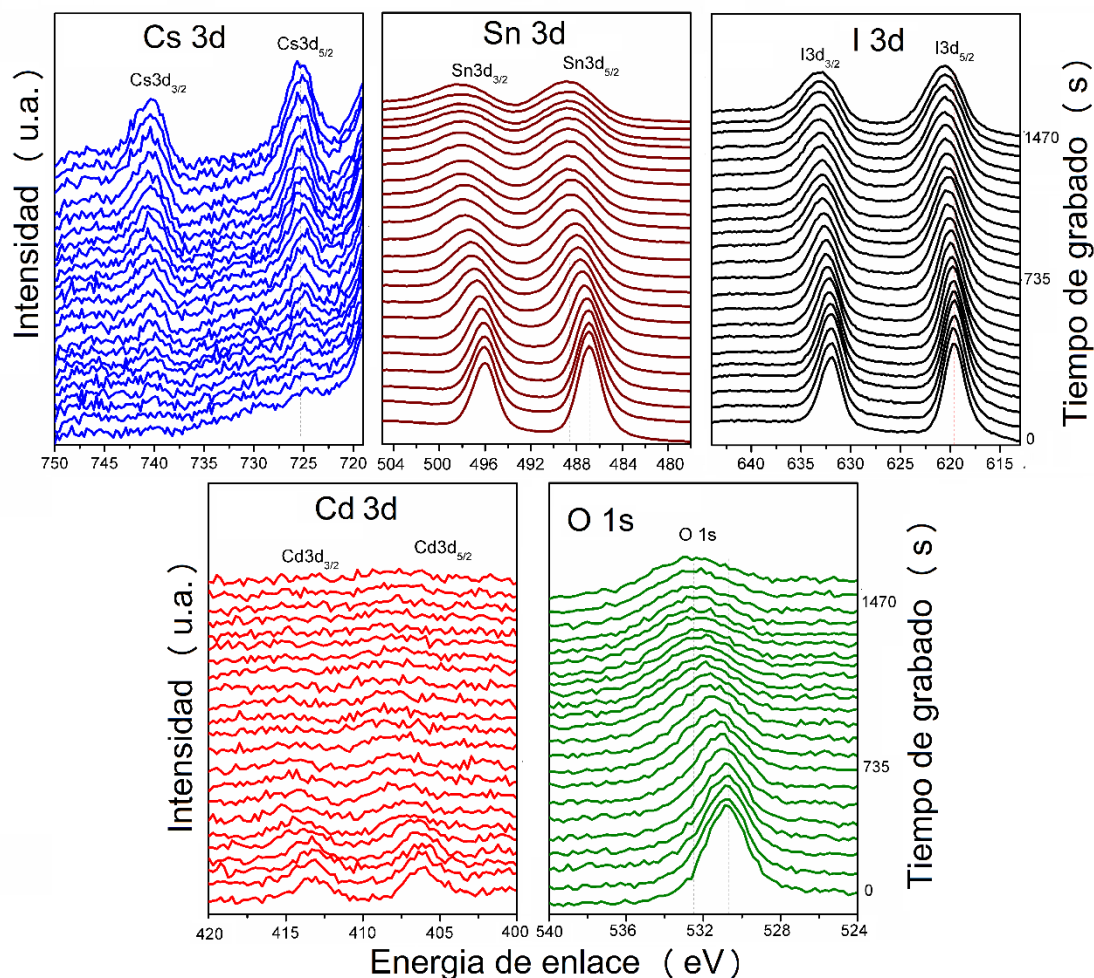
Otra razón para el rendimiento no beneficioso de las celdas solares es la formación de oxígeno residual que puede reaccionar con compuestos basados en Cs(Sn) para formar  $\text{Cs}_2\text{O}$ , subóxidos de  $\text{Cs}_N\text{O}$  (donde  $N \approx 7$ ), clúster  $\text{Cs}_{11}\text{O}_{13}$  y  $\text{SnO}_2$  [127]. Estas fases podrían afectar la estructura cristalina o morfológica, así como la movilidad de los portadores de carga del compuesto  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  [68].

Como podemos ver en el análisis de los perfiles de profundidad de los espectros XPS de alta resolución, la intensidad de O 1s, el oxígeno está presente en toda la superficie de la muestra, esto probablemente se deba a que la deposición por spray se realizó en condiciones ambientales. Los perfiles de profundidad para el postratamiento térmico de

la muestra en vacío a 200 °C durante 30 min (**Figura 4.56b**), el Sn 3d<sub>5/2</sub> tiene un desplazamiento a 486.9 eV desde 488.9 eV debido a la formación de SnO<sub>2</sub> [127].



**Figura 4.56.** Perfil de profundidad XPS de O 1s, Cd 3d, Cs 3d, Sn 3d e I 3d para la película Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> depositada en vidrio/FTO/CdS en 0.02: 0.08 mol a 100 ° C, de las muestras recién preparadas (Asp). Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.



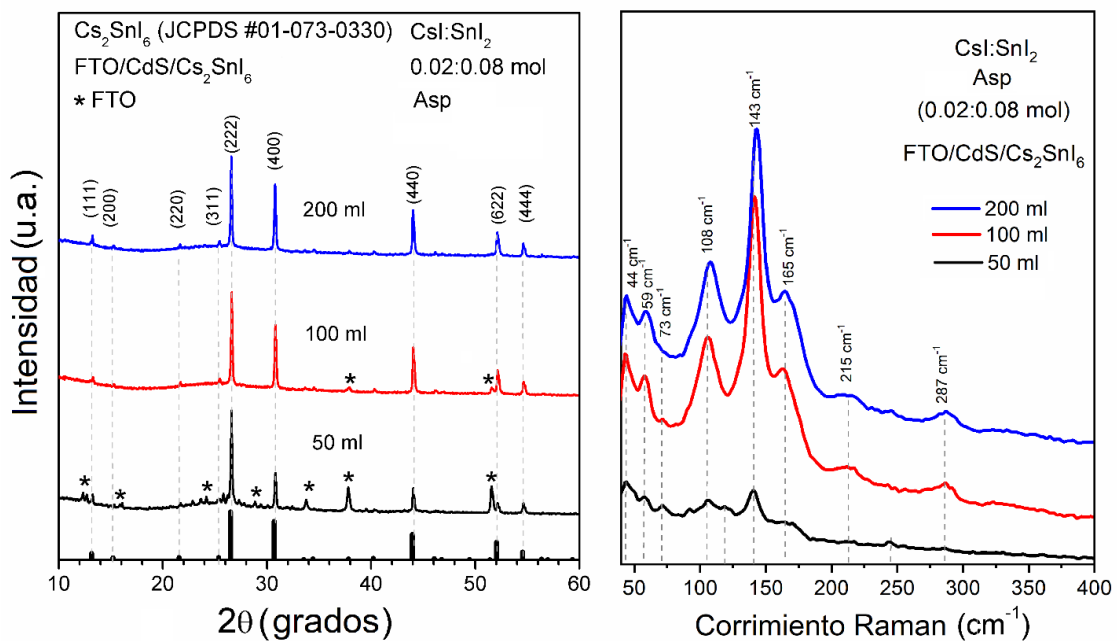
**Figura 4.57.** Perfil de profundidad XPS de O 1s, Cd 3d, Cs 3d, Sn 3d e I 3d para la película  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  depositada en vidrio/FTO/CdS en 0.02: 0.08 mol a  $100^\circ\text{C}$ , en vacío a  $200^\circ\text{C}$  durante 30 min Reproducido de [73] con permiso de Elsevier, 2020.

#### 4.3.5 Efecto del espesor de las películas de $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$

Para estudiar el efecto del espesor de las películas de perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  en el rendimiento fotovoltaico del dispositivo, sintetizamos las películas de perovskita sobre Vidrio/FTO/CdS a  $100^\circ\text{C}$ , variando el volumen de disolvente precursor de DMF en 50, 100 y 200 ml, con relación molar 0.02:0.08 mol de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$  y se sometieron a un postratamiento térmico en horno de vacío a  $150^\circ\text{C}$  por 30 minutos.

La **Figura 4.58a** muestra el patrón de difracción de rayos X de las la muestras sobre Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , variando solo la cantidad de disolvente precursor de DMF en 50, 100 y 200 ml, podemos observar la fase pura de la doble perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ .

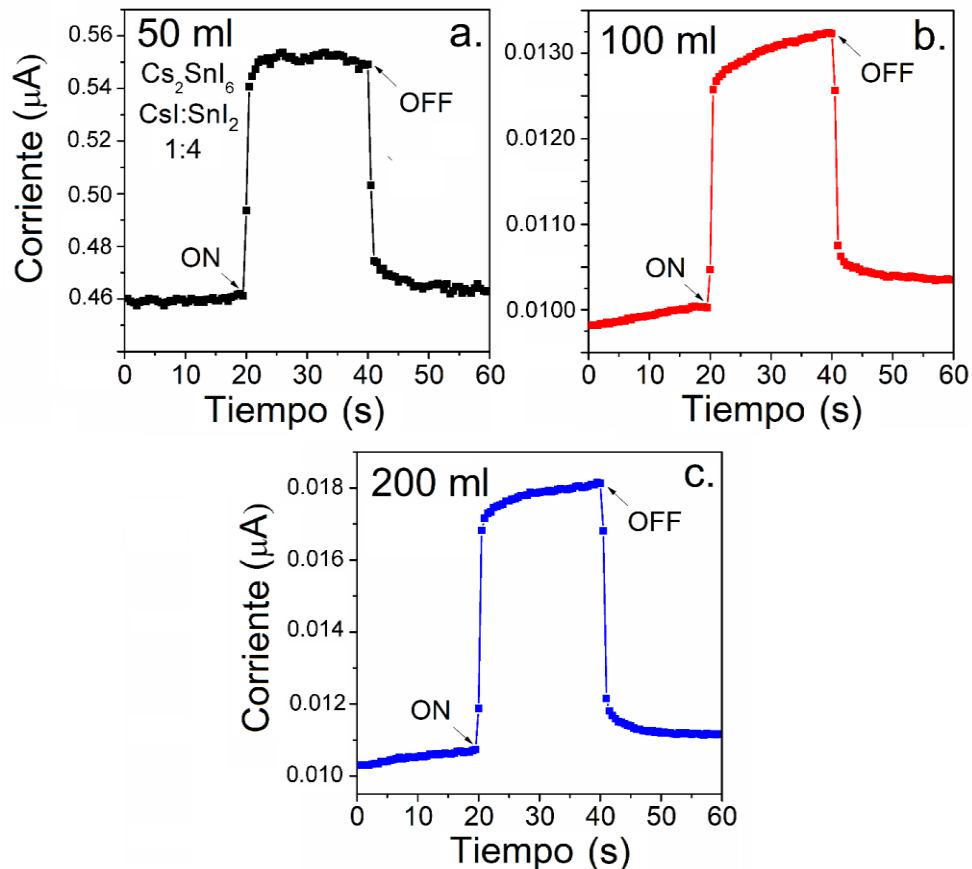
Cuando se sinteriza una película de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  en 50 ml de disolvente precursor de DMF en el dispositivo fotovoltaico, los picos de DRX correspondientes al sustrato FTO también están presentes como se muestra en la figura, esto se debe al menor espesor de estas películas. Además, el espesor promedio de las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  fue de aproximadamente 0.5, 1.0 y 2.0  $\mu\text{m}$ , usando 50, 100 y 200 ml de disolvente DMF, respectivamente, medido por perfilometría. No se observan cambios significativos en los modos vibracionales Raman **Figura 4.58b**, cuando se cambia la cantidad de disolvente precursor de DMF en 50, 100 y 200 ml.



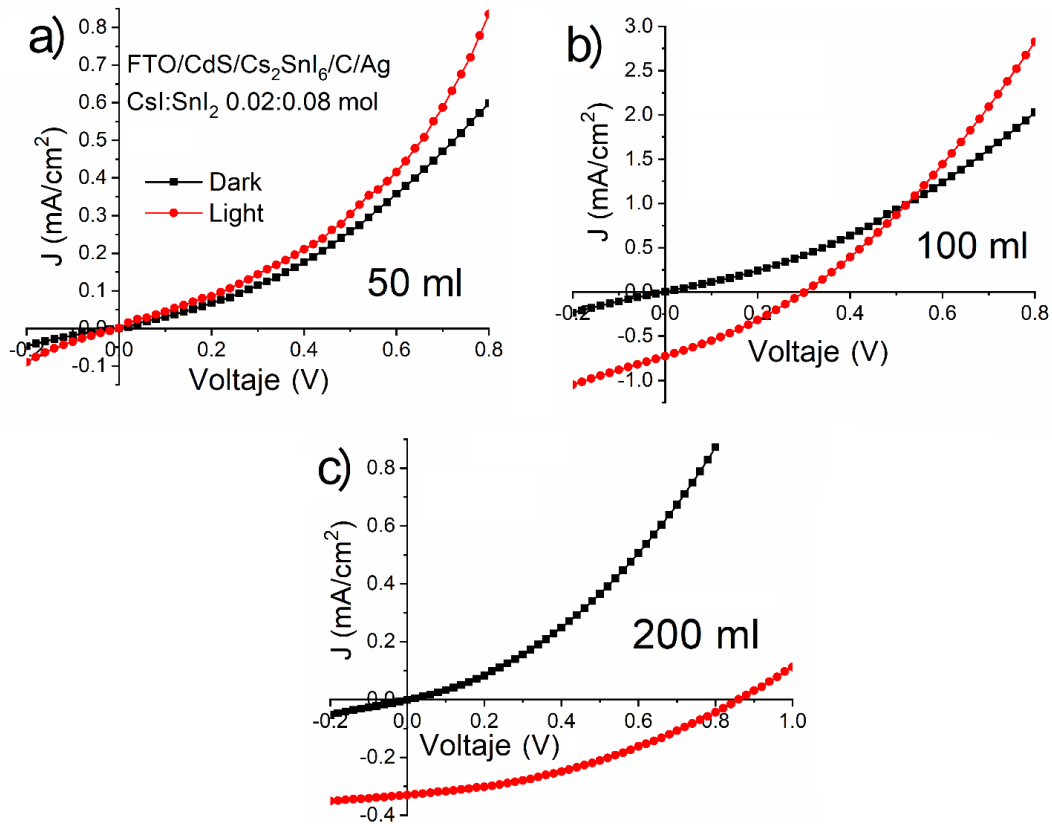
**Figura 4.58.** (a) Patrón de DRX y (b) espectros Raman de película de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  depositada sobre Vidrio/FTO/CdS en 0.02:0.08 mol a  $100^\circ\text{C}$ , usando 50, 100 y 200 ml de solución precursora.

