



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO**

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

“Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez”

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA

**Estudio del compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con estructura perovskita para
celdas fotovoltaicas**

TESIS

Presentada por:

Ing. MARIO ALEJANDRO MILLÁN FRANCO

Para obtener el título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA

Asesores de tesis:

Dra. Bertha Oliva Aguilar Reyes

Dr. Oracio Navarro Chávez

Dr. Gonzalo Viramontes Gamboa

MORELIA, MICHOACÁN MAYO DE 2019



DEDICATORIA

A mis padres, Enrique y Stella y a mi hermano Carlos, los cuales me apoyaron incondicionalmente en mi progreso académico al igual que en este viaje, ellos fueron mi principal motivación para cumplir con esta meta de mi vida, a mis amigos, compañeros y profesores por su compañía y enseñanzas

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Orazio Navarro Chávez por su gran dedicación y apoyo académico y personal en la dirección de este trabajo.

A la Dra. Bertha Oliva Aguilar por ayudarme en el trabajo y permitirme realizar la investigación en el laboratorio de síntesis de materiales.

A Carlos William Sánchez, por la colaboración en el análisis de las medidas de Microscopia de fuerza atómica y difracción de rayos-X.

A la M.I. Paola Marcela Moreno Romero del laboratorio de celdas y polímeros del Instituto de Energías Renovables (IER) de la Universidad Nacional Autónoma de México, por ayudarme con los análisis realizados durante mi estancia.

Al Dr. Omar Armando Castelo Gonzáles del laboratorio de celdas y polímeros del Instituto de Energías Renovables (IER) de la Universidad Nacional Autónoma de México, por ayudarme con las medidas de Microscopia de Fuerza Atómica.

A la M.I Estefania Reyes Mercado del laboratorio de Biopolímeros y Materiales del Instituto de investigación Químico Biológicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por colaborarme con las medidas de Uv-Vis.

AGRADECIMIENTOS OFICIALES

Se Agradece a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, al Posgrado en ciencias en Ingeniería Física por permitirme realizar mis estudios de maestría.

Investigación realizada gracias a la Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México

Investigación realizada gracias al proyecto UNAM-DGAPA-PAPIT IN104616, IN111218:

Investigación realizada gracias al proyecto de Ciencia Basica de CONACyT 252677:

Se agradece a CONACyT por la beca recibida para la culminación del presente trabajo de tesis,

Se Agradece al Dr. Orlando Hernández, del laboratorio de microscopia de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia, por la asesoría técnica y experimental para el análisis y colección de imágenes de microscopia electrónica de barrido.

Se le agradece a la Dra. Hailin Zhao Hu directora del laboratorio de celdas y polímeros del Instituto de Energías Renovables (IER) de la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme realizar mi estancia de maestría, con el fin de aprender y realizar medidas de UV- Vis, Perfilómetro, Microscopia de Fuerza Atómica, Difracción de rayos-X, y los recubrimientos.

RESUMEN

Debido a los cambios climáticos que está presentando el planeta, los cuales se cree que han sido generados por consumo excesivo de los combustibles fósiles y minerales. Dichos combustibles al momento de su extracción, producción y utilización generan gases tóxicos y residuos sólidos contaminantes. Por consiguiente, surgen varias alternativas para el aprovechamiento de la energía, tal es el caso de la energía nuclear, eólica, hidráulica y solar, entre otras. La energía solar es abundante pero de muy poco aprovechamiento en la historia de la humanidad, en este sentido en el último siglo se ha estudiado intensamente a través de celdas fotovoltaicas fabricadas a partir de silicio y GaAs, dando como resultado eficiencias de conversión de aproximadamente un 28%. Debido a que las celdas a base silicio han mantenido su eficiencia sin grandes variaciones en las últimas décadas y que tanto el Ga como el As no son abundantes en la naturaleza, lo cual genera que los costos de las materias primas para procesar las celdas solares de GaAs sean altos, han surgido nuevas alternativas de materiales fotovoltaicos. Entre estos materiales podemos mencionar a los compuestos de perovskita híbrida de halogenuro orgánico ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$), que han logrado eficiencias muy altas (del orden del 22%) en menos de una década. En el presente trabajo se propone obtener el compuesto con estructura perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, buscando que su morfología sea lo más homogénea posible. Igualmente, se realizaron estudios estructurales, morfológicos y topográficos del mismo.

ABSTRACT

Due to the climate changes which are taking place on our planet, which it is believed that have been generated because of the overconsumption of fossil fuels and minerals. During extraction, production, and using of fuels, they release toxic fumes and polluting byproducts. Hence, several alternatives arise for the energy exploitation, such as nuclear, wind, hydraulic, solar energy and so on. The solar energy is abundant but very few used during mankind history, then, along the last century photovoltaic cells have been made up from silice and GaAs, giving as a result conversion efficiencies around 28%, due to silice-based cells have mantained its efficiency almost unchanged along the last decades besides Ga and As are not abundant materials in nature, which has generated raw materials costs for making up GaAs-based solar cells increase. It has arisen new alternative photovoltaic materials. Among other materials, we can mention hybrid perovskites compounds from organic halide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$), which have reached high efficiencies (around 22%) in less than a decade. At the present work, it is propoused to obtaining the compound $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ with a perovskite structure, aiming its morphology can be as homogeneous as possible. Equally, structural, morphologic and topographical studies were performed

Keywords: Energy, photovoltaic cells, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, Hybrid Perovskite y materials.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT	1
LISTA DE FIGURAS.....	5
LISTA DE TABLAS.....	8
Capítulo 1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	9
1.1. Planteamiento del problema.	9
1.2. Justificación.	9
1.3. Hipótesis.....	10
1.3. Objetivo general.....	10
1.4. Metas.....	10
Capítulo 2 MARCO TEÓRICO.	11
2.1. Sistemas de aprovechamiento de energía.....	11
2.2. Celdas solares.....	12
2.2.1. Primera generación.	12
2.2.2. Segunda generación.....	14
2.2.3. Tercera generación.	15
2.2.4. Cuarta generación.	16
2.3. Estructura cristalina de la perovskita de halogenuro orgánico ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$).	17
2.4. Procesos de obtención de la perovskita.	18
2.5. Proceso de degradación.....	21
Capítulo 3 DETALLES EXPERIMENTALES.....	22
3.1. Métodos de obtención de la perovskita.	22
3.1.1. Evaporación de solvente.....	22
3.1.2. Proceso preparación y lavado de sustratos.	23
3.1.3. <i>Spin coating</i> en un paso.	24

3.1.4. Procedimiento de obtención de los recubrimientos por la técnica Spin Coating.....	26
3.2. Técnicas de caracterización.....	26
3.2.1. Caracterización estructural mediante Difracción de Rayos-X.....	26
3.2.2. Caracterización topográfica mediante Microscopia Electrónica de Barrido.....	28
3.2.3. Caracterización química mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva.....	29
3.2.4. Caracterización topográfica mediante Microscopia de Fuerza Atómica.....	31
3.2.5. Caracterización de los modos normales de vibración mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	34
3.2.6. Caracterización óptica mediante Espectroscopia Ultravioleta Visible.....	36
3.2.6.1. Ecuación de Tauc.....	37
Capítulo 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	39
4.1. Análisis del proceso de evaporación del solvente.....	39
4.2. Análisis de las condiciones de obtención del recubrimiento (microscopia óptica).....	40
4.3. Análisis estructural mediante Difracción de Rayos – X.....	43
4.3.1. Difracción de rayos –X del compuesto obtenido por el método de evaporación del solvente.....	44
4.3.2. Difracción del compuesto obtenido por el método de un paso como recubrimiento.....	45
4.3.3. Modelo de la estructura cristalina a partir del software VESTA.....	47
4.4. Análisis morfológico de los polvos y recubrimiento a partir de Microscopia electrónica de barrido.....	48
4.4.1. Análisis de los recubrimientos.....	50
4.5. Análisis topográfico mediante Microscopia de Fuerza Atómica.....	54
4.6. Análisis óptico Ultravioleta – Visible.....	59
4.7. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.....	60
4.7.1. Análisis de FTIR de los recubrimientos y polvos de MAPbI ₃	63
5. CONCLUSIONES.....	66

6. ANEXO: Estudio del sustrato utilizado para el depósito de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	68
7. REFERENCIAS	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 Tipos de silicio en las celdas de primera generación. a) silicio monocristalino o cristal monocristalino (CM). b) silicio policristalino o cristal policristalino (CP) [5].	13
Figura 2. 2 Tipo de semiconductores. a) semiconductor tipo n dopado con fósforo (P) generando un electro libre. b) semiconductor tipo p topado con boro (B) generando un hueco libre.	13
Figura 2. 3 Sistema de celda multiunión.	15
Figura 2. 4 Celda solar de cuarta generación. a) Imagen óptica de la celda solar fabricada, b) imagen SEM de canto de la celda solar [1], c) transporte de carga en la celda solar.....	17
Figura 2. 5 Estructura cristalina de una perovskita orgánica.	18
Figura 2. 6 Esquema de los procesos de obtención del recubrimiento de yoduro de metilamonio plomo. a) Deposito por un paso, (b) deposito por dos pasos, (c) deposición en fase vapor, (d) deposición en fase vapor asistida por soluciones [2].....	20
Figura 3. 1 Reactivos utilizados en la síntesis de la perovskita híbrida de halogenuro orgánico.	22
Figura 3. 2 Esquema del procedimiento de síntesis de la perovskita híbrida de halogenuro orgánico.	23
Figura 3. 3 Las diferentes "etapas" del recubrimiento por centrifugación. a) Dispensación (no modelada). b) Aceleración c) Flujo dominado. d) Dominio de la evaporación.....	24
Figura 3. 4 Defectos en los recubrimiento obtenidos por Spin coating. a) Rayas en el recubrimiento, probablemente debido a partículas en el sustrato. b) Expansión líquida no uniforme durante el giro, debido principalmente al mojado imperfecto del sustrato. c) áreas del sustrato sin recubrir, esto ocurre a menudo cuando se adiciona un volumen inicial del líquido muy pequeño.	25
Figura 3. 5 Esquemas de DRX. a) Características experimentales de la difracción de rayos X. b) derivación de la ley de Bragg $n\lambda=2d\sin\theta$	27
Figura 3. 6 Arreglo de lentes de un microscopio electrónico de barrido.....	29
Figura 3. 7 Representación del volumen analizado creado por la interacción entre un haz de electrones y la muestra.....	30
Figura 3. 8 Modos de operación del Microscopio de Fuerza Atómica [19].	31
Figura 3. 9 AFM Veeco Dimension Icon utilizado.....	32

Figura 3. 10 Diagrama de una superficie rugosa.....	34
Figura 3. 11 Instrumento utilizado. a) Espectrómetro utilizado y b) esquema de un equipo.	35
Figura 3. 12 Algunos tipos de interacción de la luz con la materia.....	36
Figura 3.13 Espectrofotómetro UV-Vis (UV-1800).....	38
Figura 4. 1 Solución depositada sobre un Petri antes, durante y después de obtener la perovskita.	39
Figura 4. 2 Imágenes superficiales a 40X de las muestras, incidiendo la luz al sustrato.	41
Figura 4. 3 Imágenes superficiales a 40x de las muestras, incidiendo la luz al recubrimiento.....	41
Figura 4. 4 Comparación de las variables de respuesta (Espesor y Velocidad) con el % de MAPbI ₃ . El recuadro verde indica las mejores condiciones para obtener el recubrimiento.	42
Figura 4. 5 Transición de la película al evaporar el solvente.....	43
Figura 4. 6 Difractograma del compuesto CH ₃ NH ₃ PbI ₃ indexado y su comparacion con la carta JPDF 07-0235 del PbI ₂	44
Figura 4. 7 Difractogramas indexados de los compuestos obtenidos como recubrimiento bajo incidencia rasante (1.5°) de solución nueva y solución envejecida, comparadas con el material en polvo.....	45
Figura 4. 8 Parámetros obtenidos a partir de difracción de rayos x. a) variación de los parámetros de red a_0 y c. b) variación del volumen de celda y el tamaño de cristal.	46
Figura 4. 9 Modelo estructural de la perovskita CH ₃ NH ₃ PbI ₃ . a) visualización del material en diferentes direcciones. b) obtención de los ángulos de torsión.	48
Figura 4. 10 Topografía de la perovskita, mostrando la distribución homogénea de los elementos que la componen.....	49
Figura 4. 11 Espectro de composición o EDS de la perovskita obtenida mediante evaporación del solvente.....	50
Figura 4. 12 Imágenes SEM del recubrimiento de MAPbI ₃ . a) superficie en magnificación de 1000x en SEC, b) Superficie a 5000x en BED, c) Superficie a 5000x en SEC, d) Superficie a 30000x en BAD, e) Superficie a 30000x en SEC.	51
Figura 4. 13 Imágenes SEM en BED. a) Mapeo químico de la superficie del recubrimiento, b) superficie a 22000x en el cual se perciben las precipitaciones en el borde de grano.	52

Figura 4. 14 Espectro de composición o EDS de la perovskita obtenida mediante spin coating. a) Mapeo químico del recubrimiento. b) Análisis puntual del precipitado.	53
Figura 4. 15 Imágenes SEM de la superficie del recubrimiento de MAPbI ₃ sobre TiO ₂ , a) superficie a 1000x en BED, b) superficie a 1000x en SEC, c) superficie a 10000x en SEC.	54
Figura 4. 16 AFM 2D. a) 5um x 5um, b) 7um x 7um, c) 10um x 10um.....	55
Figura 4. 17 AFM 3D. a) 5um x 5um, 7um x 7um, 10um x 10um.....	56
Figura 4. 18 Ajuste a los datos experimentales de los tres tamaños de ventana.....	57
Figura 4. 19 Comparación topografica de las imágenes de AFM en 3D y 2D con la imagen SEM. a) imagen en 3D de la superficie del recubrimiento, imagen en 2D del recubrimiento, Imagen SEM del recubrimiento a 10000x.	58
Figura 4. 20 Valores obtenidos del ajuste, el cual describe el comportamiento del recubrimiento.....	58
Figura 4. 21 Espectro UV-Vis del compuesto, en configuración de transmitancia y reflectancia.....	59
Figura 4. 22 Curva de la metodología $Tauc\ \alpha_{hv} \approx hv$ para obtener el GAP.....	60
Figura 4. 23 Espectro infrarrojo del compuesto CH ₃ NH ₃ PbI ₃ mostrando las diferentes vibraciones del compuesto.....	61
Figura 4. 24 Deconvolución del espectro infrarrojo en el rango de 3350 cm ⁻¹ – 2600 cm ⁻¹ , identificando los modos normales de vibración en ese rango.	62
Figura 4. 25 Espectros infrarrojos de los materiales sintetizados con una solución nueva (SN) y Envejecida (SE).	64
Figura 4. 26 Comparación de los espectros infrarrojos del recubrimiento (SN) y del polvo de MAPbI ₃	64
Figura 4. 27 Modelo de la estructura cristalina de la perovskita, el cual es cortado por el plano en la dirección (110).	65

LISTA DE TABLAS

Tabla 2. 1 Principales fuentes de energía renovables utilizadas actualmente [3].	11
Tabla 2. 2 Cambio estructural de la perovskita de halogenuro orgánico.	18
Tabla 4. 1 Parámetros principales de obtención del recubrimiento.	42
Tabla 4. 2 Parámetros de red obtenidos a partir de la difracción de rayos-X de los polvos y recubrimientos.	45
Tabla 4. 3 Posiciones atómicas del plomo y el yodo y una estimación del nitrógeno y carbono que componen la perovskita obtenidos a partir del refinamiento Rietveld.	47
Tabla 4. 4 Composición del compuesto identificando los elementos presentes.	49
Tabla 4. 5 Porcentaje en peso y atómico del recubrimiento.	53
Tabla 4. 6 Valores obtenidos del análisis cuantitativo de la morfología del recubrimiento.	57
Tabla 4. 7 Valores obtenidos de la medida FTIR.	62
Tabla 4. 8 Valores obtenidos de la deconvolución.	63
Tabla A. 1. Parámetros de depósito de los recubrimientos sobre sustrato Corning (rpm).	69
Tabla A. 2. Variables de respuesta de los depósitos sobre sustrato Corning (rpm).	69
Tabla A. 3. Parámetros de depósito de los recubrimientos sobre sustrato Corning (trpm).	71
Tabla A. 4. Variables de respuesta de los depósitos sobre sustrato Corning (trpm).	71
Tabla A. 5. Parámetros de depósito de los recubrimientos sobre sustrato Velab (rpm).	73
Tabla A. 6. Variables de respuesta de los depósitos sobre sustrato Velab (rpm).	73
Tabla A. 7. Parámetros de depósito de los recubrimientos sobre sustrato Velab (trpm).	75
Tabla A. 8. Variables de respuesta de los depósitos sobre sustrato Velab (trpm).	75

Capítulo 1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

1.1. Planteamiento del problema.

En esta investigación se pretende estudiar las propiedades de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, para comprender los procesos de síntesis de este material, al igual que determinar la estructura cristalina debido a que la estructura y morfología del material se relaciona con la eficiencia de las celdas solares. Uno de los principales problemas es la repetitividad del compuesto ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) al momento de sintetizarse, debido a que tiende a degradarse con facilidad. Es de vital importancia encontrar el método que permita obtener la estructura sin la presencia de fases adicionales del compuesto, por tal razón se desea estudiar la topografía y estructura que forma la perovskita, junto con su proceso de obtención.