La **Figura 4.59(a-c)** muestra la foto-respuesta corriente-tiempo ( $I - t$ ) aplicando un voltaje de 10 V. Para película de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  con relación molar de precursores de 0.02:0.08 mol depositado a  $100^\circ\text{C}$  y aplicando un postratamiento térmico en horno de vacío a  $150^\circ\text{C}$  durante 30 min, variando solo la cantidad de disolvente precursor de DMF en 50, 100 y 200 ml, los valores calculados de fotosensibilidad ( $S$ ) fueron 0.20, 0.33 y 0.73, respectivamente. Es evidente un aumento en la fotosensibilidad con respecto al aumento en el volumen o el espesor, esto podría correlacionarse muy bien con el aumento en el valor de  $J_{\text{sc}}$  y  $V_{\text{oc}}$  para los dispositivos de celdas solares de perovskitas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ ,

como se muestra en la **Figura 4.60(a-c)**. La mejor eficiencia de conversión de energía se observó usando una película de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  con 200 ml de disolvente precursor de DMF, este dispositivo presenta parámetros fotovoltaicos de  $J_{\text{CS}} = 0.33 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{\text{OC}} = 0.86 \text{ V}$  y  $\text{FF} = 0.37$ , lo que resulta en un PCE de 0.11%. Cabe señalar que, en la variación del espesor de las películas de perovskita, el electrodo de carbono se pintó antes del postratamiento térmico, lo que resultó en una pequeña mejora en los parámetros fotovoltaicos. Aunque el PCE es bajo en comparación con los dispositivos presentados en investigaciones anteriores [62], pero nuestro dispositivo solar obtuvo un excelente valor de  $V_{\text{OC}}$ , este es un avance importante para ser la primera celda solar basada en  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  con una estructura completamente inorgánica y sin la utilización de una capa transportadora de huecos (HTL) como el spiro-OMeTAD.



**Figura 4.59.** Foto-respuesta de la película  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  en 0.02: 0.08 mol usando (a) 50 ml, (b) 100 ml y (c) 200 ml de solución precursora depositado a  $100^\circ \text{C}$  y aplicando postratamiento térmico en vacío a  $150^\circ \text{C}$  durante 30 minutos. Voltaje de polarización aplicado de 10 V.



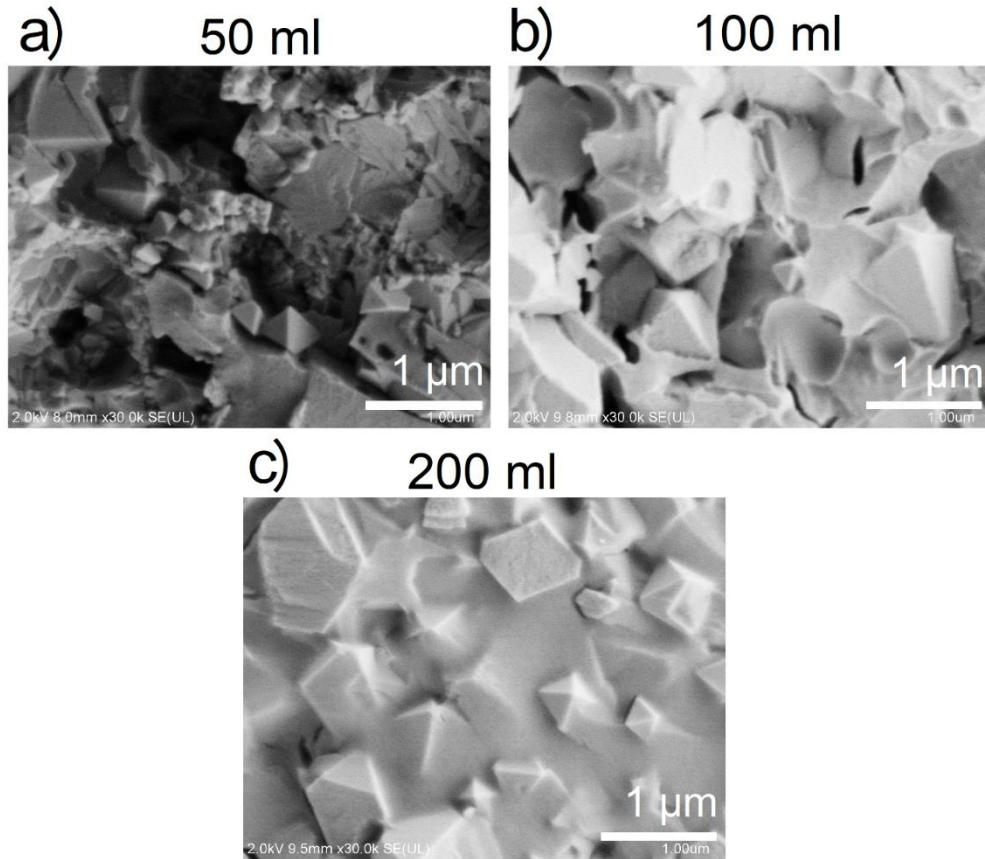
**Figura 4.60.** Curvas J-V para dispositivo (relación molar 1: 4, 0.02: 0.08 mol de CsI:SnI<sub>2</sub>) con estructura Vidrio/FTO/CdS/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>/C/Ag y con postratamiento térmico a 150 °C por 30 minutos, usando (a) 50 ml, (b) 100 ml y (c) 200 ml de solución precursora.

**Tabla 4.6.** Parámetros sobre el rendimiento solar para dispositivos con estructura Vidrio/FTO/CdS/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>/C/Ag, usando diferentes volúmenes de solución precursora en 50, 100 y 200 ml de DMF.

Solución Precursora(ml)	Características J-V			
	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
50	-	-	-	-
100	0.30	0.73	0.31	0.07
200	0.86	0.33	0.37	0.11

La **Figura 4.61(a-c)** exhibe la morfología de las películas Vidrio/FTO/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> a 0.02:0.08 mol de CsI:SnI<sub>2</sub> usando 50, 100 y 200 ml de solución precursor, depositado a 100 °C y aplicando un postratamiento térmico al vacío a 150 °C por 30 minutos. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la superficie de las películas muestran que las muestras formadas con 200 ml de DMF presentan una mejor morfología

con menos porosidad y mayor uniformidad, además presentan una capa casi continua en la superficie de la película. La forma geométrica presente en las películas muestra la morfología cristalina típica de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  [60, 72].



**Figura 4.61.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido para películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  depositadas en FTO en 0.02:0.08 mol a  $100^\circ\text{C}$ , y calentadas al vacío a  $150^\circ\text{C}$  durante 30 minutos usando (a) 50 ml, (b) 100 ml y (c) 200 ml de solución precursora. Las micrografías fueron capturadas con una magnificación de 30.0 k con un voltaje de aceleración de 2 kV.

#### 4.4 PELÍCULAS DE $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ OBTENIDAS POR SPRAY Y VAPOR DE YODO

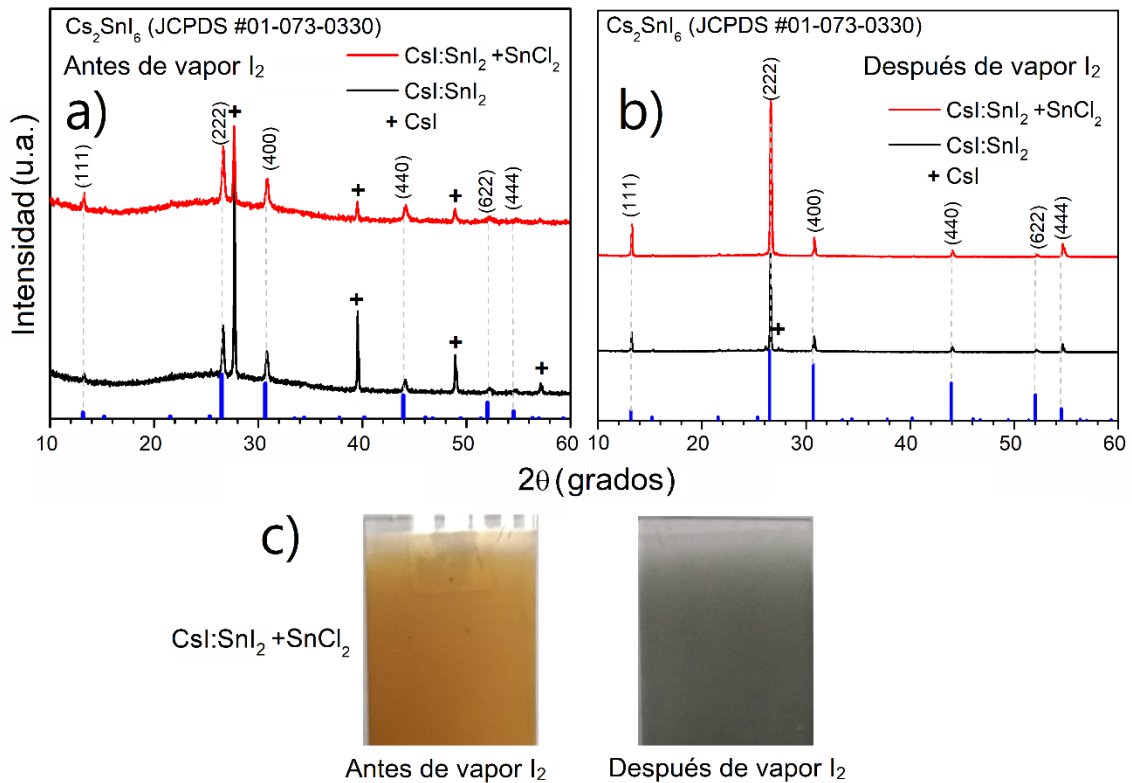
Este proceso de horneado de vapor de yodo abre una nueva vía para tratar los defectos relacionados con la vacante de yodo en los materiales de perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . En la sección 4.2, se detalla la buena estabilidad de películas usando una mezcla de haluros en la perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ . Además, en la sección 4.3 se obtuvo la fase de perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  en relaciones molares no estequiométricas de polvos precursores de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$  (1:3,

1:4, donde 1 = 0.01 mol). Pero cuando usamos una relación estequiométrica, las películas presentan impurezas de CsI, como muestra los resultados de DRX de la **Figura 4.36**. En el siguiente experimento se depositaron películas delgadas de CsI:SnI<sub>2</sub> y películas de CsI:SnI<sub>2</sub>+SnCl<sub>2</sub> (15%) a través del recubrimiento por spray de un solo paso, seguido de un proceso de horneado en vapor de yodo, para poder crear una película enriquecida con I y al mismo tiempo eliminar las impurezas de CsI. Los patrones de difracción de rayos X de las películas mostraron la formación de fase Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> cúbica pura. Además, analizamos la morfología y la composición elemental de las películas formadas antes y después de los vapores de yoduro. También se evaluaron las propiedades ópticas y eléctricas de las películas.

Anteriormente concluimos que la técnica de spray es un método conveniente para producir películas delgadas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>, pero se necesitan relaciones de precursores no estequiométricas. En principio, CsI y SnI<sub>2</sub> con una relación molar de 1:2 podrían producir películas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> sin ninguna segunda fase. Sin embargo, es muy probable que se presenten impurezas de CsI en la películas, debido que el SnI<sub>2</sub> (el cual surge con la oxidación del estaño de Sn<sup>2+</sup> a Sn<sup>4+</sup>) es susceptible a la descomposición térmica al realizar el proceso de deposición a altas temperaturas (~ 150 °C) y no forma una película continua [58, 77].

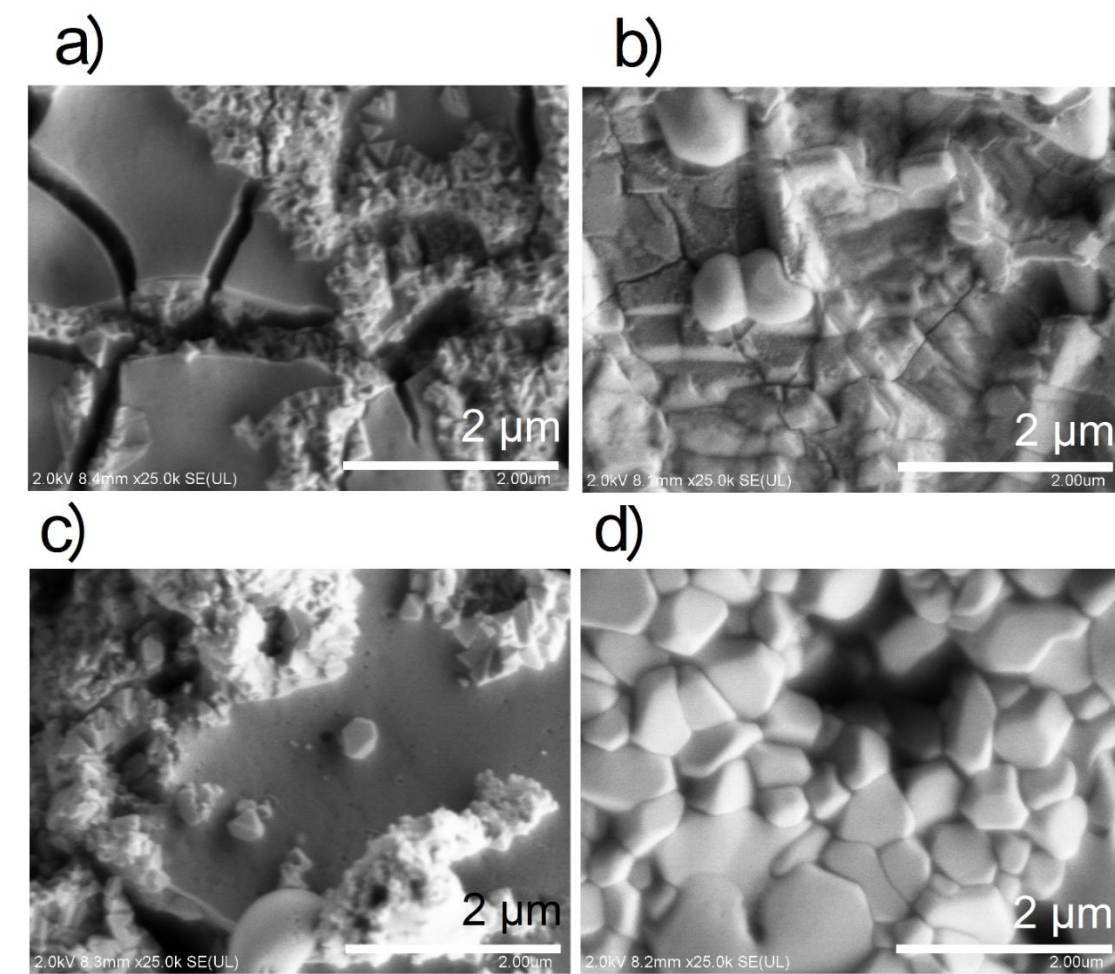
La **Figura 4.62a** muestra los patrones de DRX para las películas CsI:SnI<sub>2</sub> y CsI:SnI<sub>2</sub>+SnCl<sub>2</sub> (15%). Debido a la baja concentración de dopaje de SnCl<sub>2</sub>, no esperamos observar dopaje por sustitución dentro de la red cristalina de la perovskita, demostrado por la poca variación en la composición, lo que si resalta en la disminución de la intensidad de los picos correspondientes a las impurezas de CsI, podría ser a una mejora en la estabilidad de las películas, así como lo han demostrado investigaciones anteriores al dopar materiales de perovskitas con SnCl<sub>2</sub> [128]. Al exponer las películas en vapor de yodo (**Figura 4.62b**), se logró una fase pura de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> bajo una temperatura de horneado relativamente igual que la temperatura usada en la deposición por spray. El proceso de horneado de vapor de yodo desempeña dos funciones clave en la síntesis de perovskita Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>, en primer lugar lograr la estequiometría correcta y en segundo proporcionar un exceso de yodo para suprimir la densidad del defecto [77]. Los picos en los valores 2θ:

13.1, 26.5, 30.7, 43.9, 52.0 y 54.5°, corresponden a los planos atómicos de (111), (222), (400), (440), (622) y (444), respectivamente. Se puede ver claramente en la **Figura 4.62b** para las películas que todos los picos provienen de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  y no hubo pico de CsI. La existencia de impurezas de CsI es muy común en perovskitas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  por otro proceso de síntesis [62].



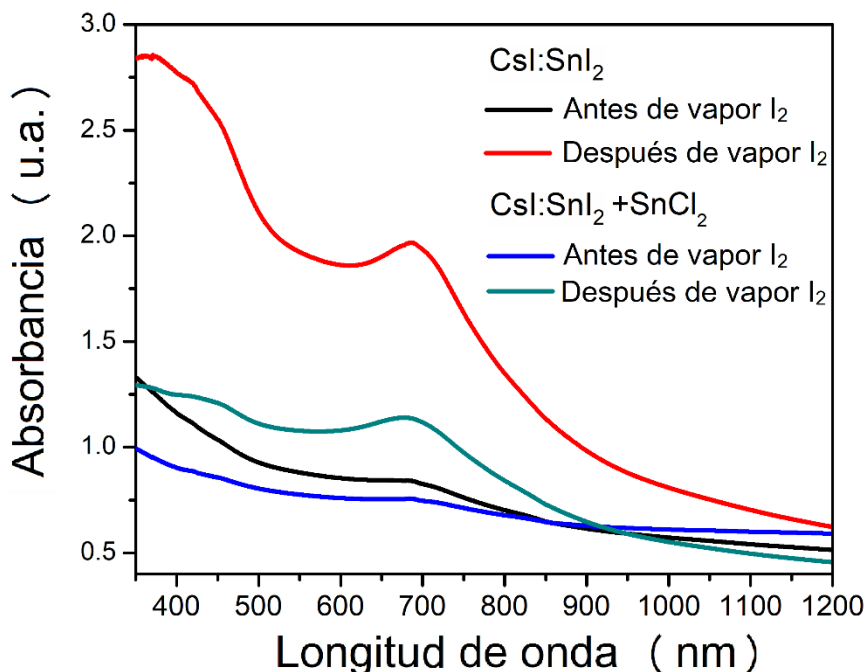
**Figura 4.62.** Patrones de DRX para películas delgadas de  $\text{CsI:SnI}_2$  y  $\text{CsI:SnI}_2 + \text{SnCl}_2$  (15%), (a) antes y (b) después de la exposición a vapores de yoduro. (c) Imagen óptica de películas delgadas de  $\text{CsI:SnI}_2 + \text{SnCl}_2$  (15%), antes y después de la exposición a vapores de yoduro.

La **Figura 4.63** muestra las imágenes SEM de las películas de  $\text{CsI:SnI}_2$  y  $\text{CsI:SnI}_2 + \text{SnCl}_2$  (15%) depositadas por spray antes y después de la exposición a vapores de yoduro. Los cristales de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  se pueden ver claramente a partir de la imagen SEM que se muestra en la **Figura 4.63d**, con un tamaño de grano promedio de 250 nm, una morfología muy similar se presenta en investigaciones anteriores [77]. Además, la imagen SEM muestra una morfología sustancialmente diferente antes y después de la exposición a vapor de yodo, que implica una mejor morfología con menos porosidad y mayor uniformidad.



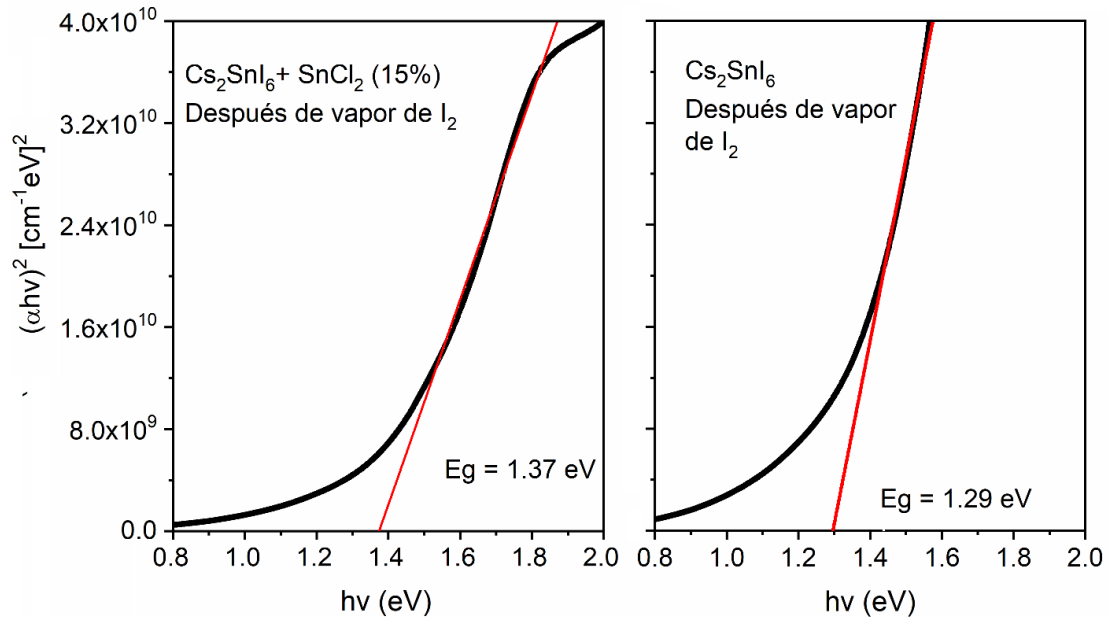
**Figura 4.63.** Micrografías electrónicas de barradura SEM de película delgada CsI:SnI<sub>2</sub> y CsI:SnI<sub>2</sub> + SnCl<sub>2</sub> (15%), (a) antes y (b) después de la exposición a vapores de yodo. de SEM para película delgada CsI:SnI<sub>2</sub> + SnCl<sub>2</sub> (15%), (c) antes y (d) después de la exposición a vapores de yodo. Con magnificación de 25K y voltaje de aceleración de 2kV.

Para determinar las propiedades ópticas, los espectros de absorbancia de la película delgada de CsI:SnI<sub>2</sub> y CsI:SnI<sub>2</sub> + SnCl<sub>2</sub> (15%), antes y después de la exposición a vapores de yodo, se midieron en el rango de longitud de onda de 350-1200 nm (**Figura 4.64**). En el rango visible de hasta 700 nm, el espectro de absorción presenta un incremento o una banda la cual es mayormente notable para las películas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> después de los vapores de yoduro, este comportamiento es comparable con perovskitas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> [129] y de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> [77] presentadas en investigaciones anteriores.



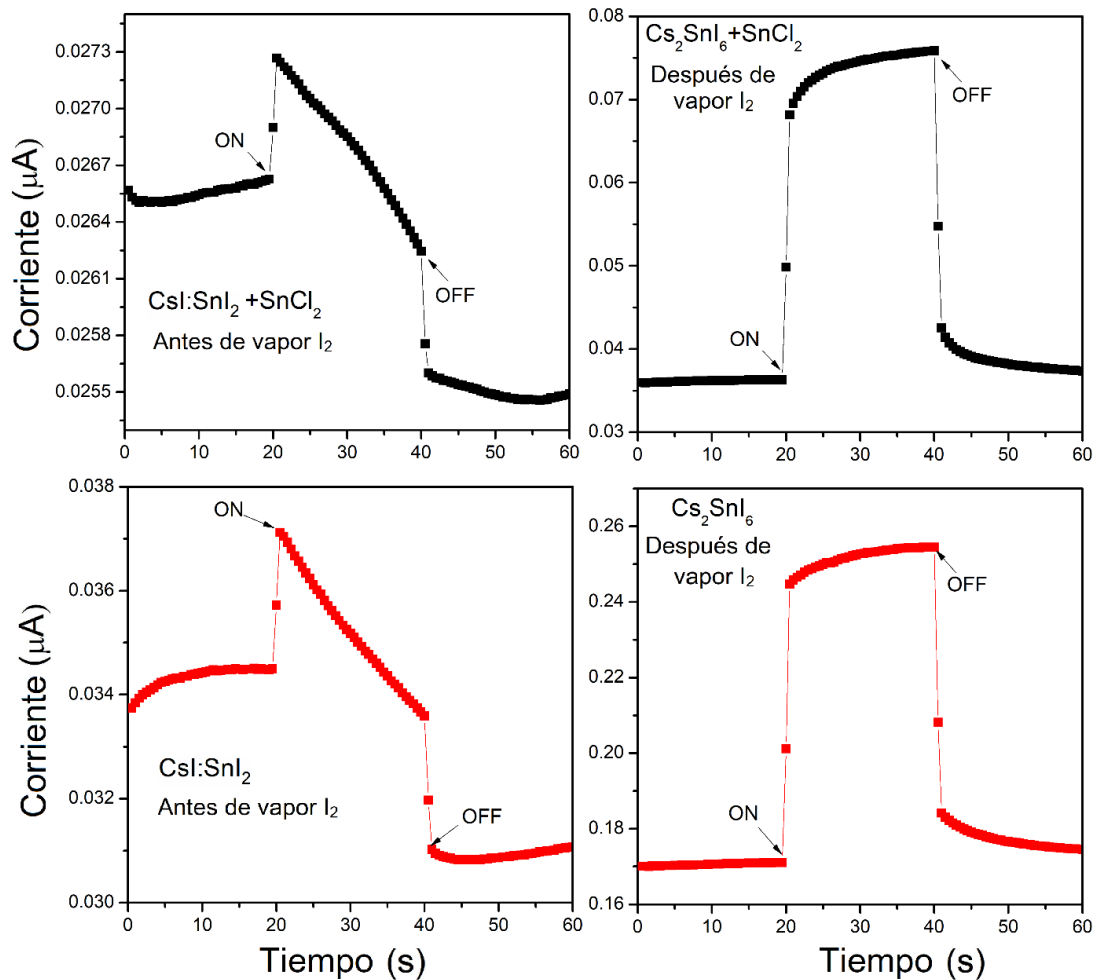
**Figura 4.64.** Los espectros de absorción UV-Vis-NIR para la película delgada CsI:SnI<sub>2</sub> y CsI:SnI<sub>2</sub> + SnCl<sub>2</sub> (15%), antes y después de la exposición a vapores de yoduro.

La brecha de energía de las películas delgadas se estimó usando la gráfica de Tauc, como material de brecha de energía directa, la variación de  $(\alpha h\nu)^2$  con energía de fotón  $h\nu$  se representa en la **Figura 4.65**. El valor de la brecha de energía se determina a partir de la intersección de la regresión lineal (línea roja) en el eje de energía ( $h\nu$ ). La brecha de energía fue de 1.37 eV y 1.29 eV, para películas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>+SnCl<sub>2</sub> y Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>, respectivamente, el cual se determinó a partir de la gráfica de Tauc. Lo que es consistente con los informes de la literatura, donde los valores de brecha de energía para Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> varían de 1.26 a 1.6 eV [73, 75, 78].



**Figura 4.65.** Evaluación del intervalo de banda óptica de películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  y  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6 + \text{SnCl}_2$  después de la exposición a vapores de yoduro.

La **Figura 4.66** muestra las curvas de foto-respuesta (corriente vs. tiempo) para las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  y  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6 + \text{SnCl}_2$ , antes y después de la exposición a vapores de yodo, usando un voltaje de 10 V. Como se mencionó anteriormente, las curvas muestran la variación de la corriente a través de las muestras bajo oscuridad ( $I_D$ ) e iluminación ( $I_L$ ) a un intervalo de 20 segundos, medición continua para primero en oscuridad, luego bajo luz y finalmente después de apagar la luz. Las películas presentan una mejora en su foto-respuesta después de la exposición a los vapores de yoduro, este se debe a la formación de la fase pura de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  y la eliminación de impurezas de  $\text{CsI}$  de las películas de perovskitas. Para todas las muestras, la magnitud de la corriente oscura estaba en el orden de  $\mu\text{A}$ . A partir de la **Figura 4.66**, los valores de fotosensibilidad calculados fueron 0.47 y 1.08 para películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  y  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6 + \text{SnCl}_2$ , después de la exposición a vapores de yodo, respectivamente, lo que indica un aumento al utilizar polvos de  $\text{SnCl}_2$  en la solución precursora. Para las muestras antes de la exposición a vapores de yodo no es posible calcular los valores de fotosensibilidad debido a la pobre foto-respuesta que presentan, así como se muestra en la figura.