1.2. Justificación.

Las celdas solares son de las tecnologías con mayor aprovechamiento de la luz solar para generar energía eléctrica. Estas celdas están fabricadas a partir de silicio y comercialmente alcanzan eficiencias entre un 15- 22%, pero llevan varios años en un estancamiento de su eficiencia sin ningún cambio significativo, por lo que se están buscando nuevas alternativas para alcanzar eficiencias más altas [1]. Poco a poco se ha empezado a investigar nuevos materiales que promueven eficiencias mayores de un 22% cuando se utilizan en las celdas solares, las cuales están a punto de obtener la misma eficiencia o mayor que las celdas solares convencionales. Los materiales que contienen haluros orgánicos son los que promueven este aumento tan rápido de poder de conversión de eficiencia (PCE) [1], por tal razón las investigaciones se han direccionado a alcanzar y superar el PCE de las celdas fotovoltaicas tradicionales.

1.3. Hipótesis.

- El proceso de obtención de la perovskita tiende a formar una estructura cristalina tetragonal, debido a que el compuesto orgánico hace que el parámetro de red c aumente.
- El recubrimiento de la perovskita se puede obtener mediante la técnica *spin coating*.
- La estructura cristalina obtenida por evaporación es igual a la obtenida por *spin coating*.

1.3. Objetivo general.

- Obtener la perovskita como recubrimiento por el método *spin coating* sobre un sustrato de vidrio.

1.4. Metas.

- Optimizar el proceso de obtención de la solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.
- Obtener la perovskita de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ mediante evaporación del solvente.
- Realizar la caracterización estructural del compuesto.
- Encontrar las condiciones óptimas de manejo del *spin coating* para depositar la solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.
- Obtener el recubrimiento de la perovskita de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.
- Medir el espesor del recubrimiento.
- Realizar la caracterización estructural y morfológica del recubrimiento de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Capítulo 2 MARCO TEÓRICO.

2.1. Sistemas de aprovechamiento de energía.

Los combustibles fósiles y minerales (gasolina y carbón) son utilizados como fuentes de energía en el mundo. De la totalidad de los combustibles que se utilizan como fuentes de energía, el carbón y la gasolina representan un consumo del 80% de la totalidad de los combustibles, por tal razón se piensa que son los principales actores de la contaminación mundial, generando así problemas ambientales como los gases de efecto invernadero. Por este motivo se están estudiando fuentes de energías alternativas como: la solar, eólica, biomasa, hidrotérmica, marina y geotérmica, las que hasta el momento suministran un 14% de la demanda de energía actual, estas fuentes de energía renovables son recursos primarios que son limpios e inagotables los cuales pueden ser utilizados de forma doméstica, en la Tabla 2.1 se pueden apreciar las principales fuentes de energía renovable que se utilizan actualmente. Por ejemplo, la energía que irradia el sol sobre la superficie de la tierra es de aproximadamente 1.8×10^{14} KW, la energía proveniente del se puede transformar en energía calorífica y eléctrica, con un costo ambiental significativamente inferior a los combustibles fósiles. El uso de la energía proveniente del Sol provee dos de las fuentes de energía renovable que se presentan en la Tabla 2.1, lo cual indica la gran importancia del Sol como fuente de energía [2, 3].

Tabla 2. 1 Principales fuentes de energía renovables utilizadas actualmente [3].

Fuente de energía	Conversión de energía y opciones de uso
Hidroelectricidad	Generación de energía
Biomasa moderna	Generación de calor y energía, pirólisis, gasificación, digestión
Geotermia	Calefacción urbana, generación de energía, hidrotermal, roca seca caliente
Solar	Sistema solar para el hogar, secadores solares, cocinas solares
Solar directo	Fotovoltaica, generación de energía térmica, calentadores de agua
Viento	Generación de energía, aerogeneradores, molinos de viento, bombas de agua
Ola	Numerosos diseños
De marea	Presa, corriente de marea

En la actualidad el uso de combustibles fósiles es alarmante debido a la demanda de las empresas y los hogares. El uso inconmensurable de estas energías es uno de los principales causantes del calentamiento global y uno de sus principal componente es el dióxido de carbono. El cambio climático y la variación que se genera por el efecto invernadero fue uno de los principales objetivos del acuerdo de Kyoto. Como resultado de este acuerdo aumentó el interés de la población mundial en investigar nuevas alternativas de energía para mitigar los gases de efecto invernadero, que generan los combustibles fósiles y la contaminación que traen las energías provenientes de reacciones nucleares [3].

2.2. Celdas solares.

Las celdas solares son de las tecnologías con mayor aprovechamiento de la luz solar para generar energía eléctrica, en donde la capacidad de transformar dicha energía se denomina poder de conversión de eficiencia (PCE) o eficiencia. Estas celdas están fabricadas a partir de silicio y comercialmente alcanzan eficiencias entre un 15% y 22%, pero llevan varios años en un estancamiento de su eficiencia, sin ningún cambio significativo, por lo que se están buscando nuevas alternativas para alcanzar eficiencias más altas [1, 4]. La nueva era de creación de celdas fotovoltaicas inició en el 2009, las cuales son distintas a las convencionales. El principal actor de estas celdas es un material organometálico con estructura del tipo perovskita, los materiales con este tipo de estructura se descubrieron en Rusia en el siglo XIX en los montes Urales, y se utilizó para aplicaciones con propiedades ferroeléctricas [1]. Las celdas solares han tenido varias etapas de evolución y de aumento de eficiencia las cuales se catalogan como primera generación, segunda generación, etc. Una descripción de estas generaciones se da a continuación.

2.2.1. Primera generación.

La primera generación de celdas solares está definida a partir de la obtención del silicio cristalino (Cristal Monocristalino CM y Cristal Policristalino CP) es un material semiconductor el cual tiene un ancho de banda de aproximadamente 1.12 eV a 300K, esto se debe a que la dirección preferencial (100) corresponde al valor de energía más alto en la banda. El valor de la banda prohibida en longitud de onda es de aproximadamente 1107 nm, pero tiene una transición electrónica indirecta. Esto implica que es menos probable que un fotón exceda el intervalo de la banda prohibida y pueda excitar el electrón de la banda de valencia, esto hace que este material tenga un coeficiente de absorción menor que otros materiales semiconductores con aplicaciones fotovoltaicas actuales [5].

El silicio cristalino (CM) se caracteriza por tener una red continua e ininterrumpida sin límites de grano en todo el volumen hasta el borde. Por otra parte, el silicio cristalino (CP) es un material constituido por muchos granos orientados aleatoriamente. Lo antes mencionado se puede observar en la Fig 2.1 [5].

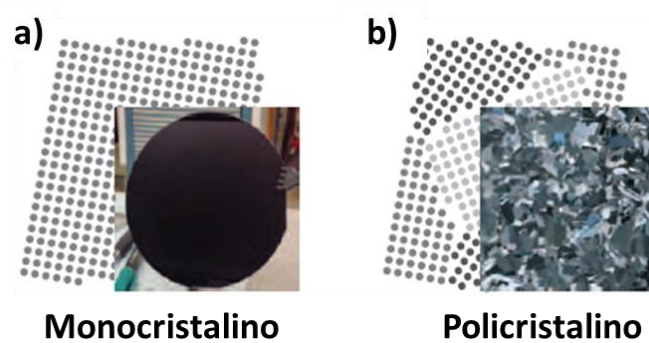


Figura 2. 1 Tipos de silicio en las celdas de primera generación. a) silicio monocristalino o cristal monocristalino (CM). b) silicio policristalino o cristal policristalino (CP) [5].

Estas celdas solares se componen de capas delgadas de semiconductor tipo n y otra capa de material semiconductor tipo p . Para poder obtener un semiconductor tipo n en las capas de silicio es necesario sustituir átomos de silicio por átomos que posean 5 electrones de valencia en vez de cuatro como el silicio, esto genera que un electrón quede libre y pueda moverse a la banda de conducción, para este caso el silicio se puede dopar con elementos como el fósforo. Por otra parte, para formar un semiconductor tipo p , es necesario dopar el silicio con elementos que tengan en su banda de valencia 3 electrones, con el fin de que exista un hueco disponible en la banda de valencia para hacer la conducción por huecos. La formación de los semiconductores se puede observar en la Fig 2.2, donde se muestra lo que hace cada uno de los dopantes en la red cristalina del silicio [5].

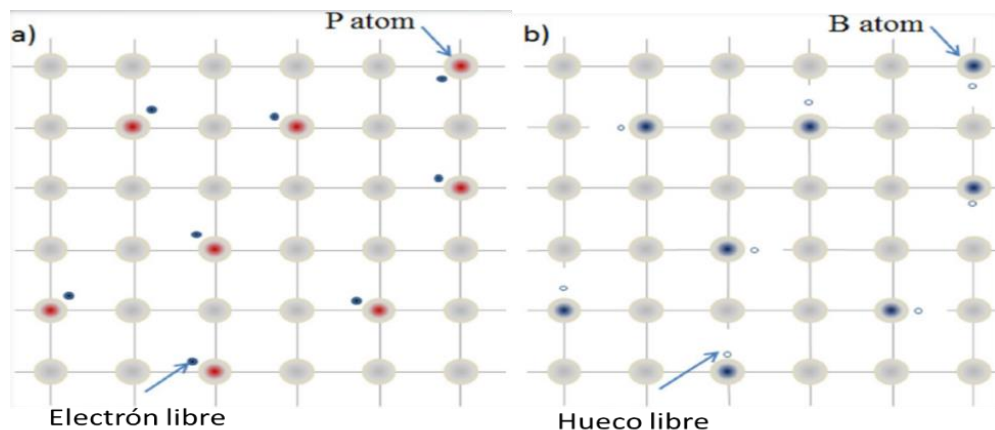


Figura 2. 2 Tipo de semiconductores. a) semiconductor tipo n dopado con fósforo (P) generando un electro libre. b) semiconductor tipo p topado con boro (B) generando un hueco libre.

Las celdas solares al momento de fabricarse se pueden obtener cada vez más delgadas reduciendo la cantidad de material y el costo de fabricación. En cinco años (2003-2008) se redujo a aproximadamente 15 nm de espesor, generando eficiencias de aproximadamente 16% [1]. Las celdas solares con bajos espesores tienen la facilidad de que se pueden obtener eficiencias altas, pero sus costos son muy altos.

2.2.2. Segunda generación.

La tecnología de las celdas solares de segunda generación, está constituida de recubrimientos en forma de película delgada, las cuales son mucho más delgadas que las celdas solares de primera generación. Estas películas delgadas tienen varios métodos de fabricación que permiten varias propiedades estructurales, morfológicas y de superficie del material, sin embargo el principal objetivo de esta segunda generación de celdas solares es la disminución de los costos de fabricación, que no se han conseguido debido a que las celdas de primera generación cada vez se hacen en mayor cantidad abaratando los costos de fabricación y aparte de eso tienen una menor eficiencia que las celdas solares de primera generación [5].

En celdas solares de películas delgadas, la capa de semiconductor activo se encuentra en medio de una capa de óxido conductor transparente y un contacto eléctrico, eventualmente se adicionan reflectores para minimizar la pérdida de eficiencia [5].

Normalmente, en estas películas delgadas el semiconductor activo es una unión del tipo *p-i-n*, unión de tres capas de silicio amorfo, en la parte superior se encuentra un silicio tipo *p*, es decir, conduce los electrones libres, en el medio se encuentra un silicio sin ser dopado mucho más grueso y en la parte inferior un silicio tipo *n* que tiene conducción por huecos. Este tipo de sistemas trata de asemejarse a las celdas de la primera generación, pero una de las cosas en que difieren es que la separación entre bandas de valencia y conducción no está tan definida [5].

Estas celdas se caracterizan por tener un alto coeficiente de absorción en comparación a las celdas de la primera generación, permitiendo que los espesores sean aún más delgados y por ende su precio de fabricación menor. Por otra parte, tienen la desventaja que presentan degradación inducida por la luz, lo que genera que la eficiencia disminuya en las primeras semanas pero posteriormente se estabilice. Este tipo de celdas tienen eficiencias superiores al 10% [5].

Otro tipo de celdas solares son las fabricadas con materiales distintos al silicio amorfo, como lo son: cobre - indio – di - selenio (Cu-In-Se_2) conocido como CIS, cobre – indio – galio – di selenio (CIGS), Cadmio – Telurio (CdTe). Denominadas celdas fotovoltaicas de heterounión entre un semiconductor n (CdS) y un tipo p (CdTe) [5].

Finalmente, se encuentran las celdas solares sensibilizadas por colorante que consisten en un principio foto- electroquímico inspirado en la fotosíntesis.

2.2.3. Tercera generación.

Las celdas solares de tercera generación son todos los enfoques que pretendan superar el límite de Shockley-Queisser (SQ) a un bajo costo. Ellos nos hablan del límite que pueden tener las celdas solares debido a diferentes contribuciones, la primera de ellas es la pérdida de fotones no absorbidos por debajo del intervalo de la banda, la segunda es la energía termatizada de los fotones por encima del intervalo de la banda, la tercera es la pérdida de voltaje debido a la radiación térmica y la cuarta es debida a un factor de llenado diferente al 100%. El limite encontrado por Shockley-Queisser es para un material con un Gap de 1.34 eV y será de un 33.1% de eficiencia [5].

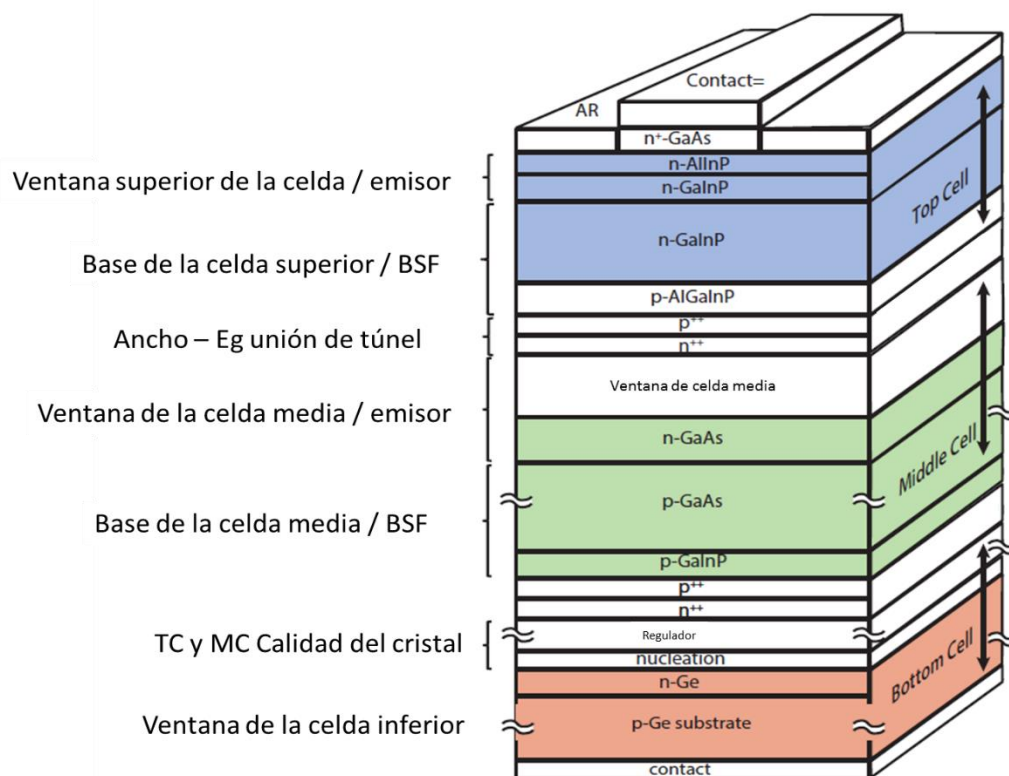


Figura 2. 3 Sistema de celda multiunión.