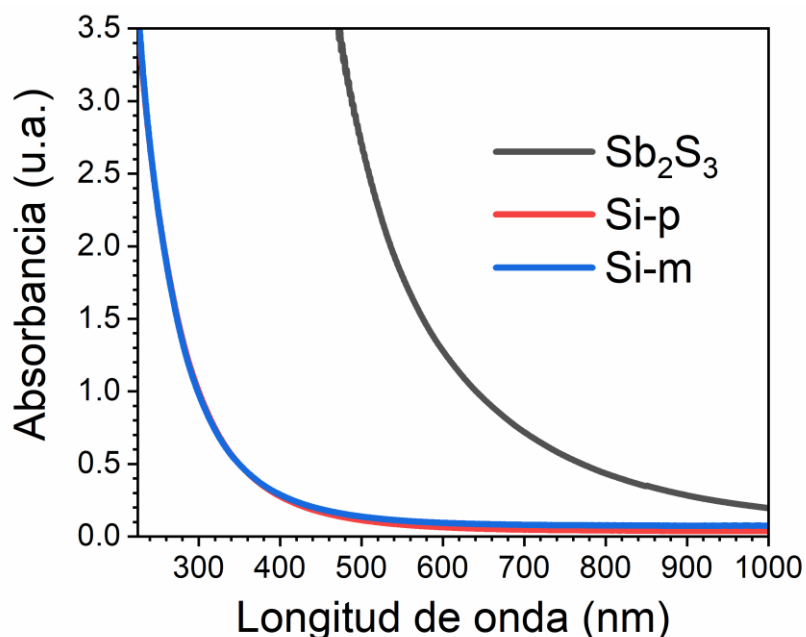
**Figura 4.66.** Foto-respuesta para las películas de película delgada de CsI:SnI<sub>2</sub> + SnCl<sub>2</sub> y CsI:SnI<sub>2</sub>, antes y después de la exposición a vapores de yodo. Voltaje aplicado de 10 V.

#### 4.5 NANOPARTÍCULAS INCORPORADAS EN Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>

Como se ha detallado anteriormente, fue posible la fabricación de una celda solar basada en la perovskita Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> depositada por spray, aunque la eficiencia obtenida fue relativamente baja. Por lo tanto, se busca la mejora de los parámetros fotovoltaicos por medio de la incorporación de nanocoloides de Si-m, Si-p y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> obtenidos por PLAL, en la solución precursora de perovskitas, manteniendo los parámetros presentados por la mejor celda solar. Se mostró en capítulos anteriores la factible fabricación de celdas solares completamente inorgánicas basadas en Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>, pero con eficiencias relativamente bajas.

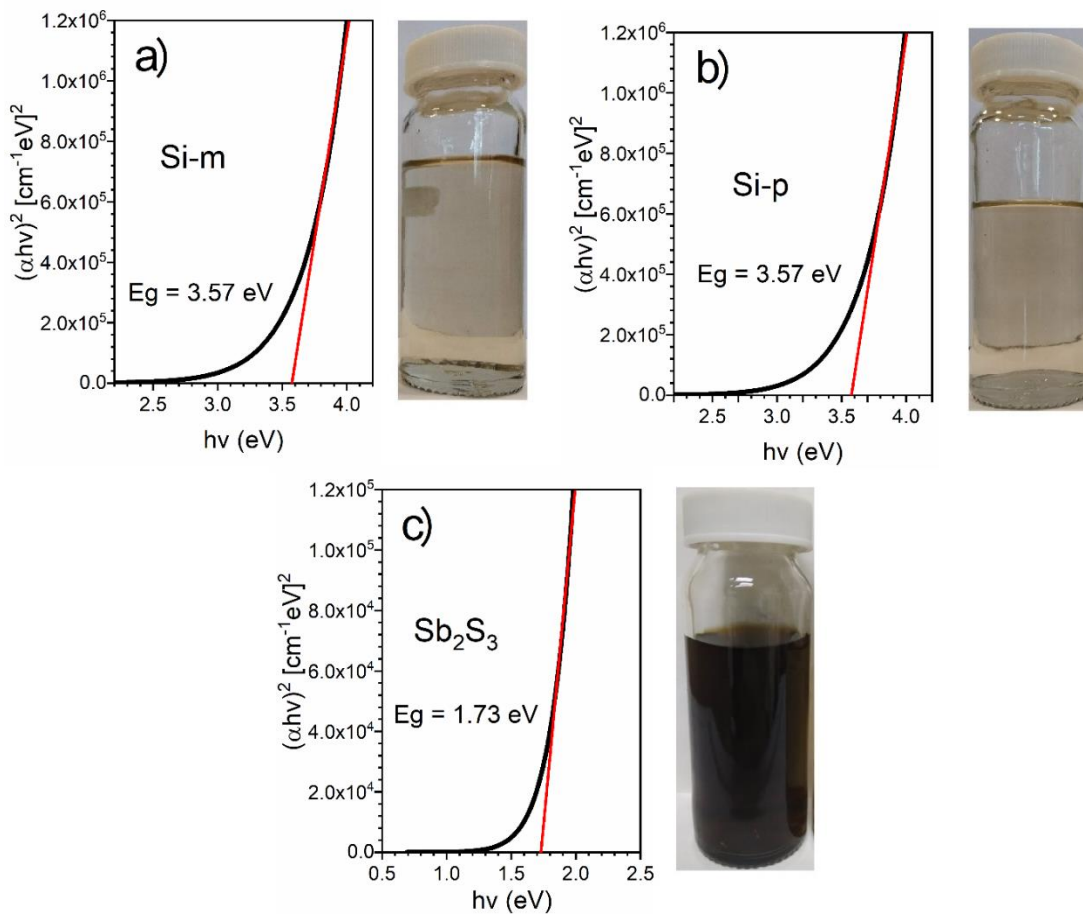
#### 4.5.1 Nanocoloides de Si-m, Si-p y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Se empleó un espectrofotómetro de absorción UV-visible para registrar los espectros de absorción de los nanocoloides en DMF poco después de la síntesis de PLAL. La **Figura 4.67** muestra los espectros de absorción de las nanocoloides de Si-m, Si-p y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en DMF. Los nanocoloides Si-m y Si-p muestran casi el mismo rango de absorción en la región visible. Mientras que en los nanocoloides Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> el de absorción en la región visible aumenta considerablemente. Este cambio se debe al efecto de confinamiento cuántico, así como a los efectos de la morfología de las nanopartículas [103].



**Figura 4.67** Espectros de absorción de nanocoloides de Si-m, Si-p y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en DMF.

Las brechas de banda de las nanopartículas en el medio líquido se estimaron usando el gráfico de Tauc. Las gráficas correspondientes de brecha de energía y las imágenes ópticas de los nanocoloides en el medio líquido se presentan en la **Figura 4.68(a-c)**. El intervalo de banda de los nanocoloides de Si-m y Si-p en DMF fue de 3.57 eV, mientras que para los nanocoloides de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fue de 1.73 eV. La diferencia en el intervalo de banda evaluado es muy significativa. Investigaciones anteriores han demostrado que materiales de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> son prometedores en aplicaciones fotovoltaicas [130], por otra parte es ampliamente conocida la utilización de materiales de silicio en aplicaciones fotovoltaicas, sin embargo no se encuentra información en la literatura de la incorporación de estos materiales en forma de nanocoloides en celdas solares basadas de perovskitas.

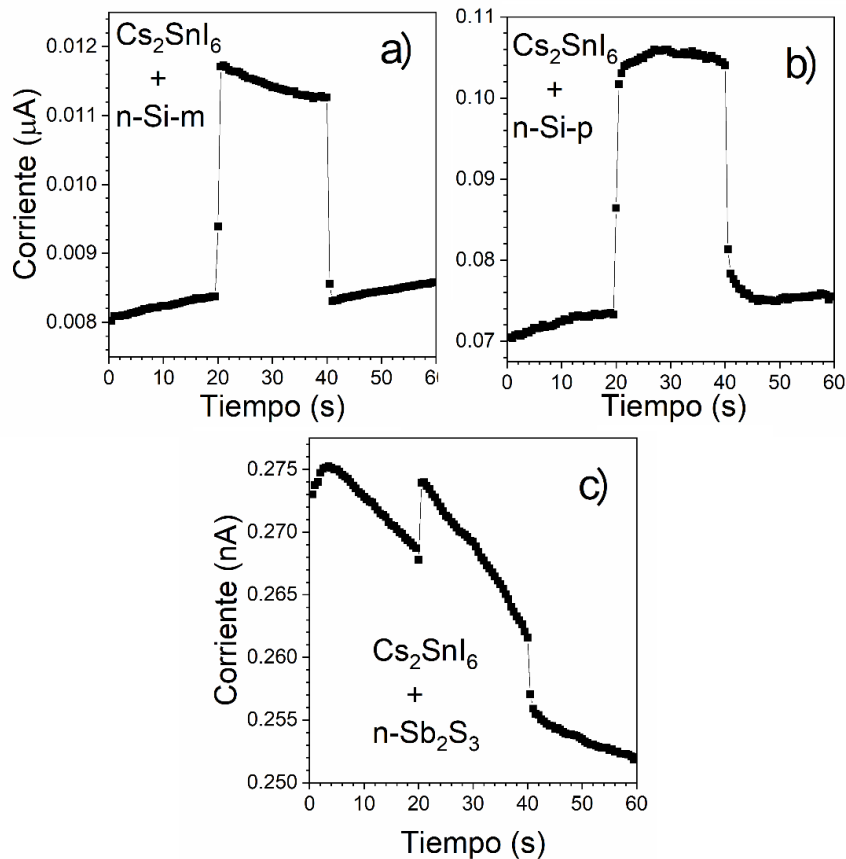


**Figura 4.68.** Brecha de banda de energía e imagen óptica de los nanocoloides de (a) Si-m, (b) Si-p y (c)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en DMF.

#### 4.5.2 Foto-respuesta de películas $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ +Nanocoloides

La **Figura 4.69** muestra las curvas de foto-respuesta (corriente vs. tiempo) para las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  incorporando nanocoloides de Si-m, Si-p y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en la solución precursora, usando un voltaje de 10 V. Las curvas muestran la variación de la corriente a través de las muestras bajo oscuridad ( $I_D$ ) e iluminación ( $I_L$ ) a un intervalo de 20 segundos, medición continua para primero en oscuridad, luego bajo luz y finalmente después de apagar la luz. La magnitud de la corriente oscura estaba en el orden de  $\mu\text{A}$ . A partir de la **Figura 4.69**, los valores de fotosensibilidad calculados fueron 0.38 y 0.43 para películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ +n-Si-m y  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ +n-Si-p, respectivamente, calculados con la fórmula de fotosensibilidad (S) explicada en capítulos anteriores. Para las muestras  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ +n- $\text{Sb}_2\text{S}_3$  no es posible calcular los valores de fotosensibilidad debido a la pobre foto-respuesta que

presentan, así como se muestra en la figura. Las muestras  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6+\text{n-Si}$ , exponen un aumento en la corriente de un orden de magnitud con respecto a las películas sin adición de nanopartículas. Aunque los valores de fotosensibilidad decrecen considerablemente para las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6+\text{n-Si-m}$  y  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6+\text{n-Si-p}$  con respecto a la fase pura  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , horneadas en vacío a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Cabe mencionar que los valores de foto-respuesta de películas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6+\text{Nanocoloides}$  se realizaron a las muestras recién preparadas.



**Figura 4.69.** Foto-respuesta para las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  incorporando nanocoloides de (a) Si-m, (b) Si-p y (c)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en la solución precursora. Voltaje aplicado de 10 V.

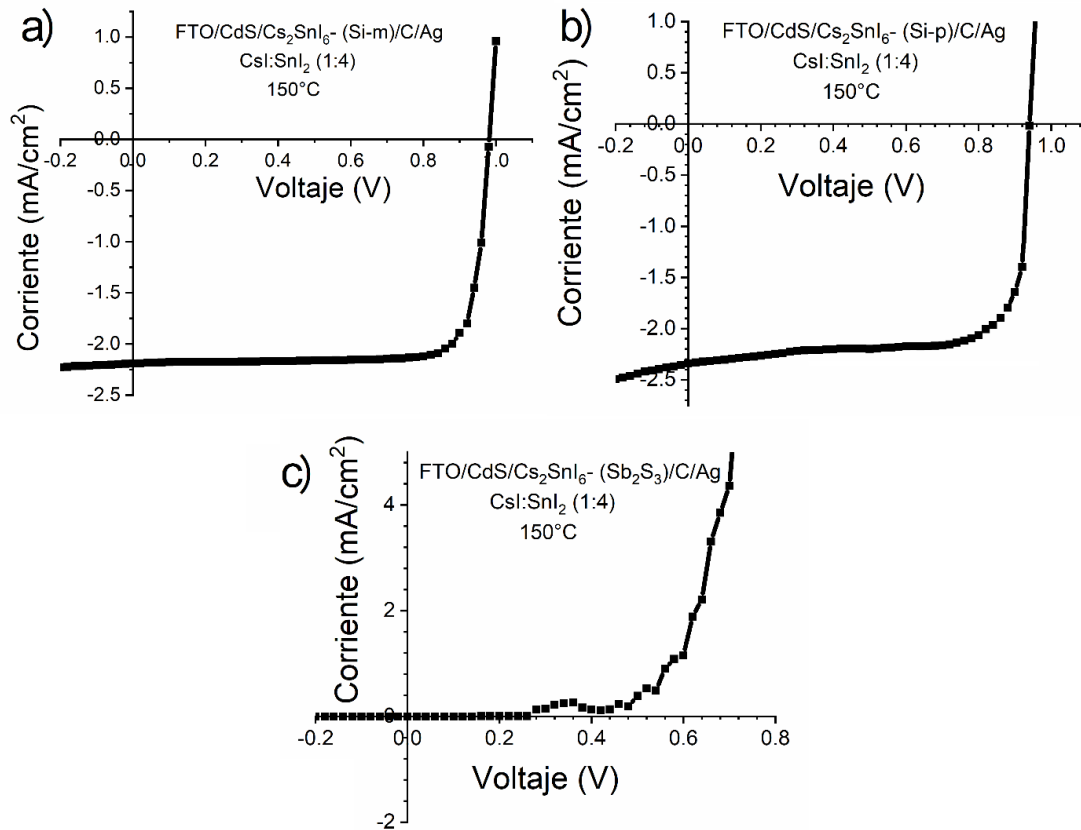
#### 4.5.3 Celdas solares Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6+\text{Nanocoloides}$ /C/Ag

Se fabricaron celdas solares de perovskita de unión p-n sin HTM con la arquitectura: Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6+\text{Nanocoloides}$ /C/Ag. La **Figura 4.70(a-c)** ilustra las características J-V de los dispositivos. Los parámetros fotovoltaicos para los dispositivos solares sin la adición de nanocoloides, vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ /C/Ag son:

$J_{CS} = 0.33 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC} = 0.86 \text{ V}$  y  $FF = 0.37$ , lo que resulta en un PCE de 0.11%, como se informó en el capítulo 4 (**Tabla 4.7**). Debido a la adición de nanocoloides de Si-m y Si-p en las celdas, el rendimiento fotovoltaico es mejor como lo demuestran las respectivas curvas J-V (**Figura 4.70**). La **Tabla 4.7** resume los parámetros fotovoltaicos de los dispositivos. Con la adición de nanocoloides de Si-m la celda solar con estructura Vidrio/FTO/CdS/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>+Si-m/C/Ag, resulto en los parámetros fotovoltaicos de  $J_{CS} = 2.19 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC} = 0.98 \text{ V}$  and  $FF = 0.82$ , resultando en un PCE de 1.76%. Mientras, que con la adición de nanocoloides de Si-p la celda solar con estructura Vidrio/FTO/CdS/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>+Si-p/C/Ag, resulto en los parámetros fotovoltaicos de  $J_{CS} = 2.34 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC} = 0.94 \text{ V}$  and  $FF = 0.78$ , resultando en un PCE de 1.72%. Sin embargo, la adición de nanocoloides de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> dio como resultado un mal rendimiento fotovoltaico como lo indican las curvas J-V en **Figura 4.70c**. El aumento en la densidad de corriente para los dispositivos incorporando nanocoloides de Si-m y Si-p se puede atribuir a un incremento en el espesor de la capa absorbente, y en correlación con el aumento en la fotosensibilidad de las muestras [106]. Además, la mejora en la eficiencia debido a la adición de nanopartículas de Si-m y Si-p en la perovskita también puede asignarse a que las nanopartículas de Si ayuda a suprimir la recombinación de carga y, por lo tanto, mejora el voltaje de circuito [131, 132]. A pesar de los buenos parámetros fotovoltaicos obtenidos con la adición de nanopartículas a las películas Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>, se presentaron problemas con la reproducibilidad de estos resultados.

**Tabla 4.7.** Parámetros sobre el rendimiento solar para dispositivos con estructura Vidrio/FTO/CdS/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>+nanocoloides/C/Ag incorporando nanocoloides a la solución precursora.

Muestra	Características J-V			
	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>	0.86	0.33	0.37	0.11
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub> +Si-m	0.98	2.19	0.82	1.76
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub> +Si-p	0.94	2.34	0.78	1.72
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub> +Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-	-	-	-



**Figura 4.70.** Curvas J-V para dispositivo solar fotovoltaico con estructura Vidrio/FTO/CdS/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>+nanocoloides/C/Ag, para nanocoloides de (a) Si-m, (b) Si-p y (c) Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

## CONCLUSIONES

### ❖ Películas delgadas de $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$

Se prepararon con éxito películas delgadas de perovskita de haluro de cesio y estaño enriquecido con cloro ( $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ ) mediante recubrimiento por spray en un solo paso, utilizando una disolución precursora en DMF que contiene  $\text{CsCl}$ ,  $\text{SnCl}_2$  y polvo de  $\text{I}_2$ . Se determinó que se forman películas homogéneas y uniformes de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  a temperaturas de sustrato entre 100 °C y 150 °C.

La composición elemental y sus estados químicos se determinaron mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Se evaluaron las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas de perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  con diferentes valores de  $x$  (0, 0.15, 0.19, 0.22 y 0.25). Por lo tanto, la composición de la fase en solución sólida se puede cambiar por la variación de  $\text{I}_2$  en la solución precursora que a su vez afecta las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas. Se observó que no hay un cambio significativo en la brecha de energía con la variación de temperatura, sin embargo, con la variación en la concentración de  $\text{I}_2$  se obtuvo un intervalo de banda sintonizable, de 1.5 eV a 3.1 eV. Los mejores resultados fueron mostrados por las películas con estequiometría  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{0.19}\text{Cl}_{5.81}$ , cuando  $x = 0.19$ .

Los estudios de estabilidad establecieron que las películas de perovskita eran estables bajo exposición ambiental. Por lo tanto, los resultados han demostrado que la deposición por spray es un método reproducible para sintetizar perovskitas estables de haluro de estaño sin plomo.

### ❖ Películas delgadas de $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$

Se depositó con éxito películas de doble perovskita con la fase pura  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  a través de spray de una solución precursora que contiene sales de  $\text{CsI}$  y  $\text{SnI}_2$  en relaciones molares no estequiométricas. Las soluciones precursoras se prepararon por disolución directa de polvos en DMF, sin la necesidad de sinterización u otros procesos para obtener los polvos de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . El análisis espectral de DRX y Raman mostró la formación de la fase  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  cúbica utilizando una solución precursora que contenía un exceso de yoduro de estaño. El valor del intervalo de banda óptica o brecha de energía de las películas fue

de 1.30 eV y las películas mostraron fotoconductividad. Los estudios de estabilidad establecieron que las películas de perovskita eran estables bajo exposición ambiental hasta por 3 meses y a temperaturas por debajo de 200 °C en horno de vacío. Además, fabricamos una celda solar completamente inorgánica con estructura Vidrio/FTO/CdS/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>/C/Ag, utilizando películas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> formadas en diferentes condiciones. Después del postratamiento térmico a 150 °C, se mejoró el rendimiento del dispositivo y mostró parámetros fotovoltaicos: V<sub>OC</sub> aumentó a 0.86 V, J<sub>CS</sub> a 0.33 mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0.37 y PCE de 0.11%. Por lo tanto, nuestros resultados han demostrado que la deposición por spray es un método reproducible para sintetizar perovskita de yoduro de estaño de cesio estable para todas las celdas solares de unión p-n inorgánica y otros dispositivos optoelectrónicos.

#### ❖ Películas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> obtenidas por spray y vapor de yodo

Se logró obtener películas de perovskitas con la fase pura de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> por un método de dos pasos, primeramente, deposición por spray de la solución precursora seguido de la exposición en vapor de yodo. La incorporación de polvos de SnCl<sub>2</sub> dio como resultado un aumento en la fotosensibilidad de las películas. A pesar de obtener la fase deseada de perovskita, ha sido muy difícil la reproducción del método de dos pasos presentados, por lo que son necesarias más investigaciones sobre el tiempo, temperaturas y otras condiciones al exponer las películas a vapores de yodo.

#### ❖ Nanopartículas en Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>

Mediante la adición de nanopartículas de Si-m y Si-p obtenidas mediante ablación de laser pulsado en líquido, en la solución precursora de perovskitas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> se obtuvieron películas depositadas por spray. Estas películas se utilizaron como material absorbente, y se fabricaron dispositivos fotovoltaicos libres de HTM con arquitectura: Vidrio/FTO/CdS/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>+nanocoloides/C/Ag. Con la incorporación de las nanopartículas se logró incrementar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos de 0.11% a 1.76%, la celda solar con nanocoloides de Si-m mostro los mejores parámetros fotovoltaicos y dio como resultado; **J<sub>CS</sub> = 2.19 mA/cm<sup>2</sup>, V<sub>OC</sub> = 0.98 V and FF = 0.82, y PCE de 1.76%**. Los resultados son un importante avance celdas solares basadas en perovskita inorgánicas, ya que es la primera vez que se reportan dispositivos de perovskita

completamente inorgánicos de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  con arquitectura libre de HTM basada en capas de ventanas CdS, mediante la adición de nanocoloides de Si-m y Si-p y depositadas por el método de un paso depositadas por spray. Se necesitan una experimentación e investigación más a fondo para encontrar las mejores condiciones y parámetros en este tipo de trabajos.

Se necesitan investigaciones adicionales para mejorar las propiedades fotofísicas y así mejore la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos.

## **SUGERENCIAS**

La doble perovskita  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  muestra potencial en aplicaciones fotovoltaicas. Además, con el método de deposición presentado se obtuvo la fase pura  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . Por lo que se sugieren investigaciones adicionales para mejorar los parámetros fotovoltaicos.

Se necesitan esfuerzos para mejorar las propiedades de las películas y lograr la reproducibilidad del método, involucrando el proceso de iodización o la adición de nanocoloides obtenidos por ablación láser a la solución precursora de la perovskita.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Eslamian, "Spray-on thin film PV solar cells: advances, potentials and challenges," *Coatings*, vol. 4, no. 1, pp. 60-84, 2014.
- [2] R. F. Service, "Is it time to shoot for the sun?," *Science(Washington, D. C.)*, vol. 309, no. 5734, pp. 548-551, 2005.
- [3] A. Y. F. Altamirano, "México y su transición energética: un cambio en pro de la energía Renovable," *Latin American Developments in Energy Engineering*, vol. 1, no. 1, pp. 26-42, 2020.
- [4] M. P. Mejía-López, E. R.-M. de Oca, and A. J. B. Juantorena-Ugás, "Energía renovable en traspatio:¿ Una alternativa en México?," vol. 13, no. 1, 2020.
- [5] H. E. Murdock *et al.*, "Renewables 2019 Global Status Report," 2019.
- [6] Q. Wang, Y. Xie, F. Soltani-Kordshuli, and M. Eslamian, "Progress in emerging solution-processed thin film solar cells–Part I: Polymer solar cells," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 56, pp. 347-361, 2016.
- [7] A. Polman, M. Knight, E. C. Garnett, B. Ehrler, and W. C. Sinke, "Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges," *Science*, vol. 352, no. 6283, 2016.
- [8] K. I. Jayawardena, L. J. Rozanski, C. A. Mills, M. J. Beliatis, N. A. Nismy, and S. R. P. Silva, "'Inorganics-in-Organics': recent developments and outlook for 4G polymer solar cells," *Nanoscale*, vol. 5, no. 18, pp. 8411-8427, 2013.
- [9] M. A. Green, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, and A. W. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 54)," *Progress in photovoltaics: research and applications*, vol. 27, no. 7, pp. 565-575, 2019.
- [10] M. Habibi, F. Zabihi, M. R. Ahmadian-Yazdi, and M. Eslamian, "Progress in emerging solution-processed thin film solar cells–Part II: Perovskite Solar Cells," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 62, pp. 1012-1031, 2016.
- [11] K. L. Chopra, P. D. Paulson, and V. Dutta, "Thin-film solar cells: an overview," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 12, no. 2-3, pp. 69-92, 2004.

- [12] M. Petrović, V. Chellappan, and S. Ramakrishna, "Perovskites: solar cells & engineering applications—materials and device developments," *Solar Energy*, vol. 122, pp. 678-699, 2015.
- [13] V. M. Goldschmidt, "Die gesetze der krystallochemie," *Naturwissenschaften*, vol. 14, no. 21, pp. 477-485, 1926.
- [14] N. Ali *et al.*, "Advances in nanostructured thin film materials for solar cell applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 59, pp. 726-737, 2016.
- [15] P. Gao and M. K. Nazeeruddin, "Recent progress in organohalide lead perovskites for photovoltaic and optoelectronic applications," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 373, pp. 258-294, 2018.
- [16] L. Feng *et al.*, "Formability of ABO<sub>3</sub> cubic perovskites," vol. 69, no. 4, pp. 967-974, 2008.
- [17] D. Weber, "CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, ein Pb (II)-system mit kubischer perowskitstruktur/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, a Pb (II)-system with cubic perovskite structure," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 33, no. 12, pp. 1443-1445, 1978.
- [18] C. K. MØLLER, "Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbahalides," *Nature*, vol. 182, no. 4647, pp. 1436-1436, 1958.
- [19] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-sensitized solar cells," *Chemical reviews*, vol. 110, no. 11, pp. 6595-6663, 2010.
- [20] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 17, pp. 6050-6051, 2009.
- [21] H.-S. Kim *et al.*, "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%," *Scientific reports*, vol. 2, no. 1, pp. 1-7, 2012.
- [22] M. Grätzel, "The light and shade of perovskite solar cells," *Nature materials*, vol. 13, no. 9, pp. 838-842, 2014.
- [23] J. Berry *et al.*, "Hybrid Organic–Inorganic Perovskites (HOIPs): Opportunities and Challenges," *Advanced Materials*, vol. 27, no. 35, pp. 5102-5112, 2015.

- [24] S. Wei, Y. Yang, X. Kang, L. Wang, L. Huang, and D. Pan, "Room-temperature and gram-scale synthesis of CsPbX<sub>3</sub> (X= Cl, Br, I) perovskite nanocrystals with 50–85% photoluminescence quantum yields," *Chemical Communications*, vol. 52, no. 45, pp. 7265-7268, 2016.
- [25] P.-Y. Chuang, C.-N. Chuang, C.-C. Yu, L.-Y. Wang, and K.-H. Hsieh, "Enhance the stability and efficiency of perovskite solar cell via gel-type polyurethane," *Polymer*, vol. 97, pp. 196-204, 2016.
- [26] I. Chung *et al.*, "CsSnI<sub>3</sub>: semiconductor or metal? High electrical conductivity and strong near-infrared photoluminescence from a single material. High hole mobility and phase-transitions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 20, pp. 8579-8587, 2012.
- [27] K. Wojciechowski, M. Saliba, T. Leijtens, A. Abate, and H. J. Snaith, "Sub-150 C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, no. 3, pp. 1142-1147, 2014.
- [28] P. P. Boix, K. Nonomura, N. Mathews, and S. G. Mhaisalkar, "Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells," *Materials today*, vol. 17, no. 1, pp. 16-23, 2014.
- [29] J. Troughton *et al.*, "Highly efficient, flexible, indium-free perovskite solar cells employing metallic substrates," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 17, pp. 9141-9145, 2015.
- [30] J. T.-W. Wang *et al.*, "Low-temperature processed electron collection layers of graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites in thin film perovskite solar cells," *Nano letters*, vol. 14, no. 2, pp. 724-730, 2013.
- [31] G. Han, S. Zhang, P. P. Boix, L. H. Wong, L. Sun, and S.-Y. Lien, "Towards high efficiency thin film solar cells," *Progress in Materials Science*, 2017.
- [32] G. E. Eperon, V. M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely, and H. J. Snaith, "Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells," *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 1, pp. 151-157, 2014.
- [33] J. You *et al.*, "Low-temperature solution-processed perovskite solar cells with high efficiency and flexibility," *ACS Nano*, vol. 8, pp. 1674–80, 2014.