La tercera generación trata principalmente de celdas solares de multiunión, de energía fotovoltaica concentrada y de generador de múltiples excitones, entre otras. Trataremos brevemente sólo las celdas multiunión [5].

Las celdas de multiunión se caracterizan por combinar diferentes materiales en la celda solar con diferentes intervalos de banda, esto con el fin de maximizar la cantidad de energía solar que se pueda transformar en electricidad, un ejemplo típico es apilar dos o más celdas. La celda que se encuentra en contacto con la luz debe de tener un Gap más alto que las celdas anteriores, con el fin de convertir la luz de longitudes de onda más cortas y así sucesivamente se hace con las longitudes de onda más largas [5], este montaje se puede observar en la Fig 2.3.

2.2.4. Cuarta generación.

La cuarta generación de las celdas solares se debe a las perovskitas de compuestos órgano-metálicos. Esto sucedió en el 2009 cuando el área de la investigación en celdas solares estaba girando en torno a la fabricación de celdas solares sensibilizadas a partir de colorantes. Miyasaka *et al.* [6]. Intento sensibilizar las celdas solares con perovskitas de haluro de plomo y metilamonio obteniendo eficiencias de alrededor de 3.8%. A estas celdas les quitaron el electrolito y lo remplazaron por un material de estado sólido transportador de huecos obteniendo eficiencias de alrededor de 9.7%, Seguido adicionaron materiales mesoporosos de TiO_2 y Al_2O_3 como capas de anclaje de la perovskita con haluros mixtos $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, obteniendo eficiencias aproximadas del 10% [1].

Por otra parte, el grupo de investigadores liderado por Miyasaka *et al.* [6]. Describen un proceso de síntesis de las perovskitas que consiste en la mezcla de PbX_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ en un solvente común como el metanol. Esto genera una precipitación de especies incontrolada, generando variaciones morfológicas y estructurales que muestran una eficiencia baja con respecto a la expectativa del material. Por tal razón los autores propusieron un proceso distinto para homogenizar la perovskita, el cual consiste en utilizar un material nanoporoso (ZnO , TiO_2) como receptor de PbI_2 . Posteriormente, debe de sumergirse en una solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, Miyasaka *et al.* [6]. Indica que obtienen la perovskita dentro del material nanoporoso llevándolos a tener un control de la morfología, obteniendo un PCE de 15% [7, 8].

Recientemente, W.S. Yang, *et al.* [9] han investigado otros materiales para formar perovskitas a partir de formamidinio (FAPbI_3), junto con el metilamonio convencional, demostrando que las propiedades optoelectrónicas están relacionadas con la calidad del recubrimiento, siendo denso y homogéneo, concluyendo que esto es crucial para la fabricación de celdas de alto rendimiento, lográndolo a partir de un método de cristalización por un intercambio intermolecular, alcanzando PCE de 20%. [9], posteriormente W.S. Yang depuro su proceso de síntesis eliminando las interfaces que presenta su celda y obtiene eficiencias de un 20% [1].

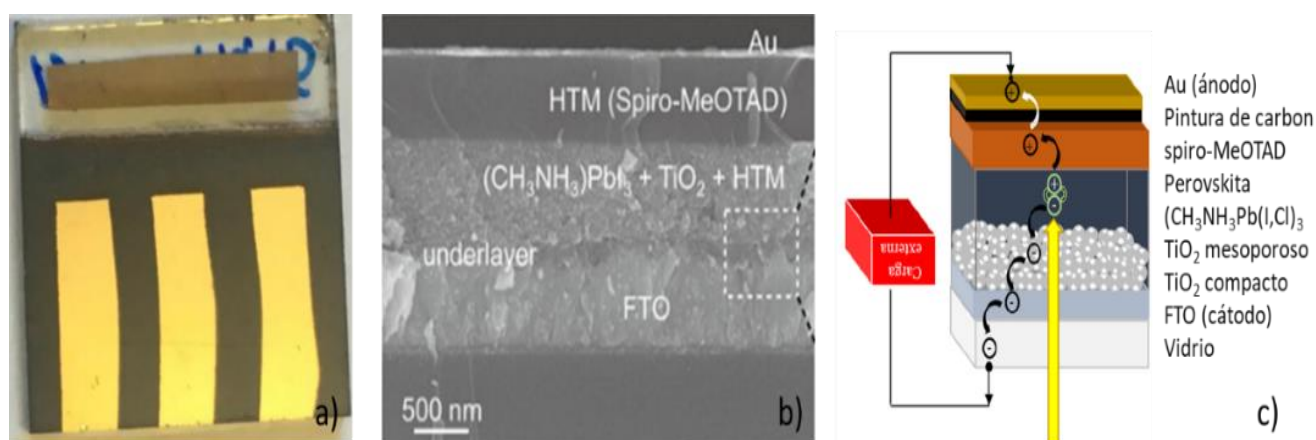


Figura 2. 4 Celda solar de cuarta generación. a) Imagen óptica de la celda solar fabricada, b) imagen SEM de canto de la celda solar [1], c) transporte de carga en la celda solar.

Las capas que constituyen la celda solar son las siguientes, en primera instancia se tiene un vidrio el cual protege a la celda de cualquier tipo de daño mecánico, posteriormente sigue un recubrimiento como electrodo de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), seguido de un material mesoporoso de TiO_2 el cual es un semiconductor tipo n pero puede tener comportamiento tipo p dependiendo de su dimensionalidad o dopantes, posteriormente sigue la perovskita que puede también ser un semiconductor tipo n o tipo p dependiendo de sus materiales dopantes, finalmente sigue un material transportador de huecos el cual puede ser 2,2',7,7'-tetrakis (N,N-di- p -metoxifenilamina)-9,9'-espirobifluoreno (spiro-MeOTAD) [1]. Esta perovskita se puede observar en la Fig 2.4 [1].

2.3. Estructura cristalina de la perovskita de halogenuro orgánico ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$).

La estructura de tipo perovskita se compone de tres partes y su notación es la siguiente ABX_3 , donde A es un catión orgánico (CH_3NH_3^+), B es un catión metálico (Pb) situado en el centro del octaedro y

finalmente X es un anión haluro (I, Cl, Br) en el centro de los octaedros de la estructura perovskita, como se puede observar en la siguiente Fig 2.5 [1, 2].

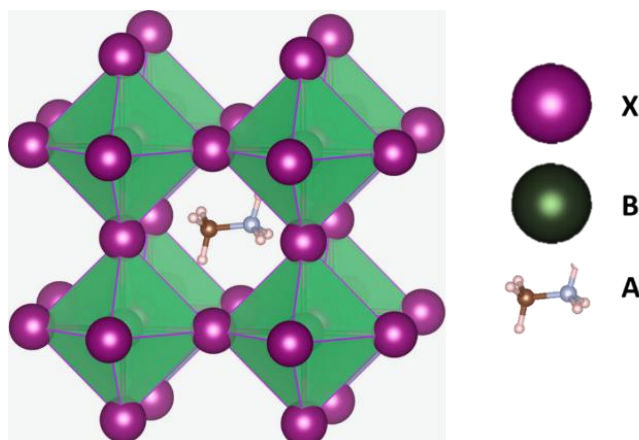


Figura 2. 5 Estructura cristalina de una perovskita orgánica.

Esta estructura puede tener algunas distorsiones dependiendo del tipo de síntesis que se utilice, cuando se realiza y se quiere obtener en forma de polvos genera una pequeña distorsión llamada ángulos de torsión [10].

Tabla 2. 2 Cambio estructural de la perovskita de halogenuro orgánico.

Material	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
Simetría del cristal	Cúbica	Cúbica	Cúbica
Temperatura de transición (K)	177	236	330
Simetría del cristal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Temperatura de transición (K)	172	149-154	161
Simetría del cristal	Ortorrómbica	Ortorrómbica	Ortorrómbica

En la Tabla 2.2 podemos observar las transiciones estructurales que sufre la perovskita en función de la temperatura y el anión haluro (Cl, Br, I), donde podemos definir que la perovskita más utilizada es la que contiene yodo. Esto es debido a que el rango de temperaturas más estable es de 161K - 330K, y la temperatura ambiente (300K) está contenida en este rango con una estructura cristalina es la tetragonal.

2.4. Procesos de obtención de la perovskita.

Existen varios métodos de obtención para esta perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). Los procesos más utilizados y relevantes son cuatro: depósito por un paso, depósito por dos pasos, deposición en fase vapor, deposición en fase vapor asistida por soluciones [2, 10]. Que se pueden observar en la Fig 2.6.

Cada uno de los métodos tiene ventajas, pero el objetivo de todos es poder obtener una estructura cristalina con la menor cantidad de defectos, al igual que obtener el recubrimiento compacto y homogéneo con una rugosidad baja, un espesor lo suficientemente grande para recubrir todo el óxido de titanio compacto - mesoporoso y el área de la celda solar activa [2, 8, 9, 4]. Por estas razones todos los métodos son óptimos para obtener la perovskita como recubrimiento y poder ser utilizados como parte de fabricación de la celda solar. Por otra parte, el método de un paso y dos pasos se debe de realizar en una cámara de guantes con atmósfera controlada con el fin de eliminar toda impureza y contaminante que pueda adicionarse a la perovskita. Por otra parte, el proceso de evaporación del solvente, el cual se describe de manera extensa en el capítulo 3, es simple y nos permite realizar estudios estructurales y topográficos del compuesto de forma inmediata. Este método consiste en tomar la solución de yoduro de metilamonio plomo, verterla sobre una placa de Petri de forma uniforme. Posteriormente, se coloca la placa de Petri sobre la plancha de calefacción y agitación magnética a 140 °C aproximadamente con el fin de evaporar el solvente de N-N dimetilformamida y obtener la perovskita [10].

En este trabajo se utiliza el depósito en un paso para obtener el recubrimiento, el cual se ilustra en la Fig 2.6 (a). Consiste en depositar la solución sobre el sustrato, posteriormente girar el sustrato con la solución a una velocidad (rpm) definida. El fluido que se encuentra sobre el sustrato es esparcido por la fuerza centrífuga generada por el equipo de rotación (*spin coating*), esto se realiza por el tiempo que sea necesario para que la solución recubra toda la superficie del sustrato, para finalmente llevar al sustrato con el recubrimiento a una placa de calefacción a 140°C para evaporar el solvente y obtener la perovskita. Existen variantes de esta técnica, pero nosotros utilizaremos la que describe la Fig 2.6 a)

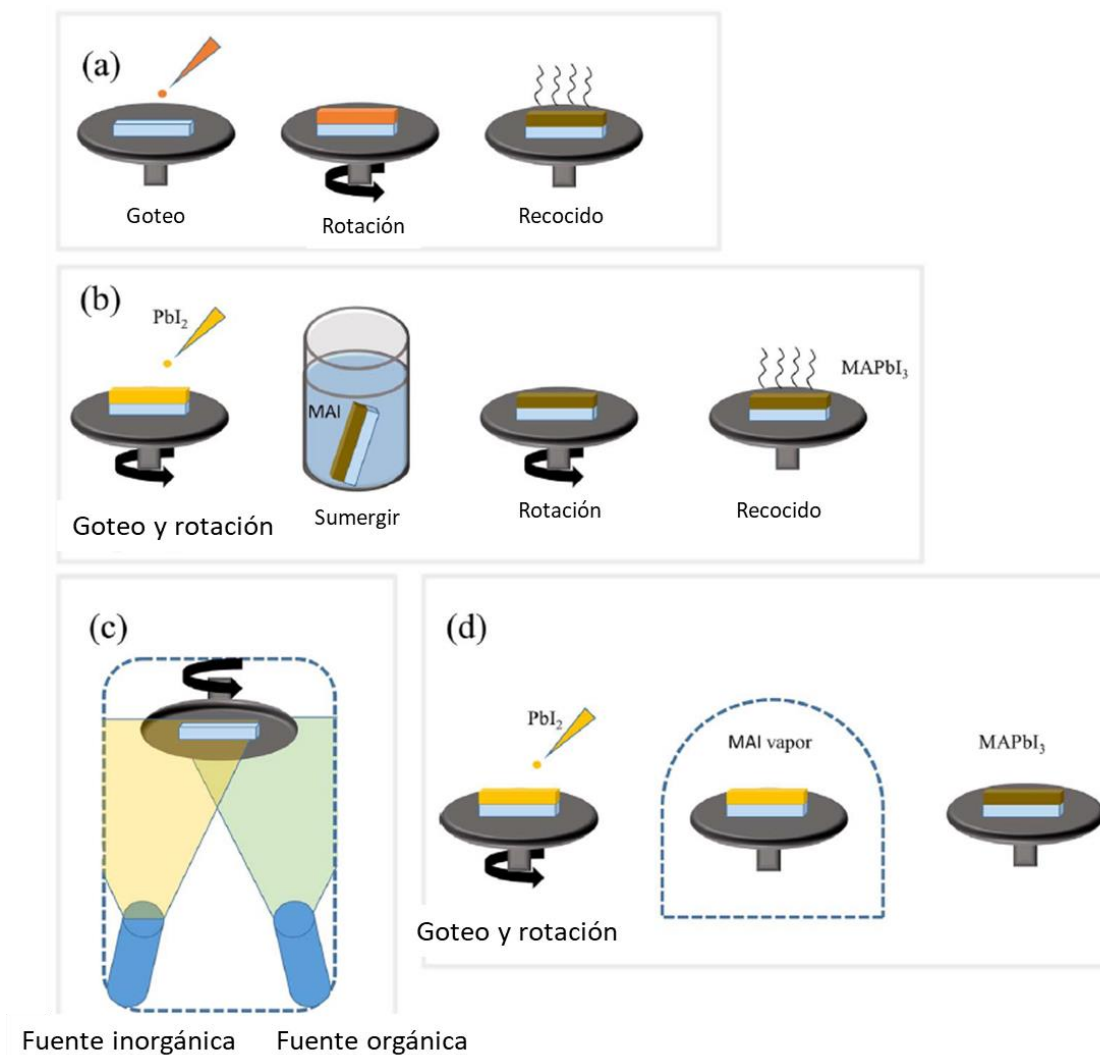
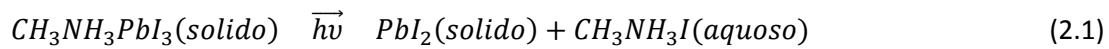


Figura 2. 6 Esquema de los procesos de obtención del recubrimiento de yoduro de metilamonio plomo. a) Depósito por un paso, (b) depósito por dos pasos, (c) deposición en fase vapor, (d) deposición en fase vapor asistida por soluciones [2].

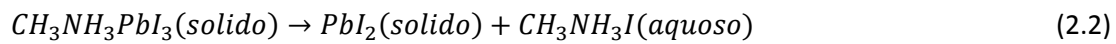
El proceso de obtención de la perovskita como recubrimiento se realizó mediante la técnica *spin coating* siendo esta un poco más elaborada ya que se utiliza un equipo que tiene variables de operación como son: la velocidad (rpm) de giro del plato que sostiene el sustrato, el cual tiene el fluido y lo dispersa por toda la superficie del sustrato, la cantidad de fluido que se coloca sobre el sustrato, este debe de ser suficiente para que se adhiera a todo el sustrato. Por otra parte se debe de tener en cuenta la mojabilidad del líquido para que este pueda extenderse sobre el sustrato, permitiendo un recubrimiento homogéneo [4, 11, 12, 13], este proceso y las variables de operación se describen de forma extensa en el capítulo 3.

2.5. Proceso de degradación.

Las celdas solares de cuarta generación presentan degradación en los compuestos de perovskitas de haluros de órgano-metales por cuestiones de humedad y luz solar en el rango ultravioleta Ec. (2.1) [2]. Se han realizado investigaciones pero ha sido difícil de definir de manera concisa, ya que es tema de constante discusión y también genera confusión debido a que puede ser beneficioso o perjudicial esta degradación siempre y cuando sea controlada.



El proceso de degradación química de esta perovskita inicia al momento de hidrolizarse en presencia de humedad que disocia al compuesto en sus precursores, Ec. (2.2), posteriormente el yoduro de metilamonio se descompone [2].



La forma de evitar que la perovskita se hidrolice al momento de su síntesis es fabricarla en una cámara de guantes hermética a una humedad relativa inferior al 50%, la cual tiene en su interior una atmósfera inerte de N₂ o Ar [2].

Capítulo 3 DETALLES EXPERIMENTALES.

3.1. Métodos de obtención de la perovskita.

En este trabajo se realizaron dos métodos para obtener la perovskita, a cada uno de ellos se le realizaron análisis para obtener propiedades características de cada proceso y del material. La primera de ellas es el método de evaporación del solvente y el segundo correspondería al *spin coating* de un paso. Esto con el fin de entender el comportamiento en polvo y en película delgada.

3.1.1. Evaporación de solvente.

En primera instancia se debe de pesar el yoduro de metilamonio 158.97 g y adicionarlo en el vial de vidrio, posteriormente adicionar 1mL de N-N dimetilformamida. Esto se mezcla durante 20 min en una plancha de calefacción y agitación magnética a 60°C con el fin de que se disuelva todo el reactivo, esto se pueden observar en la Fig 3.1.

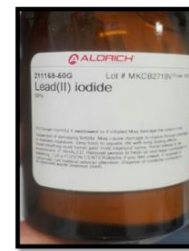
Después de que la mezcla anterior este homogénea y no se observen partículas sin disolver, se adiciona el yoduro de plomo con un peso de 461.01g. Se continúa mezclando hasta que se observe consistencia y la mezcla de los dos compuestos esté homogénea.



Yoduro de Metilamonio



N,N-Dimetilformamida



Yoduro de plomo

Figura 3. 1 Reactivos utilizados en la síntesis de la perovskita híbrida de halogenuro orgánico.

El proceso de evaporación es simple lo que nos permite realizar estudios estructurales y topográficos del compuesto de forma inmediata cuando obtenemos la perovskita. Consiste en tomar la solución de yoduro de metilamonio plomo y verterla sobre una placa de Petri de forma uniforme. Posteriormente, se coloca la placa de Petri sobre la plancha de calefacción y agitación magnética a 140 °C aproximadamente con el fin de evaporar el solvente de N-N dimetilfomamida y obtener la perovskita [14], el proceso de forma resumida se puede observar en la Fig 3.2.

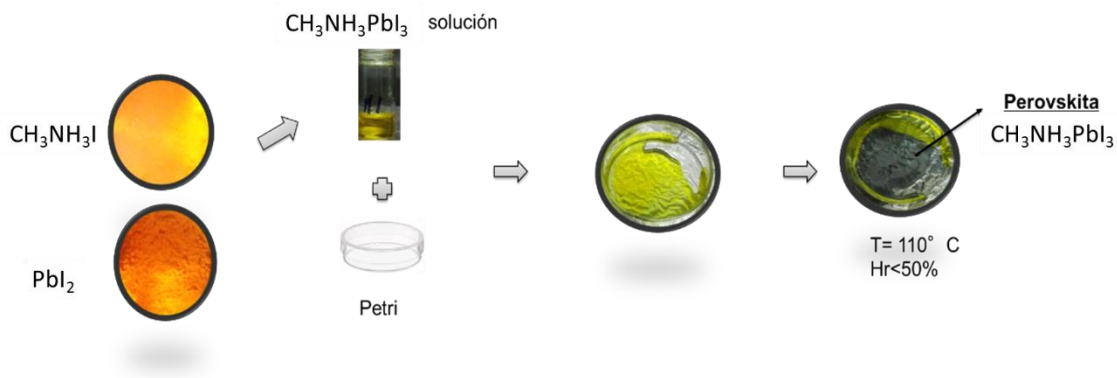


Figura 3. 2 Esquema del procedimiento de síntesis de la perovskita híbrida de halogenuro orgánico.

Con la solución preparada por el método de evaporación de solvente se realizan los recubrimientos, los que indica que son técnicas complementarias debido a que pueden brindar diferentes características al material.

3.1.2. Proceso preparación y lavado de sustratos.

- Cortar los sustratos (porta objetos marca CORNIG) de 2.5cm^2
- Lavar los sustratos cortados con jabón libre de fosfatos y tallarlo con gaza hasta dejarlo sin manchas.
- Eliminar los excesos de jabón con agua y luego adicionar agua destilada para volver a eliminar los excesos de jabon y de agua de la llave en los sustratos, posteriormente secar los sustratos con secador de cabello con aire caliente.
- Colocar los sustratos sobre un vaso de precipitado con Acetona (Fermont acetona ACS 99.9% de pureza) y luego realizar el proceso de ultrasonido durante 20 min, evitando que las caras de los sustratos toque superficies.
- Inmediatamente después del paso anterior colocar los sustratos en un vaso de precipitado con alcohol isopropilico (Fermont alcohol isopropilico ACS 99.9%) y luego realizar el proceso de ultrasonido durante 20 min, evitando que las caras de los sustratos toquen superficies.
- Colocar los sustratos en una máquina de UV y Ozono (Bioforce nanosciences UV/Ozone ProCleanerTM Plus) durante 20 min.
- Colocar cinta (cinta blanca) sobre uno de los extremos de los sustratos cubriendo aproximadamente de 5 mm.
- Almacenar los sustratos en cajas de Petri cubiertas con aluminio.

3.1.3. *Spin coating* en un paso.

Esta es una técnica para recubrir uniformemente materiales por centrifugado en forma de película delgada, y tiene varios parámetros que se deben de controlar, como son: velocidad de centrifugación, tiempo de centrifugación, viscosidad, velocidad de secado, tensión superficial y escape de humos, etc. Esta técnica consiste en depositar una pequeña cantidad de solución en el centro del material o sustrato y luego girar el sustrato a alta velocidad, la fuerza centrífuga hará que la solución se extienda sobre toda la superficie del sustrato de forma homogénea.

El objetivo de la rotación es expulsar el exceso de solución del sustrato hasta obtener el espesor deseado, por tal razón si la velocidad angular de giro es muy alta el espesor es muy delgado. Al igual que el grosor del recubrimiento depende de la concentración de la solución y de su disolvente [14].

Una de los factores más importantes en esta técnica es la capacidad de repetividad, debido a que permite variar ligeramente los parámetros para inducir cambios al recubrimiento. Otra de las ventajas la facilidad para controlar el equipo y obtener los recubrimientos, manejo de productos químicos, sustratos y permitir obtener recubrimientos a velocidades altas [14].

El proceso de centrifugado en este trabajo consiste en dispersar un fluido sobre un sustrato y luego girarlo, como se observa en la Fig 3.3 a), existe otro proceso que es dinámico, el cual consiste en depositar una cantidad de fluido mientras gira el sustrato a una velocidad constante [14].

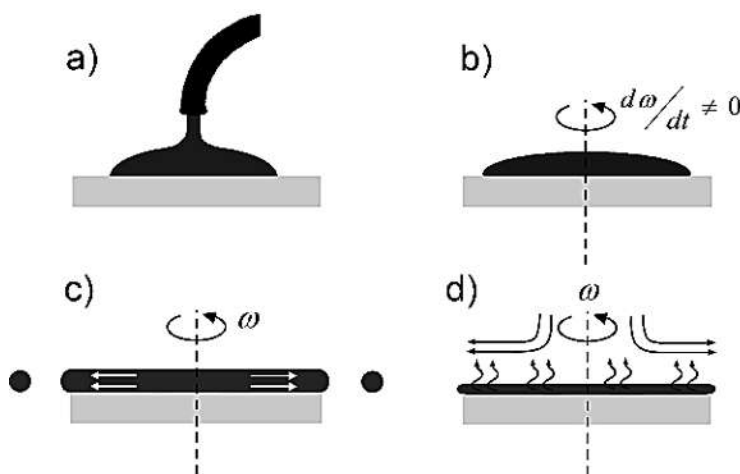


Figura 3. 3 Las diferentes "etapas" del recubrimiento por centrifugación. a) Dispensación (no modelada). b) Aceleración c) Flujo dominado. d) Dominio de la evaporación.

Cuando el *spin coating* va acelerando se expulsa de forma violenta el fluido en exceso de la superficie del sustrato mientras este gira, se puede observar en la Fig 3.3 b). En esta etapa se generan vórtices en forma de espiral que están por poco tiempo, son generados debido a las torsiones provenientes de la inercia entre la solución en contacto con el sustrato y el exceso de solución que está saliendo. Esto sucede hasta que se elimina todo exceso de solución dejando como resultado un recubrimiento con un espesor homogéneo.

Cuando la velocidad es constante se genera un flujo de solución dominando el proceso, en donde se reduce paulatinamente el espesor de la solución sobre el sustrato de forma uniforme, dependiendo del tipo de solución se podrán apreciar cambios de coloración debido a este adelgazamiento. Esto se puede observar en la Fig 3.3 c).

Cuando el espesor es muy delgado alcanza una etapa en la que la evaporación del solvente es dominante, ya que la viscosidad de la solución aumenta hasta formar una especie de gel. Esta etapa se puede observar en la Fig 3.3 d).

Finalmente en la Fig 3.4 se pueden observar defectos característicos al momento de obtener los recubrimientos por *spin coating*.

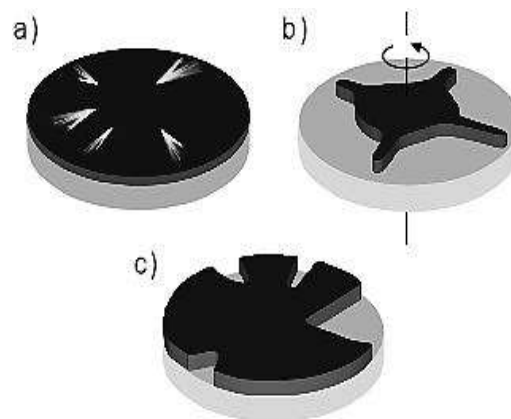


Figura 3. 4 Defectos en los recubrimiento obtenidos por Spin coating. a) Rayas en el recubrimiento, probablemente debido a partículas en el sustrato. b) Expansión líquida no uniforme durante el giro, debido principalmente al mojado imperfecto del sustrato. c) áreas del sustrato sin recubrir, esto ocurre a menudo cuando se adiciona un volumen inicial del líquido muy pequeño.

De acuerdo con lo antes descrito se realizaron los recubrimientos en este trabajo y cada una de las variaciones que se tomaron en cuenta al momento de hacer los recubrimientos. Esto se describe en el capítulo 4.

3.1.4. Procedimiento de obtención de los recubrimientos por la técnica Spin Coating.

1. Introducir los sustratos previamente lavados (desengrasados) en una cámara de guantes con la capacidad de tener una atmosfera controlada.
2. En la cámara de guantes realizar purgas de su atmosfera con Nitrógeno al 99.9% de pureza hasta conseguir una humedad relativa del 14% o inferior.
3. Colocar los sustratos a 100°C durante 20 min y el vial con la solución de MAPbI₃ a 70°C en una plancha de calentamiento.
4. Bajar la temperatura de los sustratos a 70°C.
5. Colocar el sustrato en el spin coating (Ossila 6000rpm max) y adicionar en su superficie del sustrato 100 µL de solución de MAPbI₃ con una micropipeta.
6. Dejar la solución sobre el sustrato durante 20 segundos y esparcir la solución por el área del sustrato hasta cubrirlo por completo.
7. Girar el spin coating a 4000 rpms, durante 20 segundos.
8. Colocar el sustrato recubierto sobre una plancha de calentamiento a 140°C, durante 2 min
9. Introducir el recubrimiento en una caja de Petri recubierta con aluminio y mantenerlo en una humedad relativa menor al 40%.

3.2. Técnicas de caracterización.

Las técnicas de caracterización son de gran utilidad para comprender el comportamiento de los materiales, desde el punto de vista físico estas técnicas nos permiten entender la estructura, morfología, topografía, etc. Esto con el fin de realizar un análisis del comportamiento en diferentes ámbitos del material. Dentro de las técnicas más relevantes se encuentra la difracción de rayos-X y la microscopia electrónica de barrido (SEM).

3.2.1. Caracterización estructural mediante Difracción de Rayos-X.

Esta técnica es una de las más utilizadas desde el punto de vista de la ciencia de materiales ya que nos permite obtener propiedades estructurales como son: las fases cristalinas constituyentes de los materiales, las estructuras cristalinas, direcciones preferenciales de crecimiento y esfuerzos residuales que pueda tener, etc., que nos permiten realizar un estudio detallado del material.

En la Fig 3.5 se muestran las características principales del experimento de DRX, donde el ángulo de difracción 2θ es el ángulo entre el rayo incidente y el difractado. En un experimento típico, la intensidad difractada es medida en función del ángulo 2θ y la orientación de la muestra, los cuales producen el patrón de difracción [15].

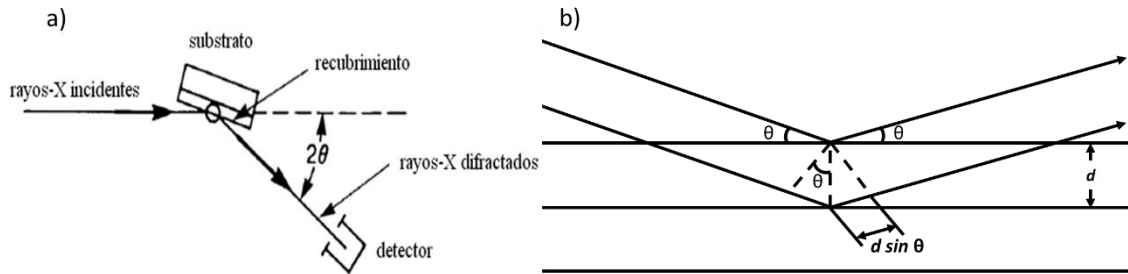


Figura 3. 5 Esquemas de DRX. a) Características experimentales de la difracción de rayos X. b) derivación de la ley de Bragg $n\lambda=2d\sin\theta$.

Con el fin de calcular los parámetros estructurales es necesario conocer el ángulo de difracción para los picos que aparecen en el difractograma, la longitud de onda del rayo incidente ($\text{Cu } \alpha$, $\lambda = 1.5405\text{\AA}$) y mediante la ayuda de la ecuación de Bragg es posible calcular las distancias interplanares de un material cristalino [15], el fenómeno de difracción de rayos-X y los parámetros para la derivación de la ley de Bragg Ec. (3.1). Se puede observar en la Fig 3.5 b), donde la distancia interplanar es la correspondiente a la estructura tetragonal Ec (3.2):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a_0^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

Donde:

n = es un número entero

θ = ángulo de incidencia

λ = longitud de onda del rayo X

h,k,l = índices de Miller de los planos cristalinos

a_0 = constante de la celda unitaria

d = distancia interplanar

c = constante de la celda unitaria

Las mediciones de difracción de rayos-X fueron realizadas en un difractómetro Bruker D2 Phaser, de geometrías estándar $\theta - 2\theta$ e incidencia rasante, equipado con un ánodo de $\text{Cu } \alpha$ ($\lambda = 1.5405\text{\AA}$), un voltaje de aceleración de 40 kV y una corriente de 35 mA. El equipo se encuentra en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) Unidad Morelia de la Universidad Autónoma Nacional de México.

Debido a la necesidad de entender el comportamiento estructural del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fue necesario realizar el refinamiento Rietveld del difractograma, esto fue con el objetivo de encontrar las posiciones atómicas del plomo y el yodo, al igual que los parámetros de la red, volumen de la celda unitaria, etc. La metodología utilizada junto con los parámetros utilizados para este refinamiento se siguió de la referencia [15]. Con el software GSAS en la versión 2004 [15, 16], utilizando como patrón de referencia el Hexaboruro de Lantano (LaB_6).