- [34] L. Etgar *et al.*, "Mesoscopic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$  heterojunction solar cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 42, pp. 17396-17399, 2012.
- [35] J. Chen *et al.*, "Solvent effect on the hole-conductor-free fully printable perovskite solar cells," *Nano Energy*, vol. 27, pp. 130-137, 2016.
- [36] D. Acuña, S. Shaji, D. A. Avellaneda, J. A. Aguilar-Martínez, and B. Krishnan, " $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CdS}$  planar photovoltaic junction by spin-dip coating: Studies on the effects of  $\text{PbI}_2$  layer thickness and rapid thermal treatments," *Solar Energy*, vol. 187, pp. 427-437, 2019.
- [37] R. X. Yang, J. M. Skelton, E. L. da Silva, J. M. Frost, and A. Walsh, "Spontaneous Octahedral Tilting in the Cubic Inorganic Caesium Halide Perovskites  $\text{CsSnX}_3$  and  $\text{CsPbX}_3$  (X= F, Cl, Br, I)," *arXiv preprint arXiv:1708.00499*, 2017.
- [38] Y. Fujii, S. Hoshino, Y. Yamada, and G. Shirane, "Neutron-scattering study on phase transitions of  $\text{CsPbCl}_3$ ," *Physical Review B*, vol. 9, no. 10, p. 4549, 1974.
- [39] G. E. Eperon *et al.*, "Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 39, pp. 19688-19695, 2015.
- [40] R. J. Sutton *et al.*, "Bandgap-Tunable Cesium Lead Halide Perovskites with High Thermal Stability for Efficient Solar Cells," *Advanced Energy Materials*, 2016.
- [41] C. Wang, A. S. Chesman, and J. J. Jasieniak, "Stabilizing the cubic perovskite phase of  $\text{CsPbI}_3$  nanocrystals by using an alkyl phosphinic acid," *Chemical Communications*, vol. 53, no. 1, pp. 232-235, 2017.
- [42] T. S. Ripolles, K. Nishinaka, Y. Ogomi, Y. Miyata, and S. Hayase, "Efficiency enhancement by changing perovskite crystal phase and adding a charge extraction interlayer in organic amine free-perovskite solar cells based on cesium," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 144, pp. 532-536, 2016.
- [43] L. Protesescu *et al.*, "Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ( $\text{CsPbX}_3$ , X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut," *Nano letters*, vol. 15, no. 6, pp. 3692-3696, 2015.
- [44] M. Kulbak, D. Cahen, and G. Hodes, "How important is the organic part of lead halide perovskite photovoltaic cells? Efficient  $\text{CsPbBr}_3$  cells," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 6, no. 13, pp. 2452-2456, 2015.

- [45] R. E. Beal *et al.*, "Fully inorganic cesium lead halide perovskites with improved stability for tandem solar cells," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2016 IEEE 43rd*, 2016, pp. 0082-0085: IEEE.
- [46] L. Atourki *et al.*, "Impact of iodide substitution on the physical properties and stability of cesium lead halide perovskite thin films  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ )," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 702, pp. 404-409, 2017.
- [47] F. R. POULSEN and S. E. RASMUSSEN, "Crystal structure and phase transition of cesium trichlorostannate (II)," *Acta Chem. Scand.*, vol. 24, no. 1, 1970.
- [48] V. M. Fthenakis, H. C. Kim, and E. Alsema, "Emissions from photovoltaic life cycles," *Environmental science & technology*, vol. 42, no. 6, pp. 2168-2174, 2008.
- [49] D. Yang *et al.*, "Functionality-directed Screening of Pb-free Hybrid Organic-inorganic Perovskites with Desired Intrinsic Photovoltaic Functionalities," *Chemistry of Materials*, 2016.
- [50] B. Wu *et al.*, "Long Minority-Carrier Diffusion Length and Low Surface-Recombination Velocity in Inorganic Lead-Free  $\text{CsSnI}_3$  Perovskite Crystal for Solar Cells," *Advanced Functional Materials*, 2017.
- [51] N. K. Noel *et al.*, "Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, no. 9, pp. 3061-3068, 2014.
- [52] E. T. McClure, M. R. Ball, W. Windl, and P. M. Woodward, " $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$  (X= Br, Cl): new visible light absorbing, lead-free halide perovskite semiconductors," *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 5, pp. 1348-1354, 2016.
- [53] M. H. Kumar *et al.*, "Lead-free halide perovskite solar cells with high photocurrents realized through vacancy modulation," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 41, pp. 7122-7127, 2014.
- [54] I. Chung, B. Lee, J. He, R. P. Chang, and M. G. Kanatzidis, "All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency," *Nature*, vol. 485, no. 7399, pp. 486-489, 2012.
- [55] W. Li, J. Li, J. Li, J. Fan, Y. Mai, and L. Wang, "Additive-assisted construction of all-inorganic  $\text{CsSnIBr}_2$  mesoscopic perovskite solar cells with superior thermal

- stability up to 473 K," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 43, pp. 17104-17110, 2016.
- [56] T. Leijtens, G. E. Eperon, N. K. Noel, S. N. Habisreutinger, A. Petrozza, and H. J. Snaith, "Stability of metal halide perovskite solar cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 5, no. 20, 2015.
- [57] D. Sabba *et al.*, "Impact of Anionic Br-Substitution on Open Circuit Voltage in Lead Free Perovskite ( $\text{CsSnI}_{3-x}\text{Br}_x$ ) Solar Cells," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 4, pp. 1763-1767, 2015.
- [58] X. Qiu *et al.*, "From unstable  $\text{CsSnI}_3$  to air-stable  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ : A lead-free perovskite solar cell light absorber with bandgap of 1.48 eV and high absorption coefficient," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 159, pp. 227-234, 2017.
- [59] A. Kaltzoglou *et al.*, "Optical-vibrational properties of the  $\text{Cs}_2\text{SnX}_6$  (X= Cl, Br, I) defect perovskites and hole-transport efficiency in dye-sensitized solar cells," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 22, pp. 11777-11785, 2016.
- [60] B. Lee *et al.*, "Air-stable molecular semiconducting iodosalts for solar cell applications:  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  as a hole conductor," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 43, pp. 15379-15385, 2014.
- [61] L. Peedikakkandy, J. Naduvath, S. Mallick, and P. Bhargava, "Lead free, air stable perovskite derivative  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  as HTM in DSSCs employing  $\text{TiO}_2$  nanotubes as photoanode," *Materials Research Bulletin*, vol. 108, pp. 113-119, 2018.
- [62] X. Qiu *et al.*, "Lead-free mesoscopic  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  perovskite solar cells using different nanostructured ZnO nanorods as electron transport layers," *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, vol. 10, no. 8, pp. 587-591, 2016.
- [63] J. Zhou *et al.*, "Lead-Free Perovskite Derivative  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_{6-x}\text{Br}_x$  Single Crystals for Narrowband Photodetectors," *Advanced Optical Materials*, p. 1900139, 2019.
- [64] N.-G. Park, "Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology," *Materials Today*, vol. 18, no. 2, pp. 65-72, 2015.
- [65] Z. Zhang *et al.*, "High reproducibility of perovskite solar cells via a complete spin-coating sequential solution deposition process," *Solar Energy*, vol. 122, pp. 97-103, 2015.

- [66] H. Shin *et al.*, "Surface State-Mediated Charge Transfer of Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> and Its Application in Dye-Sensitized Solar Cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 9, no. 3, p. 1803243, 2019.
- [67] G. Bounos *et al.*, "Defect Perovskites under Pressure: Structural Evolution of Cs<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub> (X= Cl, Br, I)," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 42, pp. 24004-24013, 2018.
- [68] T. C. Dang *et al.*, "Synthesis of perovskite Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> film via the solution processed approach: First study on the photoelectrochemical water splitting application," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 805, pp. 847-851, 2019.
- [69] A. Kaltzoglou, D. Perganti, M. Antoniadou, A. G. Kontos, and P. Falaras, "Stress tests on dye-sensitized solar cells with the Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> defect perovskite as hole-transporting material," *Energy Procedia*, vol. 102, pp. 49-55, 2016.
- [70] G. Kapil *et al.*, "Investigation of interfacial charge transfer in solution processed Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> thin films," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 24, pp. 13092-13100, 2017.
- [71] B. Lee *et al.*, " Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> Encapsulated Multi-Dye Sensitized All Solid-State Solar Cells," *ACS applied materials & interfaces*, 2019.
- [72] Y. Jiang, H. Zhang, X. Qiu, and B. Cao, "The air and thermal stabilities of lead-free perovskite variant Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> powder," *Materials Letters*, vol. 199, pp. 50-52, 2017.
- [73] F. J. Amaya Suazo, S. Shaji, D. A. Avellaneda, J. A. Aguilar-Martínez, and B. Krishnan, "Solar cell using spray casted Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> perovskite thin films on chemical bath deposited CdS yielding high open circuit voltage," *Solar Energy*, vol. 207, pp. 486-495, 2020/09/01/ 2020.
- [74] Z. Xiao, H. Lei, X. Zhang, Y. Zhou, H. Hosono, and T. Kamiya, "Ligand-hole in [SnI<sub>6</sub>] unit and origin of band gap in photovoltaic perovskite variant Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 88, no. 9, pp. 1250-1255, 2015.
- [75] B. Saporov *et al.*, "Thin-film deposition and characterization of a Sn-deficient perovskite derivative Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>," *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 7, pp. 2315-2322, 2016.

- [76] M. Rasukkannu, D. Velauthapillai, and P. Vajeeston, "A first-principle study of the electronic, mechanical and optical properties of inorganic perovskite  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  for intermediate-band solar cells," *Materials Letters*, vol. 218, pp. 233-236, 2018.
- [77] F. Guo *et al.*, "A two-step dry process for  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  perovskite thin film," *Materials Research Letters*, vol. 5, no. 8, pp. 540-546, 2017.
- [78] J. C.-R. Ke *et al.*, "Ambient-air-stable inorganic  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  double perovskite thin films via aerosol-assisted chemical vapour deposition," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 24, pp. 11205-11214, 2018.
- [79] A. Wang *et al.*, "Controlled synthesis of lead-free and stable perovskite derivative  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  nanocrystals via a facile hot-injection process," *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 22, pp. 8132-8140, 2016.
- [80] D. S. Dolzhenkov, C. Wang, Y. Xu, M. G. Kanatzidis, and E. A. Weiss, "Ligand-Free, Quantum-Confined  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  Perovskite Nanocrystals," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 18, pp. 7901-7907, 2017.
- [81] S. Ghosh, S. Paul, and S. K. De, "Control Synthesis of Air-Stable Morphology Tunable Pb-Free  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  Perovskite Nanoparticles and Their Photodetection Properties," *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 35, no. 9, p. 1800199, 2018.
- [82] X.-D. Wang *et al.*, "In situ construction of a  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  perovskite nanocrystal/ $\text{SnS}_2$  nanosheet heterojunction with boosted interfacial charge transfer," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, no. 34, pp. 13434-13441, 2019.
- [83] Y. Xu *et al.*, "Ligand-mediated synthesis of colloidal  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  three-dimensional nanocrystals and two-dimensional nanoplatelets," *Nanotechnology*, vol. 30, no. 29, p. 295601, 2019.
- [84] W. Zhu *et al.*, "Tunable optical properties and stability of lead free all inorganic perovskites ( $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ )," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 6, pp. 2577-2584, 2018.
- [85] W. Zhu *et al.*, "In situ Investigation of Water Interaction with Lead-Free All Inorganic Perovskite ( $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ )," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 14, pp. 9575-9581, 2019.

- [86] A. H. Slavney, T. Hu, A. M. Lindenberg, and H. I. Karunadasa, "A bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications," *Journal of the American chemical society*, vol. 138, no. 7, pp. 2138-2141, 2016.
- [87] A. E. Maughan, A. M. Ganose, M. M. Bordelon, E. M. Miller, D. O. Scanlon, and J. R. Neilson, "Defect tolerance to intolerance in the vacancy-ordered double perovskite semiconductors  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{TeI}_6$ ," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, no. 27, pp. 8453-8464, 2016.
- [88] G. Yuan, S. Huang, S. Qin, X. Wu, H. Ding, and A. Lu, "Structural, Optical, and Thermal Properties of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_{6-x}\text{Br}_x$  Mixed Perovskite Solid Solutions," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2019, no. 20, pp. 2524-2529, 2019.
- [89] X. Han *et al.*, "Lead-Free Double Perovskite  $\text{Cs}_2\text{SnX}_6$ : Facile Solution Synthesis and Excellent Stability," *Small*, p. 1901650, 2019.
- [90] Z. Tan *et al.*, "Highly Efficient Blue-Emitting Bi-Doped  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  Perovskite Variant: Photoluminescence Induced by Impurity Doping," *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 29, p. 1801131, 2018.
- [91] W. Zhu *et al.*, "Tunable optical properties and stability of lead free all inorganic perovskites ( $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ )," *Journal of Materials Chemistry A*, 10.1039/C7TA10040J vol. 6, no. 6, pp. 2577-2584, 2018.
- [92] W. Zhu *et al.*, "In situ Investigation of Water Interaction with Lead-Free All Inorganic Perovskite ( $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ )," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 14, pp. 9575-9581, 2019/04/11 2019.
- [93] S. M. Scott, W. Zhu, T. Yao, J. D. Vienna, R. C. Ewing, and J. Lian, "The thermal stability and consolidation of perovskite variant  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  using spark plasma sintering," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 101, no. 5, pp. 2060-2065, 2018.
- [94] F. J. A. Suazo, S. Shaji, D. A. Avellaneda, J. A. Aguilar-Martínez, and B. Krishnan, "Single step deposition of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  thin films with uniform morphology, composition and high air stability," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 115, p. 105115, 2020.