Se obtuvo un $\text{CHI}^2 (\chi^2)$ de 7.022% el cual es uno de los criterios para determinar que un refinamiento se encuentra en condiciones adecuadas y que coincide el difractograma modelado con el experimental, cabe resaltar que este valor nunca puede ser superior al 100 % [16], descrito a partir de la ecuación:

$$\chi^2 = \frac{Q}{N} \times 100 \quad (3.3)$$

Donde Q es la diferencia residual, utilizado como valor de ponderación de la desviación estándar y N es el número de puntos utilizados en los datos [16]. El $R(F^2)$ de 0.1333 es el factor de estructura al cuadrado, es decir, la amplitud de la onda resultante dispersada por los átomos de la celda unitaria, afectando directamente la intensidad las líneas de difracción [15]. Estos valores antes mencionados se obtuvieron después de 624 interacciones.

Por medio del valor del FWHM es posible determinar el tamaño lateral del cristalito usando la ecuación de Scherrer Ec. (3.4). [17]

$$D_v = \frac{K\lambda}{\beta(\cos \theta)} \quad (3.4)$$

Donde D_v es el tamaño lateral del cristalito, K es la constante de Scherrer o factor de forma que toma valores entre 0.87 y 1, para este caso se asumió $K = 0.9$ de acuerdo con la bibliografía, λ es la longitud de onda de los rayos X ($1.5405 \text{ \AA}$), β es el FWHM en 2θ expresado en radianes, θ es el ángulo entre el rayo X y los planos dispersados [17].

3.2.2. Caracterización topográfica mediante Microscopia Electrónica de Barrido.

El microscopio electrónico de barrido, es un instrumento hecho para estudiar en alta resolución la superficie de los sólidos. Este tipo de instrumentos no puede ser comparado con el microscopio

óptico, ya que el electrónico posee una resolución y profundidad de foco mayor que la luz que incide en el microscopio óptico, también utiliza un gran número de señales que provienen de la interacción entre los electrones y la superficie del sólido, lo cual nos permite tener mucha más información con respecto del sólido (composición química con un aditamento extra, morfología e imperfecciones superficiales del sólido) [18].

La calidad del microscopio se puede medir a partir de la profundidad de foco (depende del instrumento), ruido en la imagen (depende de la muestra), resolución (influencia de la muestra si es conductora o aislante la superficie). La profundidad de foco es la distancia a lo largo del eje óptico, lo que permite que la muestra se puede mover sin que la imagen sea borrosa [18].

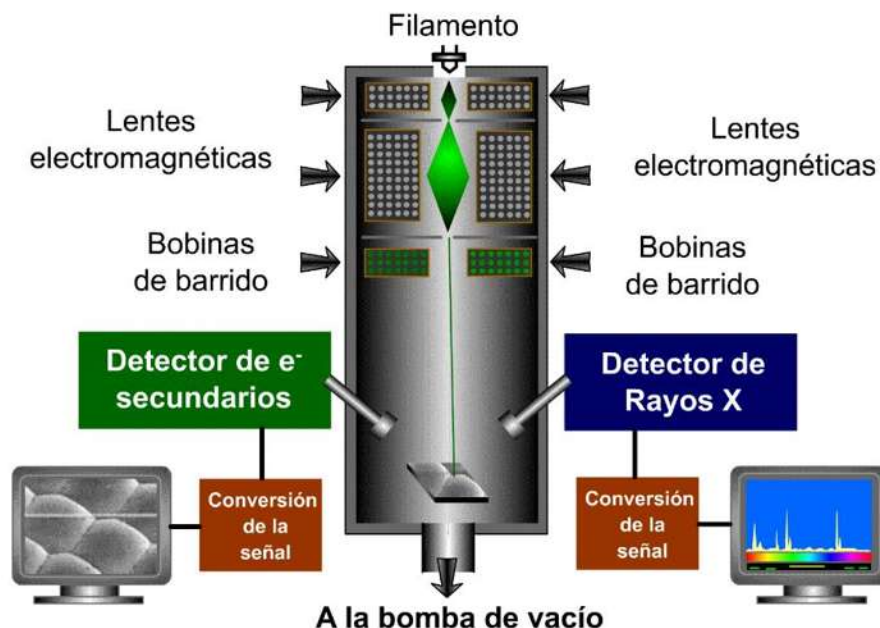


Figura 3. 6 Arreglo de lentes de un microscopio electrónico de barrido.

El microscopio fue construido por el físico Manfred von Ardenne en 1938. Con este instrumento se pueden formar imágenes con detalles más profundos de la superficie. En la Fig 3.6 se observan las partes que componen el microscopio electrónico de barrido [18].

3.2.3. Caracterización química mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva.

La Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDS, EDX o XEDS) es una técnica cualitativa usada para caracterizar químicamente los materiales. Es el estudio de la interacción de un haz de

electrones con una muestra que al ser excitada por un haz genera rayos X, los cuales son detectados por una sonda. Esta sonda mide la intensidad y la longitud de onda de la radiación característica de los elementos al ser excitado por el haz de electrones [18]. En la Fig 3.7 se puede observar la representación del análisis generado por esta técnica, donde se describen varios tipos de dispersiones, los electrones secundarios y retrodispersados son los más utilizados para el análisis de este tipo de imágenes.

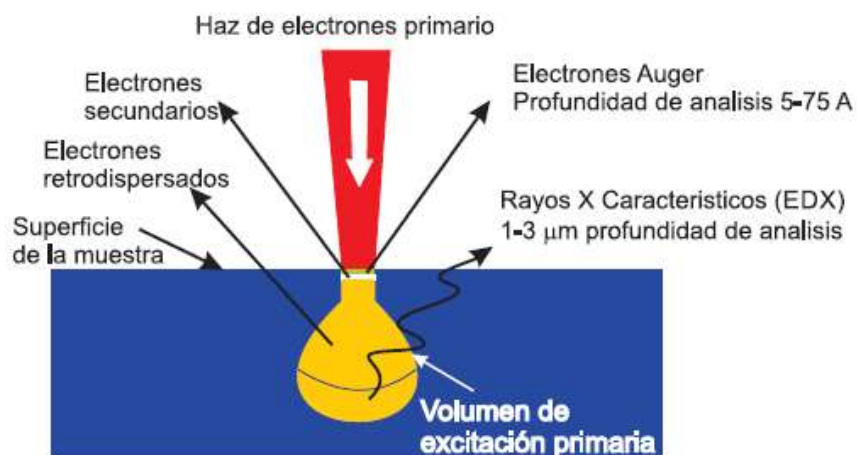


Figura 3. 7 Representación del volumen analizado creado por la interacción entre un haz de electrones y la muestra

En el espectrómetro dispersor de energía se usan detectores de estado sólido cerca de la muestra, que al momento de tener interacción con el haz de electrones, producen un pulso eléctrico proporcional a la energía del rayo-X característico.

Conociendo el número de pulsos y su intensidad, puede medirse la energía de los rayos-X e identificar la composición química del material.

El microscopio electrónico de barrido cuenta con un detector de rayos-X del tipo EDS, por tal motivo permite detectar desde elementos como el sodio Na ($Z=11$) hasta elementos mucho más pesados. Existen muchas otras técnicas que generan valores más aproximados de composición del material, pero esta técnica nos permite tener una idea de la composición del material, al igual que a partir del software del equipo nos da la ubicación del elemento en la muestra.

Para el análisis de la composición se usó una sonda EDS LVMicroanálisis, Marca Oxford Instruments, acoplada al SEM de la marca Jeol, donde se aplicó un voltaje de aceleración de 20 keV al filamento de tungsteno en el modo de electrones retrodispersados para obtener una primera aproximación

de la composición de la muestra. El equipo se encuentra en la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia de la Universidad Autónoma Nacional de México.

3.2.4. Caracterización topográfica mediante Microscopia de Fuerza Atómica.

El Microscopio de Fuerza Atómica censa la superficie de las muestras con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm aproximadamente, la cual se localiza al final de un *cantiléver*. Las fuerzas que actúan entre la punta y el material generan una deflexión del *cantiléver*, simultáneamente un detector mide la deflexión a medida que la punta va haciendo un recorrido sobre la superficie del material realizando una imagen micrográfica de la superficie del material. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del *cantiléver* es la fuerza de Van der Waals. En la Fig 3.8 se observa la distancia de separación de la punta del *cantiléver* y el material en función de la distancia, esto se puede observar con dos intervalos de operación: contacto y no contacto. Para el primer intervalo de operación, el *cantiléver* se mantiene a unos cuantos angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre el *cantiléver* y la muestra es repulsiva. Para el segundo, el *cantiléver* se mantiene a decenas de angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre la punta y la muestra es atractiva [19].

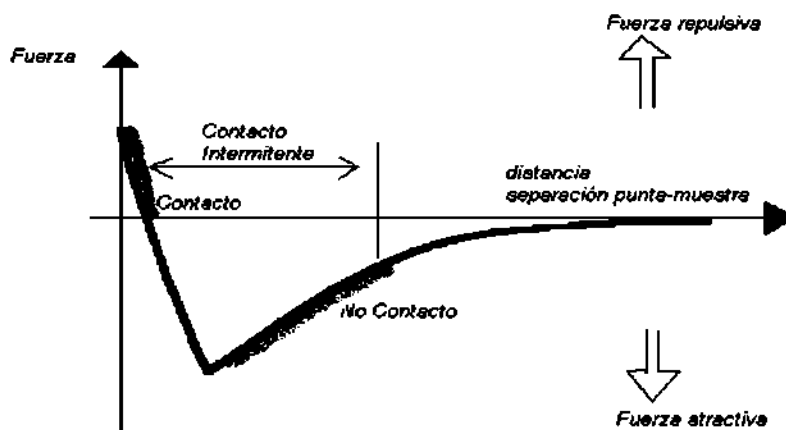


Figura 3. 8 Modos de operación del Microscopio de Fuerza Atómica [19].

El microscopio de fuerza atómica puede operar bajo diferentes modos que dan información sobre las propiedades y características de la muestra que se estudia, a continuación se describen:

- Contacto: Mide la topografía de la muestra deslizando la punta sobre su superficie.
- Tapping: También llamado contacto intermitente, mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie.
- Imagen de Fase: Proporciona una imagen contrastada generada por las diferencias de adhesión en la superficie de la muestra.
- No Contacto: Mide la topografía de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existen entre la superficie de la muestra y la punta.
- Fuerza Magnética: Mide el gradiente de fuerza magnética sobre la superficie de la muestra.
- Fuerza Eléctrica: Mide el gradiente de fuerza eléctrica sobre la superficie de la muestra.
- Potencial de Superficie: Mide el gradiente de campo eléctrico sobre la superficie de muestra.
- Modo Lift: Técnica que utiliza dos modos de operación usando la información topográfica para mantener la punta a una altura constante sobre la superficie.
- Modulación de Fuerza: Mide la elasticidad/suavidad relativa de la superficie de las muestras.
- Fuerza Lateral: Mide la fuerza de fricción entre la punta y la superficie de las muestras.
- Microscopía de Tunelamiento: Mide la topografía de superficie de la muestra utilizando la corriente de tunelamiento.
- Microscopía Electroquímica: Mide la estructura de la superficie y las propiedades de los materiales conductores inmersos en soluciones electrolíticas.
- Litografía: Se emplea una punta especial para grabar información sobre la superficie de muestra.

La caracterización topográfica de los recubrimientos se realizó con el equipo Bruker - Veeco Dimension Icon se puede observar en la Fig 3.9, en modo no contacto, con una velocidad de escaneo de 0,2 hertz, una resolución de imagen de 512 pixeles, una punta de referencia AC160TS-R# de forma rectangular y un radio de punta de $9 \pm 2\text{nm}$, el equipo se encuentra en el Instituto de Energías Renovables (IER) de la Universidad Autónoma Nacional de México. El análisis de las imágenes se realizó mediante el software libre WSxM desarrollado por la firma Nanotec y Gwyddion.



Figura 3. 9 AFM Veeco Dimension Icon utilizado.

Se realizó en análisis topográfico de los recubrimientos crecidos sobre sustratos de vidrio amorfo, con el fin de realizar el análisis estadístico. Se procedió a utilizar la teoría fractal de crecimiento de Barabási-Stanley [20], donde se estudia el exponente de rugosidad, la longitud de correlación lateral, la rugosidad de saturación y la rugosidad cuadrática media a medida que se varía el tamaño de ventana, para imágenes obtenidas a partir de Microscopia de Fuerza Atómica, permitiéndonos saber el tipo de crecimiento y comportamiento que tienen los recubrimientos [20].

Para realizar este análisis fractal se utilizaron softwares como WSxM 5.0, Gwyddion y Rugos [21], los cuales nos permitieron obtener los valores de los parámetros antes mencionados. De acuerdo a las características morfológicas de los recubrimientos obtenidos a partir de *spin coating*, podemos asociar cada punto de su superficie en un plano (x,y) que tiene un espesor definido en la función de la altura $h(x,y)$. La función de alturas debe de tener igual valor si elegimos el nivel cero como el valor promedio de la función h sobre todos los puntos (x,y), se define la función de alturas como $z(x, t) \equiv h(\vec{x}, t) - \langle h(\vec{x}, t) \rangle$ y la desviación cuadrática media de alturas $\sigma(l,t)$ es la que se conoce como rugosidad, esta desviación depende de una parte temporal y otra espacial. Para el caso de las medidas de AFM no está disponible la dependencia temporal, debido a que no se dispone de un conjunto de muestras obtenidas en función del tiempo de depósito bajo las mismas condiciones, es decir $\sigma(l,t) = \sigma(l)$.

El análisis que se pretende realizar consiste en estudiar diferentes tamaños de ventana de observación, tomando un valor de ventana L , el cual va desde 1 pixel incrementándolo hasta el tamaño total de pixeles que constituyen la imagen (512), calculando la rugosidad para cada uno de los tamaños de ventana.

En la Fig 3.10 se puede apreciar un esquema del perfil de una imagen de AFM, donde l o r es el tamaño de la ventana de observación y L es el tamaño lateral de la imagen que está asociado al pixel, $\xi_{||}$ es la longitud de correlación lateral que es la distancia entre cresta y cresta, esto es útil para estudiar el escalamiento local de la función de correlación de alturas mediante la Ec. (3.5), $h(\vec{x}, t_f) = h_{i,j}$ es la altura asociada a cada pixel en la superficie del tamaño de la ventana $N \times N$.

$$H(l = ms) = \frac{1}{N(N-m)} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{N-m} [h(i+m, j) - h(i, j)]^2. \quad (3.5)$$

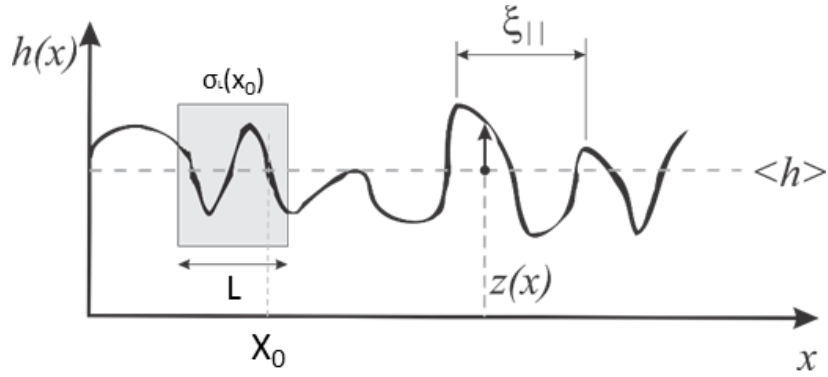


Figura 3. 10 Diagrama de una superficie rugosa.

En este caso, $H(l)$ cambia como una ley de potencias, observándose que para tamaños de ventana pequeños la rugosidad cambia como l^α , donde α es conocido como el exponente de rugosidad o exponente Hurts [20], para valores grandes de ventana l , $H(l)$ se conoce como función de correlación de alturas y está asociada con la rugosidad de saturación σ_{sat} . Este comportamiento antes mencionado se puede observar en Ec. (3.6)

$$H(l) = \begin{cases} bl^{2\alpha} & \text{para } l \ll \xi_{||} \\ 2\sigma_{sat}^2 & \text{para } l \gg \xi_{||} \end{cases}. \quad (3.6)$$

Donde α es el exponente de rugosidad y $\xi_{||}$ es la longitud de correlación lateral. El exponente de rugosidad puede ser obtenido del ajuste de la grafica $\log[H(l)] \sim \log[\sigma(r)]$, donde la pendiente es 2α . Cada curva, para valores grandes de L alcanza una meseta. El punto de cruce entre la parte lineal creciente y la meseta (*Plateau*) determina la longitud de correlación lateral $\xi_{||}$. Dicho cruce provee información sobre la longitud de escala que distingue el comportamiento de corto alcance y de largo alcance del recubrimiento [20]. Para obtener los valores de $\xi_{||}$, α y σ se debe de ajustar la curva antes mencionada como la Ec. (3.7).

$$H(l) = 2\sigma^2 \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{l}{\xi} \right)^{2\alpha} \right] \right\}. \quad (3.7)$$

El software Rugos permite hacer el análisis estadístico de los recubrimientos variando el tamaño de ventana h e ir calculando los valores antes mencionados [22].

3.2.5. Caracterización de los modos normales de vibración mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.

El estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia, permitió la creación de la espectroscopia infrarroja, que nos ayuda a caracterizar los materiales a partir de incidir radiación

en el rango del infrarrojo variando las frecuencias, estas generan la oscilación de los átomos produciendo vibraciones. Las frecuencias de vibración son características de cada uno de los materiales.

Por otra parte, la intensidad de las bandas de absorción que aparecen en el espectro son proporcionales a la cantidad de enlaces que presenta esta vibración. Dependiendo de la región en la cual aparezcan las bandas de vibración del material, nos indica que tipo de naturaleza tiene la vibración al interactuar con energía de radiación.

Esta técnica nos permite caracterizar e identificar en muestras sólidas los cambios de estado de energía de vibración que aparecen como bandas en el espectro infrarrojo, esto es de gran importancia para nuestro estudio, indicándonos la vibraciones o modos normales de vibración presentes en la perovskita, que contiene una molécula orgánica que es excitada por la energía aplicada.

La información obtenida inicialmente en este tipo de técnicas se llama interferograma, cuando se introdujo el interferómetro de Michelson al equipo y a los datos se les aplicó la transformada de Fourier, el equipo amplificó las señales débiles procedentes del material y convirtió la información obtenida en espectro. A esto se le denominó Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

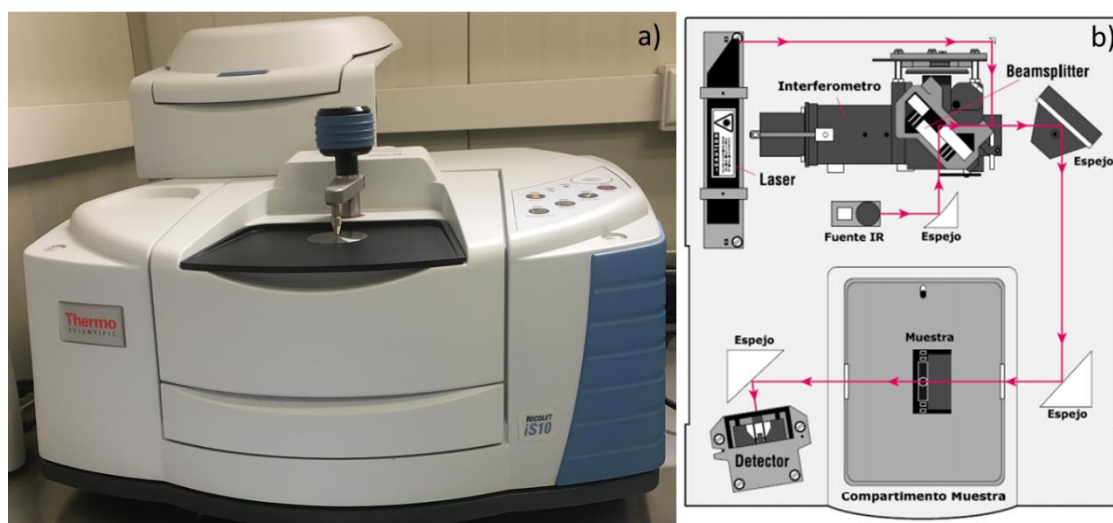


Figura 3. 11 Instrumento utilizado. a) Espectrómetro utilizado y b) esquema de un equipo.

En la Fig 3.11 a) podemos observar el espectrómetro utilizado para realizar las medidas en el trabajo, con un intervalo de trabajo de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} . Este intervalo toma una parte del infrarrojo

medio, permitiendo observar los modos vibracionales de las moléculas orgánicas. El equipo es de la marca Thermo Scientific Nicolet is10. En la Fig 3.11 b) observamos un esquema de un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). El equipo se encuentra en el Instituto de investigaciones en Materiales Unidad Morelia de la Universidad Autónoma Nacional de México.

3.2.6. Caracterización óptica mediante Espectroscopia Ultravioleta Visible.

La espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis) nos permite realizar medidas de absorción, transmisión y reflexión de luz al interactuar con la materia, es necesario este tipo de análisis debido a que la región del espectro electromagnético es del ultravioleta hasta el visible (100nm-1000nm) el cual permite hacer interpretaciones de las transiciones electrónicas de baja energía que involucran a los electrones de la banda de valencia en la región de 400nm - 800nm [23].

Para poder interpretar este tipo de transiciones electrónicas es necesario obtener la información a partir de diferentes interacciones de la luz con la materia como lo son: la absorción, trasmisión y la reflexión, que se pueden observar en la Fig 3.12.

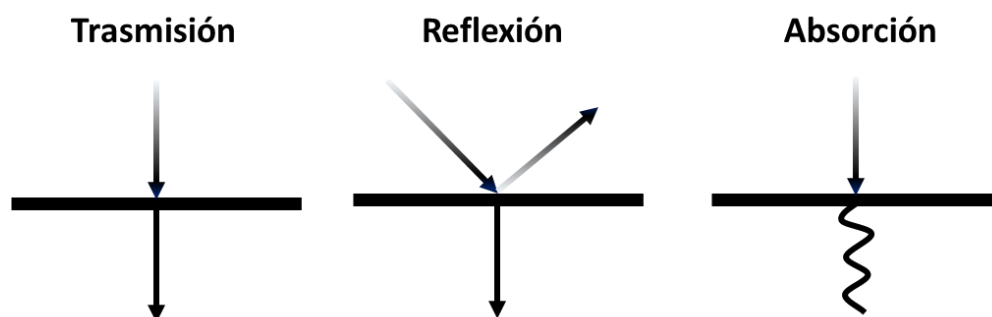


Figura 3. 12 Algunos tipos de interacción de la luz con la materia.

La radiación que se le aplica a una molécula genera que un electrón sea promovido de un estado basal a un estado excitado, provocando transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. La luz en el intervalo utilizado es absorbida por los electrones de valencia siendo estos promovidos a estados excitados de mayor energía.

La luz en el intervalo del ultravioleta y visible interactúa con una muestra que absorbe en este intervalo. Cuando la luz que incide al material con una intensidad inicial I_0 es atenuada hasta una intensidad final I , se le denomina luz absorbida o absorbancia la cual tiene una relación con la

transmitancia $A = \log T$. Donde la transmitancia está dada por $T = I/I_0$ y es la radiación que no interactúa con el material o muestra.

Lambert-Bourguier y Wilhel Beer [24] propusieron que la cantidad de luz absorbida a una determinada longitud de onda depende del material y su cantidad en contacto con la luz, al igual que propusieron que la absorbancia es un proceso de primer orden que depende del recorrido, esto se puede apreciar en la Ec. (3.8).

$$\frac{dI}{I} = -\alpha dL \rightarrow I = I_0 e^{-\alpha L}. \quad (3.8)$$

Donde α es el coeficiente de absorción óptica característico del material y L es el espesor, esto sugiere que la cantidad de luz absorbida es independiente de la intensidad de la luz. De igual manera describen que un fotón puede ser absorbido por una molécula si estos interactúan, es decir, la probabilidad de que interactúen es directamente proporcional a la cantidad de moléculas que se encuentren en la trayectoria de la luz.

Por otra parte, el coeficiente de absorción óptica α para recubrimientos se puede definir en la Ec. (3.9), en donde se evalúa el comportamiento del material (película delgada) en transmitancia, reflectancia y absorbancia [25].

$$\alpha = \left(\frac{1}{L}\right) \ln \left\{ (1 - R)^2 + \left[\left(\frac{(1-R)^2}{2T} \right)^2 + R^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (3.9)$$

Donde R es la reflectancia, T es la transmitancia y L es el espesor de la película delgada.

3.2.6.1. Ecuación de Tauc.

Existe una forma para determinar la brecha de energía o band gap de los materiales semiconductores obtenidos como películas, una de las formas fue implementada y descubierta por J. Tauc *et al.* [26]. El hace la suposición que los bordes de las bandas de conducción y valencia son parabólicas, mediante la siguiente Ec. (3.10).

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n. \quad (3.10)$$

Donde A es una constante de proporcionalidad, E_g es el gap o el valor de la banda prohibida, para semiconductores con banda prohibida directa $n = \frac{1}{2}$ y $n = \frac{3}{2}$ para semiconductores con banda prohibida indirecta [25].



Figura 3.13 Espectrofotómetro UV-Vis (UV-1800).

En la Fig 3.13 podemos observar el espectrofotómetro utilizado para las medidas realizadas en este trabajo, tiene un intervalo de trabajo de 200 nm a 1800 nm que incluye parte del ultravioleta y todo el visible, nos permite observar las transiciones electrónicas del material. El equipo se encuentra en el Instituto de Energías Renovables de la Universidad Autónoma Nacional de México.

Capítulo 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS.

4.1. Análisis del proceso de evaporación del solvente.

El proceso de evaporación del solvente es un método práctico para obtener la perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), este proceso permite identificar el comportamiento del material a medida que se evapora el solvente (N-N dimetilformamida), y ayuda a identificar la temperatura adecuada para evaporar el solvente. Por otra parte, el proceso describe la importancia del espesor de la solución sobre la superficie del sustrato. Si el espesor de la solución es muy grande la solución tardará en evaporarse, generando que se presenten fases intermedias de la perovskita o fases de los precursores como defectos en el material, dichos defectos deterioran las propiedades estructurales del mismo.

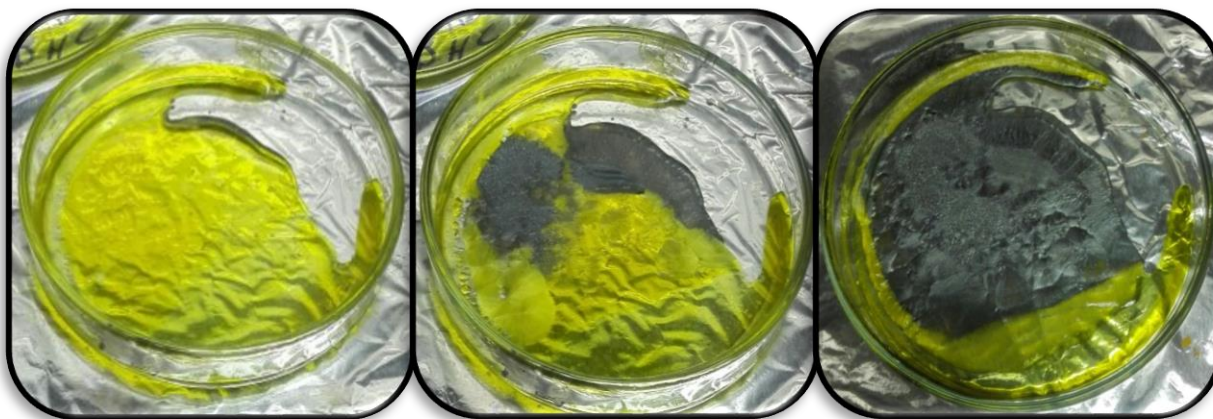


Figura 4. 1 Solución depositada sobre un Petri antes, durante y después de obtener la perovskita.

En la Fig 4.1 podemos observar la formación de la perovskita a medida que pasa el tiempo, empezando por la formación del material en las partes de menor espesor de la solución que se encuentre en contacto con el Petri, posteriormente las zonas con menor espesor y mayor tiempo de sostenimiento de la temperatura forman la perovskita, esto sucede paulatinamente hasta que la temperatura (140°C) en toda la solución sea la misma y se evapore todo el solvente. Por tal razón es necesario que el líquido se esparza sobre toda la superficie del Petri y la temperatura en la plancha sea homogénea.

4.2. Análisis de las condiciones de obtención del recubrimiento (microscopia óptica).

Posterior a la obtención del compuesto por el método de evaporación del solvente, se obtiene el recubrimiento por la técnica *Spin Coating* en un paso, donde las variables del proceso y condiciones de depósito se plantean en el capítulo 3.

Inicialmente, encontramos la velocidad giro adecuada que esparce la solución sobre el sustrato de vidrio de manera homogénea formando la película, posterior a obtener el recubrimiento se procede a evaporar el solvente que produce espacios vacíos en el recubrimiento. Debido a la evaporación del solvente el volumen de la solución depositada disminuye provocando dos procesos: el primero es la formación de la perovskita y el segundo se producen espacios vacíos que son provocados por la contracción del material a medida que se evapora el solvente. Por tal razón se utilizó el factor de llenado (porcentaje de la fase de MAPbI_3) Ec. (4.1), como variable de respuesta a este requerimiento de eliminación de los espacios vacíos, con el fin de obtener un recubrimiento compacto y sin espacios vacíos [27].

$$\text{Factor de llenado } \% \text{MAPbI}_3 = \frac{\% \text{ fase de } \text{MAPbI}_3}{\% \text{ fase de } \text{MAPbI}_3 + \% \text{ de fase del Vidrio}} \times 100 \quad (4.1)$$

Para poder interpretar el fenómeno de formación de los espacios vacíos es necesario relacionarlo con el factor de llenado, como podemos observar en la Fig 4.2, para estas imágenes la luz incide desde la parte inferior del sustrato indicándonos que los espacios brillantes o de color amarillo son el vidrio. De igual manera observamos la variación del % de fase del vidrio de las muestras (1P, 2P, 3P, 4P), en donde la 1P tiene el mayor % de fase del vidrio y menor cantidad de perovskita. En 4P observamos que tiene mayor cantidad de perovskita y menor % de fase del vidrio, indicándonos que el recubrimiento P4 tiene una mayor homogeneidad.

Para cada una de las imágenes de la Fig 4.2 se utilizó la Ec. (4.1) para obtener el porcentaje de llenado de la perovskita. Que es la variable de respuesta y sirve para comparar las diferentes velocidades y definir cuál de ellas es la mejor.

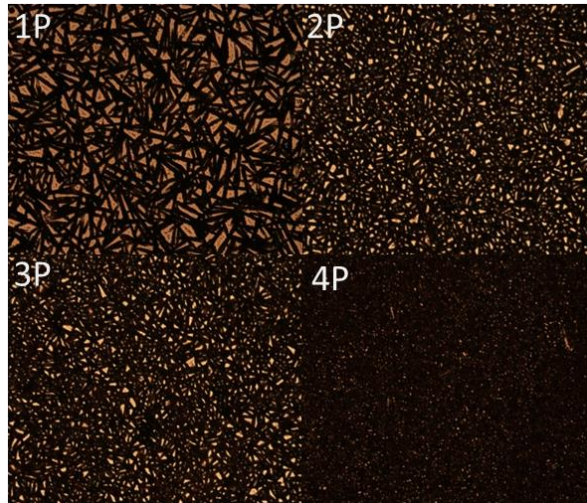


Figura 4. 2 Imágenes superficiales a 40X de las muestras, incidiendo la luz al sustrato.

En la Fig 4.3 Podemos observar las imágenes ópticas del recubrimiento cuando la luz incide desde la parte superior mostrándonos la morfología, esta observación permitió identificar la formación característica de las agujas en color claro de la perovskita.

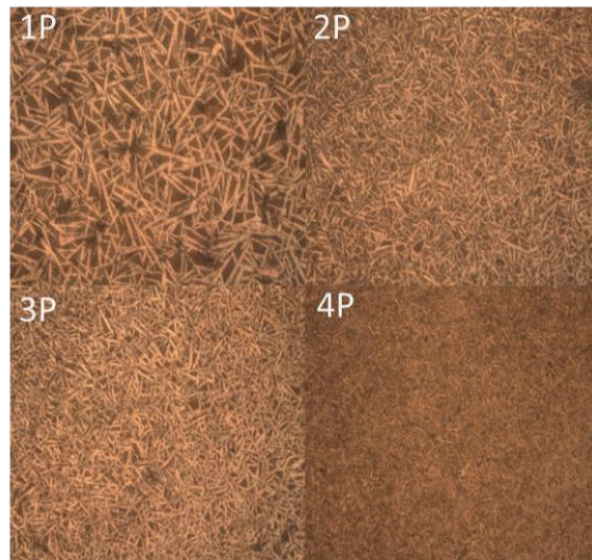


Figura 4. 3 Imágenes superficiales a 40x de las muestras, incidiendo la luz al recubrimiento.