- [95] D. Perednis and L. J. Gauckler, "Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis," *Journal of Electroceramics*, journal article vol. 14, no. 2, pp. 103-111, March 01 2005.
- [96] F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 394-412, 2009/04/01/ 2009.
- [97] P. Nga Phuong, E. Boellaard, J. N. Burghartz, and P. M. Sarro, "Photoresist coating methods for the integration of novel 3-D RF microstructures," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 13, no. 3, pp. 491-499, 2004.
- [98] S. Das *et al.*, "High-performance flexible perovskite solar cells by using a combination of ultrasonic spray-coating and low thermal budget photonic curing," *Acs Photonics*, vol. 2, no. 6, pp. 680-686, 2015.
- [99] J. Liu *et al.*, "Improved crystallization of perovskite films by optimized solvent annealing for high efficiency solar cell," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 43, pp. 24008-24015, 2015.
- [100] J. Tait *et al.*, "Rapid composition screening for perovskite photovoltaics via concurrently pumped ultrasonic spray coating," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 10, pp. 3792-3797, 2016.
- [101] A. T. Barrows, A. J. Pearson, C. K. Kwak, A. D. Dunbar, A. R. Buckley, and D. G. Lidzey, "Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, no. 9, pp. 2944-2950, 2014.
- [102] C. F. J. Lau *et al.*, "CsPbIBr<sub>2</sub> perovskite solar cell by spray-assisted deposition," *ACS Energy Letters*, vol. 1, no. 3, pp. 573-577, 2016.
- [103] D. Zhang, B. Gökce, and S. Barcikowski, "Laser synthesis and processing of colloids: fundamentals and applications," *Chemical reviews*, vol. 117, no. 5, pp. 3990-4103, 2017.
- [104] S. Makarov *et al.*, "Halide-Perovskite Resonant Nanophotonics," *Advanced optical materials*, vol. 7, no. 1, p. 1800784, 2019.

- [105] A. Furasova, E. Lamanna, E. Colabro, S. Makarov, and A. Di Carlo, "Perovskite solar cell improvement by gold nanoparticles prepared by laser ablation in liquid," *JPhCS*, vol. 1461, no. 1, p. 012043, 2020.
- [106] D. A. A. Leal, S. Shaji, D. A. Avellaneda, J. A. A. Martínez, and B. Krishnan, "In situ incorporation of laser ablated PbS nanoparticles in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> films by spin-dip coating and the subsequent effects on the planar junction CdS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> solar cells," *Applied Surface Science*, vol. 508, p. 144899, 2020.
- [107] L. Garcia *et al.*, "Structure and properties of CdS thin films prepared by pulsed laser assisted chemical bath deposition," *Materials Research Bulletin*, vol. 83, pp. 459-467, 2016.
- [108] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials*. 1974.
- [109] J. F. Watts and J. Wolstenholme, "An introduction to surface analysis by XPS and AES," 2003.
- [110] T. Wang *et al.*, "Fabricating High Performance, Donor–Acceptor Copolymer Solar Cells by Spray-Coating in Air," *Advanced Energy Materials*, vol. 3, no. 4, pp. 505-512, 2013.
- [111] D. Torres, J. Freire, and R. Katiyar, "Lattice dynamics of crystals having R 2 MX 6 structure," *Physical Review B*, vol. 56, no. 13, p. 7763, 1997.
- [112] I. Wharf and D. F. Shriver, "Vibrational frequencies and intramolecular forces in anionic tin-halogen complexes and related species," *Inorganic Chemistry*, vol. 8, no. 4, pp. 914-925, 1969.
- [113] A. G. Kontos *et al.*, "Structural stability, vibrational properties, and photoluminescence in CsSnI<sub>3</sub> perovskite upon the addition of SnF<sub>2</sub>," *Inorganic chemistry*, vol. 56, no. 1, pp. 84-91, 2016.
- [114] Z. Liang *et al.*, "A large grain size perovskite thin film with a dense structure for planar heterojunction solar cells via spray deposition under ambient conditions," *Rsc Advances*, vol. 5, no. 74, pp. 60562-60569, 2015.
- [115] L. Dimesso, C. Das, M. Stöhr, and W. Jaegermann, "Investigation of cesium tin/lead iodide (CsSn<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>I<sub>3</sub>) systems," *Materials Research Bulletin*, vol. 85, pp. 80-89, 2017.

- [116] M. M. uz Zaman *et al.*, "Potassium doped methylammonium lead iodide (MAPbI<sub>3</sub>) thin films as a potential absorber for perovskite solar cells; structural, morphological, electronic and optoelectric properties," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 522, pp. 57-65, 2017.
- [117] M. Birkholz, *Thin film analysis by X-ray scattering*. John Wiley & Sons, 2006.
- [118] G. Ebbinghaus and A. Simon, "Electronics structures of Rb, Cs and some of their metallic oxides studied by photoelectron spectroscopy," *Chemical Physics*, vol. 43, no. 1, pp. 117-133, 1979.
- [119] G. Alonzo *et al.*, "Mössbauer, far-infrared, and XPS investigations of SnCl<sub>2</sub> and SnCl<sub>4</sub> introduced in polyconjugated monosubstituted acetylene matrices," *Applied spectroscopy*, vol. 49, no. 2, pp. 237-240, 1995.
- [120] S. Hsu, A. Signorelli, G. Pez, and R. Baughman, "Highly conducting iodine derivatives of polyacetylene: Raman, XPS and x-ray diffraction studies," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 69, no. 1, pp. 106-111, 1978.
- [121] J. Zhang, N. Xi, K. W. Lai, H. Chen, Y. Luo, and G. Li, "Single carbon nanotube based photodiodes for infrared detection," in *2007 7th IEEE Conference on Nanotechnology (IEEE NANO)*, 2007, pp. 1156-1160: IEEE.
- [122] B. Lee, A. Krenselewski, S. I. Baik, D. N. Seidman, and R. P. Chang, "Solution processing of air-stable molecular semiconducting iodosalts, Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6-x</sub>Br<sub>x</sub>, for potential solar cell applications," *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 1, no. 4, pp. 710-724, 2017.
- [123] E. López-Fraguas, S. Masi, and I. J. A. A. E. M. Mora-Seró, "Optical Characterization of Lead-Free Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> Double Perovskite Fabricated from Degraded and Reconstructed CsSnI<sub>3</sub> Films," vol. 2, no. 12, pp. 8381-8387, 2019.
- [124] R. J. Sutton *et al.*, "Bandgap-tunable cesium lead halide perovskites with high thermal stability for efficient solar cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 8, p. 1502458, 2016.
- [125] C. Yi *et al.*, "Entropic stabilization of mixed A-cation ABX<sub>3</sub> metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells," *Energy & Environmental Science*, vol. 9, no. 2, pp. 656-662, 2016.

- [126] W. A. Dunlap-Shohl, R. Younts, B. Gautam, K. Gundogdu, and D. B. Mitzi, "Effects of Cd diffusion and doping in high-performance perovskite solar cells using CdS as electron transport layer," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 30, pp. 16437-16445, 2016.
- [127] L. Dimesso, C. Das, M. Stöhr, T. Mayer, and W. Jaegermann, "Properties of cesium tin iodide (Cs-Sn-I) systems after annealing under different atmospheres," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 197, pp. 27-35, 2017.
- [128] G. Han *et al.*, "Enhancement of phase transition temperature from 57 °C to 90 °C for CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite via SnCl<sub>2</sub> doping," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 219, pp. 82-89, 2018.
- [129] X. Ziang *et al.*, "Refractive index and extinction coefficient of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> studied by spectroscopic ellipsometry," *Optical Materials Express*, vol. 5, no. 1, pp. 29-43, 2015.
- [130] V. Vinayakumar *et al.*, "CuSbS<sub>2</sub> thin films by rapid thermal processing of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Cu stack layers for photovoltaic application," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 164, pp. 19-27, 2017.
- [131] J. Han *et al.*, "Hybrid PbS Quantum-Dot-in-Perovskite for High-Efficiency Perovskite Solar Cell," *Small*, vol. 14, no. 31, p. 1801016, 2018.
- [132] Y. Li *et al.*, "Efficient inorganic solid solar cells composed of perovskite and PbS quantum dots," *Nanoscale*, vol. 7, no. 21, pp. 9902-9907, 2015.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.1.** Nivel de actividad de investigación para posibles aplicaciones de perovskitas en varios campos.

**Figura 1.2.** Ilustración esquemática de la estructura cristalina de la perovskita.

**Figura 1.3.** Fotografía de nanocristales  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) con diferentes colores de emisión bajo iluminación de luz UV. (b) Una serie de espectros de fotoluminiscencia de nanocristales  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

**Figura 1.4.** Ilustración de (a) estructura mesoporosa y (b) alineación de banda de celdas solares de perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ ).

**Figure 1.5.** Las propiedades del material de las películas delgadas de fase amarilla y negra  $\text{CsPbI}_3$ .

**Figure 3.1.** Esquema de la configuración de la deposición por spray pirolisis a escala de laboratorio.

**Figura 3.2** Imagen óptica de los nanocoloides de (a)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , (b) Si-p, y (c) Si-m en DMF.

**Figura 4.1.** Solución precursora con una concentración 1:1:3 de los polvos precursores en el orden  $\text{CsCl}:\text{SnCl}_2:\text{I}_2$ . (El color marrón oscuro fue el mismo para DMF, etanol y metanol).

**Figura 4.2.** Fotografía de las películas delgadas de Cs-Sn-Cl-I depositas en sustratos de vidrio, de izquierda a derecho, DMF, etanol y metanol.

**Figura 4.3.** Patrones de DRX de la película delgadas Cs-Sn-Cl-I preparada mediante el método de deposición por spray utilizando diferentes solventes.

**Figura 4.4.** Espectros Raman de películas delgadas Cs-Sn-Cl-I formadas con diferentes solventes.

**Figura 4.5.** Micrografías electrónicas de barrido para película delgada de Cs-Sn-Cl-I (a) DMF, (b) etanol y (c) metanol.

**Figura 4.6.** Espectros de absorbanza óptica para películas delgadas de Cs-Sn-Cl-I formadas con diferentes solventes y evaluación del intervalo de banda óptica de la película delgada.

**Figura 4.7.** Micrografías de SEM a 20K de magnificación para película delgada de Cs-Sn-Cl-I formada a diferentes temperaturas de 100-400 ° C, de (a) a (g), de izquierda a derecha, respectivamente.

**Figura 4.8.** Fotos de las películas delgadas de Cs-Sn-Cl-I formada a diferentes temperaturas de 100-400 °C.

**Figura 4.9.** (a) Patrón DRX y (b) extensión del pico correspondiente al plano (220) de películas delgadas de Cs-Sn-Cl-I formadas a diferentes temperaturas.

**Figura 4.10.** Espectros Raman para películas delgadas de Cs-Sn-Cl-I formadas a diferentes temperaturas.

**Figura 4.11.** Espectros de XPS para las películas delgadas Cs-Sn-Cl-I formadas a 100-400 ° C. La presencia de picos Cs, Sn, Cl e I están marcados en la figura.

**Figura 4.12.** Estudio del espectro de fotoelectrones de rayos X (XPS) de las películas delgadas de Cs-Sn-Cl-I formadas a diferentes temperaturas, donde (a) Cs 3d, (b) Sn 3d, (c) Cl 2p y (d) I 3d.

**Figura 4.13.** Composición de las películas de Cs-Sn-Cl-I representadas en porcentaje atómico con respecto a la temperatura de deposición.

**Figura 4.14.** (a) Espectros de absorbanza óptica para películas delgadas de Cs-Sn-Cl-I formadas a diferentes temperaturas y (b) evaluación de su intervalo de banda óptica o brecha de energía.

**Figura 4.15.** (a) Fotografía de la solución variando la concentración de yodo, de izquierda a derecha X es 0, 0.25, 1, 2, 3 en 1: 1: X, (b) Absorbancia óptica y evaluación del intervalo de banda óptica de la solución precursora.

**Figura 4.16.** Patrón de DRX, (b) "x" calculada en el sistema  $Cs_2SnI_xCl_{6-x}$  para películas delgadas variando la concentración de  $I_2$ .

**Figura 4.17.** Espectros Raman en el sistema  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  para películas delgadas variando la concentración de  $\text{I}_2$ .

**Figura 4.18.** Espectro de fotoelectrones de rayos X (XPS) de las películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  variando la concentración de  $\text{I}_2$ .

**Figura 4.19.** Espectro XPS de alta resolución de Cs, Sn, Cl y I para películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  cuando la concentración de yodo equivale a  $x = 0$ . Las películas se formaron a  $125\text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura del sustrato.

**Figura 4.20.** Espectro XPS de alta resolución cuando la concentración de yodo equivale a  $x = 0.15$ .

**Figura 4.21.** Espectro XPS de alta resolución cuando la concentración de yodo equivale a  $x = 0.19$ .

**Figura 4.22.** Espectro XPS de alta resolución cuando la concentración de yodo equivale a  $x = 0.22$ .

**Figura 4.23.** Espectro XPS de alta resolución cuando la concentración de yodo equivale a  $x = 0.25$ .

**Figura 4.24.** Perfil de profundidad o decapado XPS de la película delgada  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  (cuando  $X = 0.19$ ) para (a) Cs 3d, (b) Sn 3d, (c) Cl 2p y (d) I 3d.

**Figura 4.25.** Perfil de profundidad para la composición de la película delgada representada en porcentaje atómico cuando  $X = 0.19$  en  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ .

**Figura 4.26.** Micrografías electrónicas de barrido para las películas delgadas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  formadas a diferentes concentraciones de  $\text{I}_2$ . Con una magnificación de 20K, donde  $X = 0.00, 0.15, 0.19, 0.22$  y  $0.25$  de (a) a (e), de izquierda a derecha, respectivamente, y dentro de cada micrografía con una magnificación de 10K.

**Figura 4.27.** (a) Absorción óptica y (b) evaluación del intervalo de banda óptica de películas delgadas variando la concentración de yodo. (c) Fotografía de la películas delgadas de izquierda a derecha  $x = 0.00, 0.15, 0.19, 0.22$  y  $0.25$  en  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ .

**Figura 4.28.** Curvas I – V en la oscuridad para películas delgadas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  formadas a diferentes concentraciones de  $\text{I}_2$ , los valores calculados de conductividades se muestran en  $(\Omega.\text{cm})^{-1}$ .

**Figura 4.29.** (a) Foto-respuesta de películas delgadas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  para  $x = 0.19$ , voltaje de polarización aplicado: 5 V y potencia óptica del LED: 50 W, de diferentes longitudes de onda. Primero 20 segundos en la oscuridad, luego 20 a 40 segundos bajo iluminación y luego 20 segundos después de apagar la iluminación. (b) Películas delgadas para  $x = 0.25$  como preparadas (izquierda) y después de 24 horas (derecha).

**Figura 4.30.** Patrón de DRX de película de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  para  $x = 0.19$ , usando 200 ml y 400 ml de solución precursor.

**Figura 4.31.** Micrografías electrónicas de barrido para películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  para  $x = 0.19$  usando (a) 200 ml y (b) 400 ml de solución precursor. Las micrografías fueron capturadas con un aumento de 20.0 k con un voltaje de aceleración de 2 kV.

**Figura 4.32.** (a) Espectros de absorción, (b) calculo de brecha de energía (*bandgap*) y (c) fotografía de las películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  para  $x = 0.19$  usando 200 ml y 400 ml de solución precursor.

**Figura 4.33.** Curvas I – V en la oscuridad para películas delgadas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  cuando  $x = 0.19$  usando 200 ml y 400 ml de solución precursor, los valores calculados de conductividades se muestran en  $(\Omega.\text{cm})^{-1}$ .

**Figura 4.34.** Curves I-V para diodos formados a partir de películas delgadas Vidrio/FTO/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$ /C/Ag para  $x = 0.19$  usando 200 ml y 400 ml de solución precursor.

**Figura 4.35.** Estudios de estabilidad ambiental para películas delgadas  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  ( $x = 0.19$ ) por los patrones DRX. Los patrones se registraron después de cada período de tiempo como se indicó.

**Figura 4.36.** Patrón de DRX de las películas formadas por diferentes proporciones molares de CsI:SnI<sub>2</sub> (a) 1:4, 1:3, (b) 1:2, 1:1 y 2:1.

**Figura 4.37.** Morfología por SEM de películas formadas por diferentes proporciones molares de CsI: SnI<sub>2</sub> a 1:4, 1:3, 1:2, 1:1 y 2:1. Las micrografías fueron capturadas con un aumento de 30.0 k y con un voltaje de aceleración de 2 kV.

**Figura 4.38.** (a) Espectro Raman de las películas formadas por diferentes proporciones molares de CsI:SnI<sub>2</sub> a 1:4, 1:3, 1:2, 1:1 y 2:1. (b) Espectro Raman de los polvos precursores de SnI<sub>2</sub> y CsI.

**Figura 4.39.** Espectros XPS para las películas CsI:SnI<sub>2</sub> en 1:2, 1:3 y 1:4 (donde 1 = 0.01 mol) depositados a 100 ° C.

**Figura 4.40.** XPS de alta resolución de C 1s, Cs 3d, Sn 3d and I3d para películas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> formadas con proporción molar de CsI:SnI<sub>2</sub> a 1:2.

**Figura 4.41.** XPS de alta resolución de C 1s, Cs 3d, Sn 3d and I3d para películas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> formadas con proporción molar de CsI:SnI<sub>2</sub> a 1:3.

**Figura 4.42.** XPS de alta resolución de C 1s, Cs 3d, Sn 3d and I3d para películas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> formadas con proporción molar de CsI:SnI<sub>2</sub> a 1:4.

**Figura 4.43.** (a) Los espectros de absorción UV-vis-NIR para la película Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> formada usando las relaciones molares precursoras de CsI:SnI<sub>2</sub> 1:2, 1:3 y 1:4 (donde 1 = 0.01 mol); (b) fotos de las películas preparadas.

**Figura 4.44.** Evaluación del intervalo de banda óptica de películas Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> con relaciones molares precursoras de CsI:SnI<sub>2</sub> (a) 1:2, (b) 1:3 y (c) 1:4.

**Figura 4.45.** Foto-respuesta para las películas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> formadas usando las relaciones molares de precursoras de CsI:SnI<sub>2</sub> a 1:2, 1:3 y 1:4 (donde 1 = 0.01 mol). Voltaje aplicado de 10 V.

**Figura 4.46.** Los estudios de estabilidad ambiental en la película Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> en relación molar de precursores (a) 1:2, (b) 1:3 y (c) 1:4 (donde 1 = 0.01 mol) depositados a 100 ° C, por los patrones de DRX de las muestras expuestas en el aire. Comparación de espectros DRX medidos a las 2 semanas, 1 mes y 3 meses, así como muestras recién preparadas.

**Figura 4.47.** Los estudios de estabilidad térmica en la película Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> en relación molar de precursores (a) 1:2, (b) 1:3 y (c) 1:4 (donde 1 = 0.01 mol) depositados a 100 ° C, por los patrones de DRX de las muestras expuestas en el aire. Comparación de espectros DRX medidos calentadas en vacío a 125, 150 y 200 °C, así como muestras recién preparadas.

**Figura 4.48.** Foto-respuesta de la película  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  para la relación molar 1:2, 1:3 y 1:4 para los precursores  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$  depositados a  $100^\circ\text{C}$ , horneado al vacío a 125, 150 y  $200^\circ\text{C}$ , voltaje aplicado de 10 V.

**Figura 4.49.** (a) Patrón de DRX, (b) espectro Raman y (c) fotografía de las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  depositadas a  $100^\circ\text{C}$  en Vidrio/FTO/CdS con relación molar 1:2, 1:3 y 1:4 para los precursores  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$ .

**Figura 4.50.** (a-c) Curvas J-V para los dispositivos solares con estructura Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ /Carbón/Plata. Película de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  con relación molar 1:2, 1:3 y 1:4 para los precursores  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$  depositado a  $100^\circ\text{C}$ . (d) Estructura del dispositivo.

**Figura 4.51.** (a) Patrón DRX y (b) espectros Raman de película de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  depositada a  $100^\circ\text{C}$  en Vidrio/FTO/CdS con relación molar 0.02:0.08 mol, para muestras recién preparadas, y calentadas al vacío a 125, 150, 175 y  $200^\circ\text{C}$ .

**Figura 4.52.** Micrografías de SEM de películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  depositadas a  $100^\circ\text{C}$  en Vidrio/FTO/CdS en relación molar de 0.02: 0.08 mol, (a) recién preparado, y calentadas al vacío a (b)  $125^\circ\text{C}$ , (c)  $150^\circ\text{C}$ , (d)  $175^\circ\text{C}$  y (e)  $200^\circ\text{C}$ . Las micrografías fueron capturadas con una magnificación de 30.0 k con un voltaje de aceleración de 2 kV.

**Figura 4.53.** Foto-respuesta para las películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  formadas usando la relación molar de 0.02:0.08 mol depositadas a  $100^\circ\text{C}$ , (a) recién preparadas (Asp), y calentadas en horno de vacío a (b)  $125^\circ\text{C}$ , (c)  $150^\circ\text{C}$ , (d)  $175^\circ\text{C}$  y (e)  $200^\circ\text{C}$  por 30 minutos.

**Figura 4.54.** Curvas J-V para dispositivo (relación molar 1: 4, 0.02: 0.08 mol de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$ ) con estructura Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ /C/Ag y con post-tratamiento térmico a diferentes temperaturas (a) como se preparó (Asp) y 30 minutos en vacío a (b)  $125^\circ\text{C}$ , (c)  $150^\circ\text{C}$ , (d)  $175^\circ\text{C}$  y (e)  $200^\circ\text{C}$ .

**Figura 4.55.** Perfil de profundidad XPS de O 1s, Cd 3d, Cs 3d, Sn 3d e I 3d para la película  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  depositada en vidrio/FTO/CdS en 0.02: 0.08 mol a  $100^\circ\text{C}$ , y calentado al vacío a  $150^\circ\text{C}$  durante 30 min.

**Figura 4.56.** Perfil de profundidad XPS de O 1s, Cd 3d, Cs 3d, Sn 3d e I 3d para la película  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  depositada en vidrio/FTO/CdS en 0.02: 0.08 mol a  $100^\circ\text{C}$ , de las muestras recién preparadas (Asp).

**Figura 4.57.** Perfil de profundidad XPS de O 1s, Cd 3d, Cs 3d, Sn 3d e I 3d para la película  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  depositada en vidrio/FTO/CdS en 0.02: 0.08 mol a  $100^\circ\text{C}$ , en vacío a  $200^\circ\text{C}$  durante 30 min.

**Figura 4.58.** (a) Patrón de DRX y (b) espectros Raman de película de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  depositada sobre Vidrio/FTO/CdS en 0.02:0.08 mol a  $100^\circ\text{C}$ , usando 50, 100 y 200 ml de solución precursora.

**Figura 4.59.** Foto-respuesta de la película  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  en 0.02: 0.08 mol usando (a) 50 ml, (b) 100 ml y (c) 200 ml de solución precursora depositado a  $100^\circ\text{C}$  y aplicando post-tratamiento térmico en vacío a  $150^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Voltaje de polarización aplicado de 10 V.

**Figura 4.60.** Curvas J-V para dispositivo (relación molar 1: 4, 0.02: 0.08 mol de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$ ) con estructura Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ /C/Ag y con post-tratamiento térmico a  $150^\circ\text{C}$  por 30 minutos, usando (a) 50 ml, (b) 100 ml y (c) 200 ml de solución precursora.

**Figura 4.61.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido para películas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  depositadas en FTO en 0.02:0.08 mol a  $100^\circ\text{C}$ , y calentadas al vacío a  $150^\circ\text{C}$  durante 30 minutos usando (a) 50 ml, (b) 100 ml y (c) 200 ml de solución precursora. Las micrografías fueron capturadas con una magnificación de 30.0 k con un voltaje de aceleración de 2 kV.

**Figura 4.62.** Patrones de DRX para películas delgadas de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$  y  $\text{CsI}:\text{SnI}_2 + \text{SnCl}_2$  (15%), (a) antes y (b) después de la exposición a vapores de yoduro. (c) Imagen óptica de películas delgadas de  $\text{CsI}:\text{SnI}_2 + \text{SnCl}_2$  (15%), antes y después de la exposición a vapores de yoduro.

**Figura 4.63.** Micrografías electrónicas de barradura SEM de película delgada  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$  y  $\text{CsI}:\text{SnI}_2 + \text{SnCl}_2$  (15%), (a) antes y (b) después de la exposición a vapores de yodo. de SEM para película delgada  $\text{CsI}:\text{SnI}_2 + \text{SnCl}_2$  (15%), (c) antes y (d) después de la exposición a vapores de yodo. Con magnificación de 25K y voltaje de aceleración de 2kV.

**Figura 4.64.** Los espectros de absorción UV-Vis-NIR para la película delgada CsI:SnI<sub>2</sub> y CsI:SnI<sub>2</sub> + SnCl<sub>2</sub> (15%), antes y después de la exposición a vapores de yoduro.

**Figura 4.65.** Evaluación del intervalo de banda óptica de películas delgadas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> y Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> + SnCl<sub>2</sub> después de la exposición a vapores de yoduro.

**Figura 4.66.** Foto-respuesta para las películas de película delgada de CsI:SnI<sub>2</sub> + SnCl<sub>2</sub> y CsI:SnI<sub>2</sub>, antes y después de la exposición a vapores de yodo. Voltaje aplicado de 10 V.

**Figura 4.67** Espectros de absorción de nanocoloides de Si-m, Si-p y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en DMF.

**Figura 4.68.** Brecha de brecha de energía e imagen óptica de los nanocoloides de (a) Si-m, (b) Si-p y (c) Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en DMF.

**Figura 4.69.** Foto-respuesta para las películas de Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> incorporando nanocoloides de (a) Si-m, (b) Si-p y (c) Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en la solución precursora. Voltaje aplicado de 10 V.

**Figure 4.70.** Curvas J-V para dispositivo solar fotovoltaico con estructura Vidrio/FTO/CdS/Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>+nanocoloides/C/Ag, para nanocoloides de (a) Si-m, (b) Si-p y (c) Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

## LISTA DE TABLAS

**Tabla 1.1.** Diferentes aplicaciones de los materiales de perovskita y sus ventajas con respecto a los materiales convencionales utilizados para el mismo propósito.

**Tabla 1.2.** diferentes arquitecturas de celdas solares de perovskita.

**Tabla 2.1.** Resumen de las relaciones molares de los precursores, la aplicación de la capa obtenida y el método de deposición, reportado en la literatura.

**Tabla 4.1.** Análisis de espectros de alta resolución XPS de las películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  variando la concentración de yoduro y su comparación en la literatura.

**Tabla 4.2.** Identificación de compuestos a partir del análisis XPS de las películas delgadas de  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  variando la concentración de yoduro.

**Tabla 4.3.** Valor de “X” calculado a partir de DRX en el sistema  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  y el porcentaje atómico de XPS para película delgada variando la concentración de  $\text{I}_2$ .

**Tabla 4.4.** Parámetros sobre el rendimiento solar para dispositivos con estructura Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ /C/Ag, formada usando relaciones molares de precursoras  $\text{CsI}:\text{SnI}_2$  a 1:2, 1:3 y 1:4 (donde 1 = 0.01 mol).

**Tabla 4.5.** Parámetros sobre el rendimiento solar para dispositivos con estructura Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ /C/Ag y con post-tratamiento térmico a diferentes temperaturas.

**Tabla 4.6.** Parámetros sobre el rendimiento solar para dispositivos con estructura Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ /C/Ag formados usando diferentes volúmenes de solución precursora en DMF, 50 ml, 100 ml y 200 ml.

**Tabla 4.7.** Parámetros sobre el rendimiento solar para dispositivos con estructura Vidrio/FTO/CdS/ $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ +nanocoloides/C/Ag incorporando nanocoloides a la solución precursora.

## LISTA DE PUBLICACIONES

- **F. J. A. Suazo**, S. Shaji, D. A. Avellaneda, J. A. Aguilar-Martínez, and B. Krishnan, "Single step deposition of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_x\text{Cl}_{6-x}$  thin films with uniform morphology, composition and high air stability," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 115, pp. 105-115, 2020.
- **F. J. A. Suazo**, S. Shaji, D. A. Avellaneda, J. A. Aguilar-Martínez, and B. Krishnan, "Solar cell using spray casted  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  perovskite thin films on chemical bath deposited CdS yielding high open circuit voltage," *Solar Energy*, vol. 207, pp. 486-495, 2020.