Por otra parte, el espesor de las películas delgadas juega un papel importante en el proceso de optimización del recubrimiento, debido a que el espesor tendrá que rellenar los espacios vacíos del titanio poroso que se encuentra en la parte inferior del recubrimiento cuando se fabrica la celda solar [2]. El espesor de cada muestra se midió en un perfilómetro Abios XP-200, realizando tres medidas por cada muestra en diferentes áreas, para luego promediar el valor del espesor.

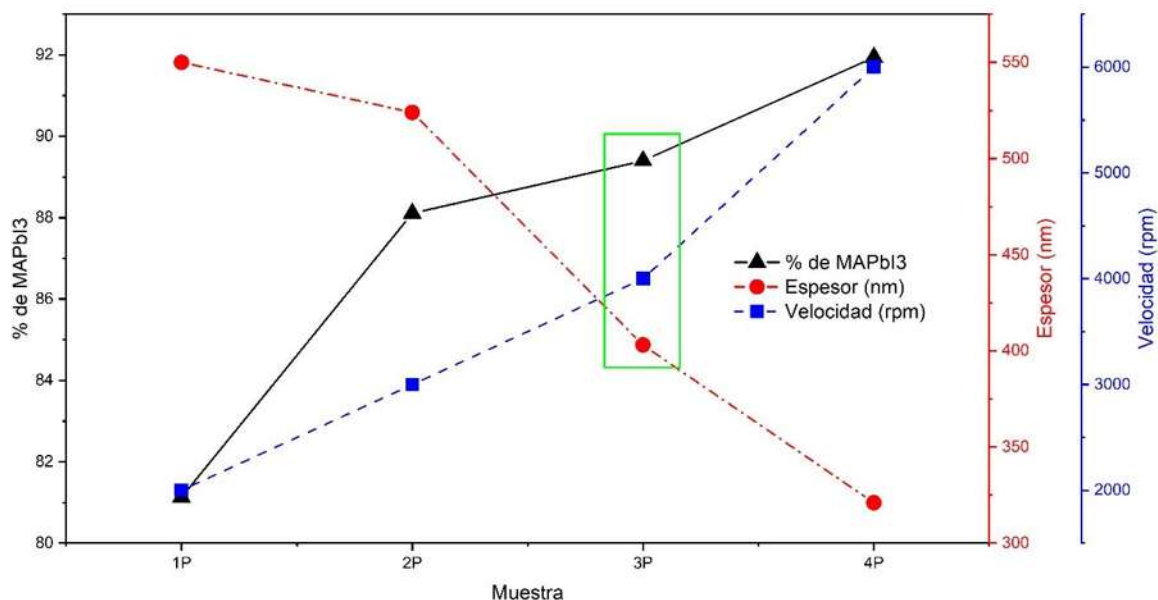


Figura 4. 4 Comparación de las variables de respuesta (Espesor y Velocidad) con el % de MAPbI₃. El recuadro verde indica las mejores condiciones para obtener el recubrimiento.

En la Fig 4.4 se observa la comparación de las variables de respuesta (espesor y velocidad) con %MAPbI₃. Con el fin de definir las condiciones óptimas del depósito del recubrimiento, tenemos que tener en cuenta al material y al equipo en el cual se realizó el recubrimiento. En esta figura observamos una tendencia creciente de la velocidad y el porcentaje de llenado, indicándonos que las condiciones óptimas de trabajo son las de la muestra 4P con un porcentaje de llenado de 91.9%, velocidad 6000 rpm y un espesor de 321 nm. Por otra parte la velocidad máxima de trabajo del *Spin Coating* es de 6000 rpm, por tal razón el equipo no debe de trabajando por tiempos prolongados a esta velocidad, ya que provocaría deterioro del equipo. Al igual el espesor de la muestra 4P está en el límite del espesor deseado para recubrir el titanio poroso, por lo tanto, este no sería el mejor espesor. Por estas razones antes mencionadas la muestra 4P fue descartada como la óptima, en cambio la muestra 3P cumple todas condiciones de trabajo (espesor, velocidad y un porcentaje de llenado).

Tabla 4. 1 Parámetros principales de obtención del recubrimiento.

Muestra	% de MAPbI ₃	Espesor (nm)	Velocidad (rpm)
1P	81.13	550	2000
2P	88.11	524	3000
3P	89.4	403	4000
4P	91.9	321	6000

En la Tabla 4.1 observamos los parámetros utilizados para realizar la Fig 4.4 los cuales permitieron darle una interpretación minuciosa a las variables de respuesta y concluir que la mejor condición de depósito para obtener el recubrimiento es la utilizada para realizar la muestra 3P.

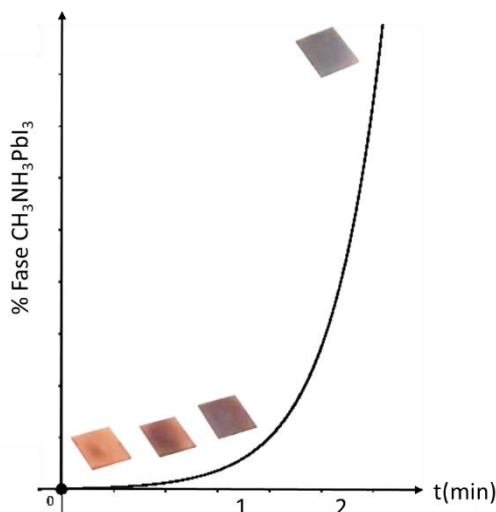


Figura 4. 5 Transición de la película al evaporar el solvente.

Dentro de las condiciones para obtener la perovskita como recubrimiento esta la temperatura de evaporación del solvente, que se obtuvo a partir de la síntesis del material por el método de evaporación del solvente y fue de 140°C. por otra parte, se encuentra el tiempo de sostenimiento de la película a esta temperatura, que se definió al observar el cambio de color en el recubrimiento y es de aproximadamente 2 minutos, donde el color gris indica la formación de la fase de la perovskita. Esto se puede observar en la Fig 4.5.

4.3. Análisis estructural mediante Difracción de Rayos – X.

Posteriormente a la obtención de los polvos y recubrimientos se realizó el análisis estructural de los mismos mediante la técnica de difracción de rayos-X (DRX) del compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, los difractogramas permitieron determinar las fases cristalinas presentes en los polvos y recubrimientos, al igual que las direcciones cristalográficas características de crecimiento, tamaños de cristal, parámetros de red y cómo varían estos con respecto al método de obtención del compuesto.

4.3.1. Difracción de rayos –X del compuesto obtenido por el método de evaporación del solvente.

Por el método de evaporación del solvente se obtuvieron polvos o partículas pequeñas del material que se utilizaron para realizar el análisis estructural del compuesto. En la Fig 4.6 podemos observar el difractograma del material tomado en la configuración Bragg Brentano ($\theta - 2\theta$) con un ánodo de cobre de 1.544 Å, un paso de 0.05 grados/seg. Permitiendo definir que no existen otro tipo de compuestos ajenos al obtenido, como fases intermedias del compuesto, precursores o algún contaminante, lo cual evidencia que el proceso de síntesis y las condiciones de trabajo son las adecuadas. Vemos en la parte inferior de la Fig 4.6 el patrón de difracción del PbI_2 (JPDF#07-0235), que permite concluir que no se tiene ningún pico que coincida con los obtenidos por la perovskita, por otra parte se confirma que el difractograma y la estructura tiene un grupo espacial $I4cm$ (108) de acuerdo al autor Yuji Ando *et al.*, [14, 29, 30]. Finalmente obtuvimos a partir de la ley de Bragg los parámetros de red el compuesto, coincidiendo con Yuji Ando *et al.* Los cuales aparecerán en la tabla 4.2.

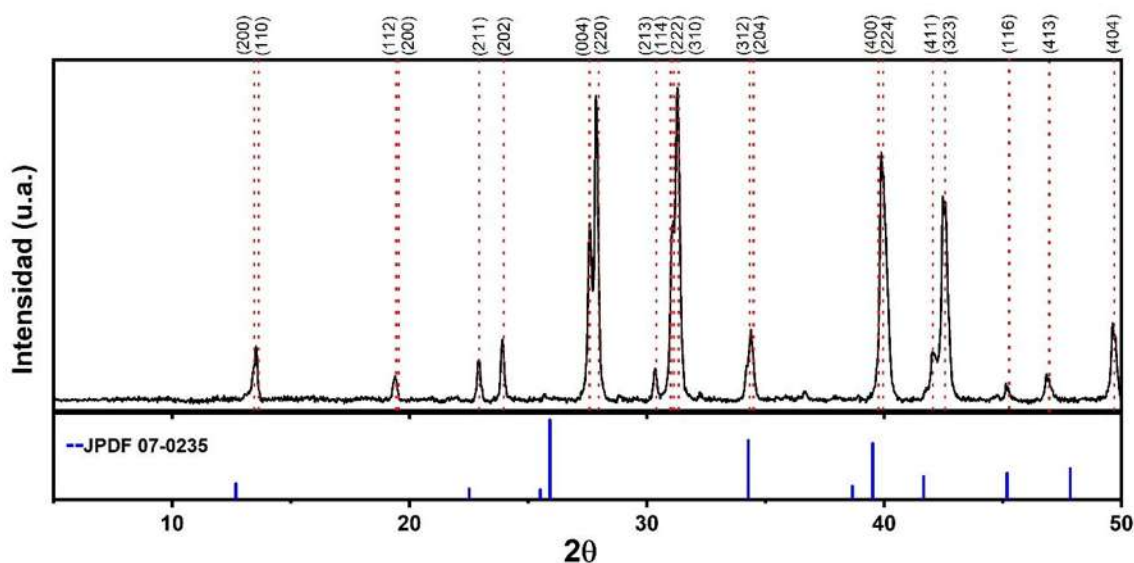


Figura 4. 6 Difractograma del compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ indexado y su comparación con la carta JPDF 07-0235 del PbI_2 .

Los valores obtenidos en la tabla 4.2 fueron obtenidos a partir del refinamiento Rietvel y por las ecuaciones (3.1) y (3.2) realizando juntamente un análisis estadístico para obtener los parámetros de red de las películas delgadas. De igual manera estos valores fueron utilizados para realizar la Fig 4.8.

Tabla 4. 2 Parámetros de red obtenidos a partir de la difracción de rayos-X de los polvos y recubrimientos.

	a(Å)	c(Å)	v(Å ³)	D(Å)
SN	8.934	12.61	1006	1326
SE	8.924	12.47	993	2072
Polvos	8.911	12.60	1000	595

4.3.2. Difracción del compuesto obtenido por el método de un paso como recubrimiento.

La difracción de rayos-X para los recubrimientos obtenidos por la técnica *spin coating*. Se realizaron a partir de la configuración del equipo en incidencia rasante a un ángulo de un grado (1°) con el fin de no tener ninguna contribución del sustrato, como podemos observar en la Fig 4.7 se presentan tres difractogramas, donde el primero es el recubrimiento obtenido con una solución preparada el mismo día del análisis de rayos-X y el segundo fue preparado con un solución preparada con dos meses de antelación, las cuales se denominaron solución nueva (SN) y solución envejecida (SE) respectivamente, por último en la figura se muestra el difractograma del material en polvo con la solución preparada el mismo día del análisis de difracción.

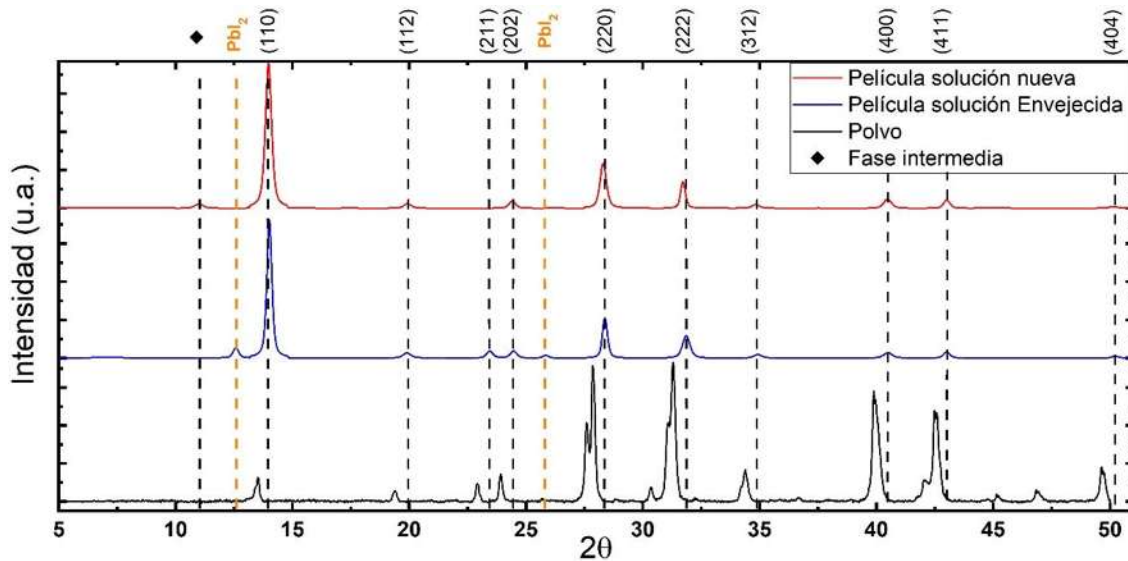


Figura 4. 7 Difractogramas indexados de los compuestos obtenidos como recubrimiento bajo incidencia rasante (1.5°) de solución nueva y solución envejecida, comparadas con el material en polvo.

En la Fig 4.7 se observa el difractograma denominado solución nueva, encontrando un pico a aproximadamente 10.99° que no es característico de la perovskita y tampoco del PbI₂, este es un

pico de una fase intermedia del compuesto que sufrió un proceso de hidratación de la forma $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [31]. Este proceso sucedió por las condiciones ambientales donde se realizó el recubrimiento. Observamos que la solución envejecida (SE) presenta dos picos del PbI_2 a aproximadamente 12.56° y 25.81° teniendo baja intensidad lo que permite definir que la solución tuvo una degradación por la evaporación del compuesto orgánico, esto se puede atribuir al tiempo de almacenamiento debido a que los picos no son tan intensos y esta intensidad está relacionada directamente con el porcentaje de fase en el material. En la misma figura observamos la comparación de los difractogramas de las películas con los polvo, donde podemos observar que muchas de las direcciones cristalográficas del compuesto obtenido como polvo desaparecieron en las películas, esto es debido al proceso de obtención del recubrimiento generando que el material crezca con una dirección preferencial y esta evite que las otras direcciones crezcan. Al igual observamos que hay un corrimiento de los picos de los recubrimientos hacia la derecha, con respecto al difractograma del polvo lo que indica que el material está sufriendo una tensión en su red cristalina [15].

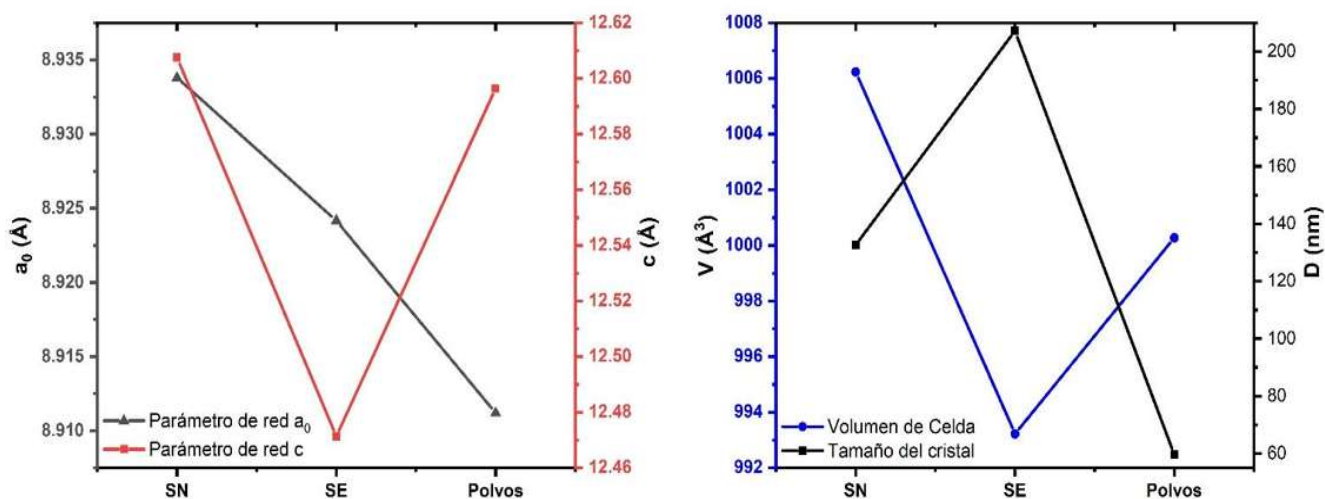


Figura 4. 8 Parámetros obtenidos a partir de difracción de rayos-X. a) variación de los parámetros de red a_0 y c . b) variación del volumen de celda y el tamaño de cristal.

Como se puede observar en la Fig 4.8 se obtuvieron los parámetros de red y algunos parámetros estructurales como el volumen de la celda unitaria y el tamaño de cristal de las películas y el polvo. En la parte a) de la figura se observa que el parámetro de red a_0 aumenta en las películas describiendo una tensión de la red cristalina debida al direccionamiento del recubrimiento con respecto al material en polvo, pero cuando se observa el parámetro de red c de la película realizada con la solución nueva (SN) y los polvos estos tienen aproximadamente el mismo valor, pero la

película realizada con la solución envejecida (SE) disminuye. Este fenómeno puede ser atribuido a la presencia del PbI_2 que genera una obstrucción al crecimiento en la dirección del parámetro de red c. En la parte b) de la figura se aprecia que este comportamiento de la solución envejecida (SE) se mantiene con el volumen de la celda pero con el tamaño del cristal sucede algo distinto, el valor aumenta, indicándonos que la presencia del PbI_2 actúa como agente nucleante que genera el aumento del tamaño del cristal.

4.3.3. Modelo de la estructura cristalina a partir del software VESTA.

El modelo estructural se realizó a partir de los valores obtenidos del refinamiento Rietveld de la perovskita obtenida en polvo, los valores se pueden observar en la Tabla 4.3. Esta contiene las posiciones atómicas del plomo y el yodo y la estimación de las posiciones del nitrógeno y el carbono de la celda unitaria.

Tabla 4. 3 Posiciones atómicas del plomo y el yodo y una estimación del nitrógeno y carbono que componen la perovskita.

Eje /átomo	x	y	z
Pb01	0	0	0.1274
I002	0	0	-0.1226
I003	0.28778	0.21222	0.12702
N1	0.2459	0.2540	0.4379
C1	0.0042	0.4957	0.3664

Los parámetros que se variaron para determinar los valores estructurales del material se describen en el capítulo 3. Con los valores de la Tabla 4.3 y 4.2 se realizó el modelo estructural en el software Visualization System for Electronic and Structural Analysis (VESTA) [32], este modelo se puede observar en la Fig 4.9. La estructura cristalina del material ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) tipo doble perovskita (Fig 4.9 a). A partir de este modelo se determinó que el compuesto tiene una imperfección, que consiste en que dos átomos de yodo se encuentran movidos de su eje de simetría, ellos están en las aristas del octaedro formando un ángulo de 163.67° implicando que cada uno de estos átomos se encuentran corridos 8.16° respecto a su eje de simetría. Esta distorsión en la estructura se cataloga como ángulos de torsión [10] y se puede observar en la Fig 4.9 b). Xie junjie *et al.* Determina que el ángulo de torsión es la suma del desplazamiento de los dos átomos de yodo, para este caso el valor sería de 16.33° , el cual se encuentra en el intervalo encontrado por Xie Junjie.

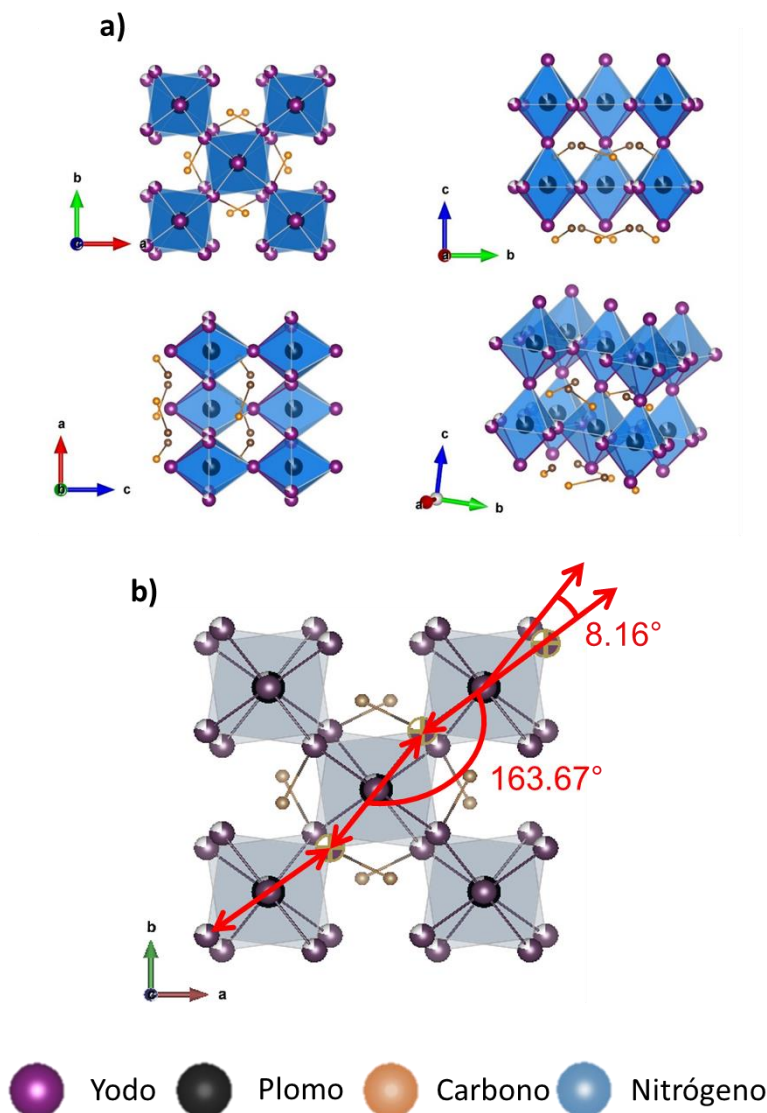


Figura 4. 9 Modelo estructural de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. a) visualización del material en diferentes direcciones. b) obtención de los ángulos de torsión.

4.4. Análisis morfológico de los polvos y recubrimiento a partir de Microscopia electrónica de barrido.

El análisis realizado por la técnica de microscopia electrónica de barrido, junto con el detector de electrones retrodispersados (EDS) permitió comprender el proceso de solidificación y tener una idea de la composición química de la perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). Así mismo con el detector EDS se realizó una comparación estequiométrica (peso atómico) del compuesto, ya que si esta comparación es aproximadamente igual permite tener la certeza de que se obtuvo la perovskita con su relación estequiométrica. Como podemos observar en la Tabla 4.4, se determinó que existe una relación del

peso atómico del yodo y el plomo de aproximadamente de 3 a 1, lo que indica que coinciden la estequiometría del compuesto. $(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3)$ con el análisis EDS.

Tabla 4. 4 Composición del compuesto identificando los elementos presentes.

Elemento	Wt%	σ (Wt%)	Atomic %
C	9.99	0.23	49.23
N	3.78	0.23	15.97
I	56.39	0.25	26.28
Pb	29.83	0.2	8.52
Total:	100		100

En la Fig 4.10 se observan unos cristales en forma de agujas y cubos provenientes del proceso de solidificación del compuesto, seguido en esta imagen se observa el mapeo químico realizado por el detector EDS observando una distribución homogénea de los elementos que componen la perovskita.

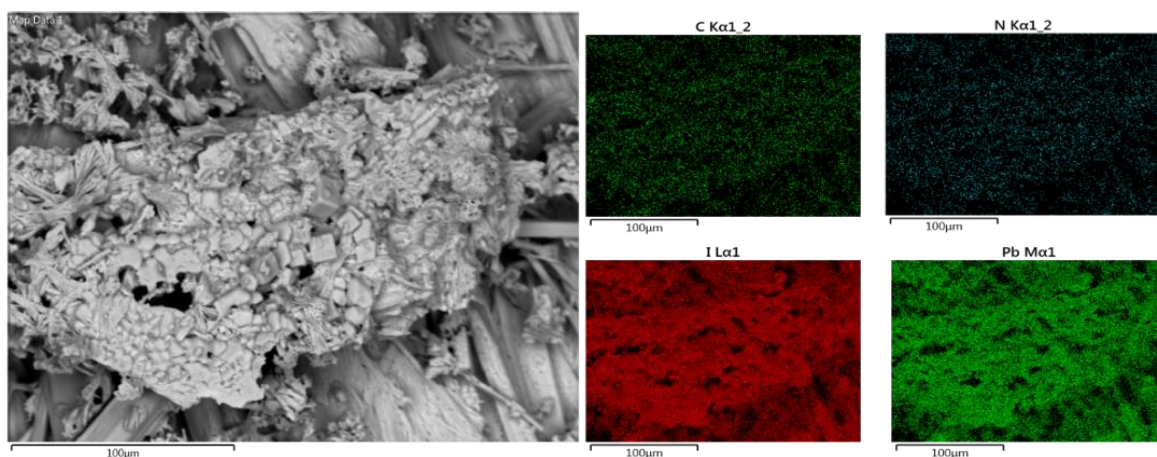


Figura 4. 10 Topografía de la perovskita, mostrando la distribución homogénea de los elementos que la componen.

En la Fig 4.11 observamos el espectro de composición, que permite identificar los elementos presentes en los polvos, indicándonos que no hay ningún tipo de contaminante o impureza en la perovskita, con lo que se concluye que la técnica de evaporación del solvente es idónea para obtener la perovskita.

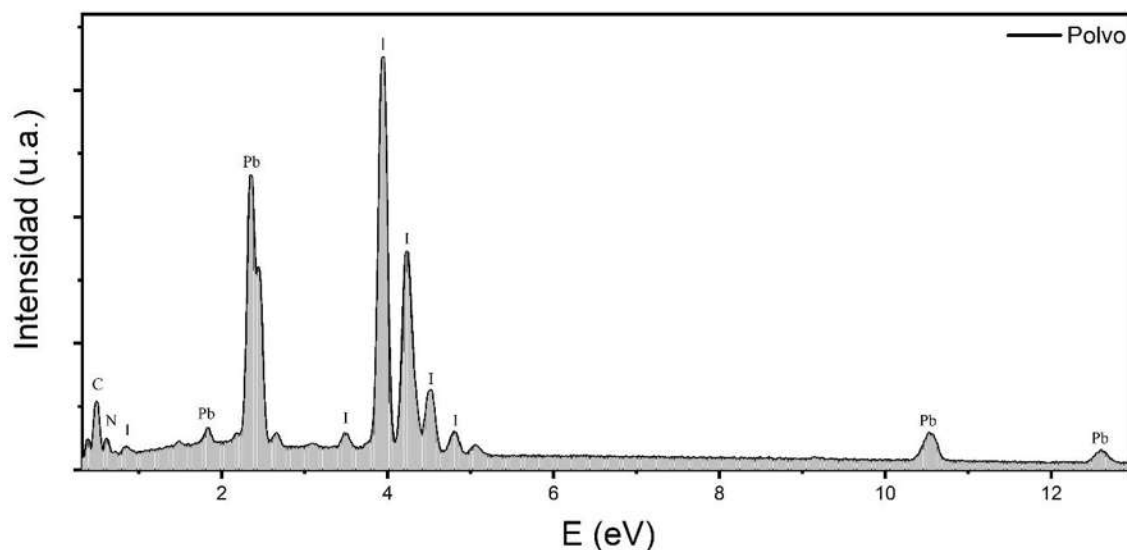


Figura 4. 11 Espectro de composición o EDS de la perovskita obtenida mediante evaporación del solvente.

El análisis de composición realizado puede dar confianza que la solución y el material sintetizado es idóneo para ser obtenido por la técnica de *spin coating*, ya que los elementos químicos están organizados de forma homogénea y su relación estequiométrica se mantiene.

4.4.1. Análisis de los recubrimientos.

Posteriormente se realizó el análisis del recubrimiento con el mejor porcentaje de llenado (%MAPbI₃), se procedió a realizar el estudio topográfico del mismo, el cual consiste en observar el tipo de crecimiento que presenta el recubrimiento. Se identificaron granos equiaxiales sobre la superficie del sustrato de vidrio, lo que permite inferir que hubo un proceso de nucleación del compuesto de forma homogénea, ya que estos granos son idénticos. Los cuales podemos observar en la Fig 4.12. También podemos observar que lo descrito por el porcentaje de llenado es correcto, ya que vemos muchos espacios vacíos (partes oscuras) entre cúmulos de granos los cuales forman una especie de aguja.

Cuando se realizó un análisis más profundo de los granos observamos que en los límites de grano se presentan precipitaciones de un compuesto distinto a la perovskita (CH₃NH₃PbI₃), lo podemos observar en la Fig 4.12 c) y e), esto se concluyó utilizando las imágenes obtenidas en electrones retrodispersados (BED), la que percibe un cambio en intensidad en estos sitios, indicándonos que tiene diferente peso molecular, por otra parte observamos en la Fig 4.12 b) y d) como se apilan los granos de forma escalonada formando zonas muy densas de material, observamos de igual manera

la superficie de los granos pequeños puntos oscuros los cuales se atribuyen a micro rechupes producidos por burbujas de aire que presenta la solución al momento de ser depositada sobre el sustrato de vidrio.

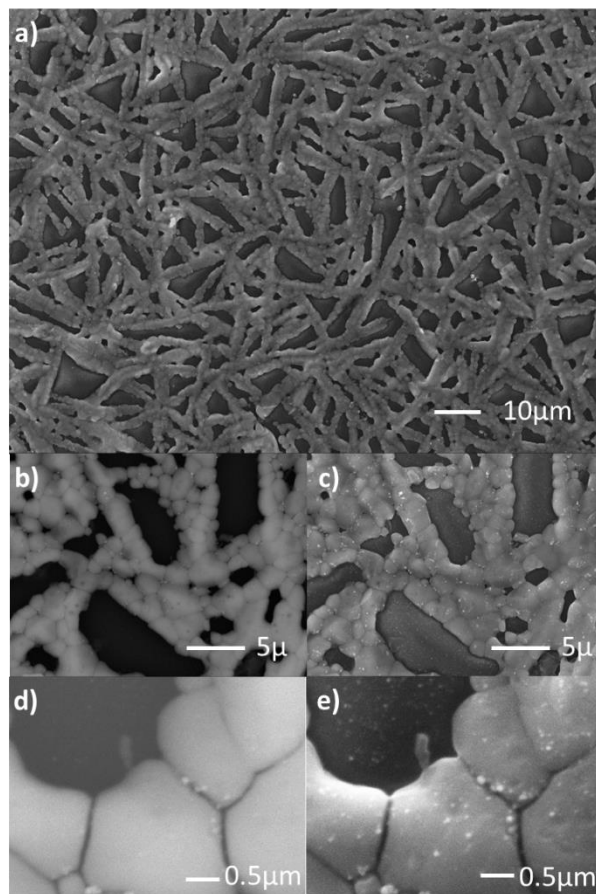


Figura 4. 12 Imágenes SEM del recubrimiento de MAPbI₃. a) superficie en magnificación de 1000x en SEC, b) Superficie a 5000x en BED, c) Superficie a 5000x en SEC, d) Superficie a 30000x en BAD, e) Superficie a 30000x en SEC.

Se realizó un mapeo químico con el fin de observar la homogeneidad del recubrimiento e identificar algún elemento distinto a los que componen la perovskita como se puede observar en la la Fig 4.13 b) observamos la magnificación del recuadro rojo de la Fig 4.13 a), que presentan cúmulos de yodo que ratifica la precipitación en los bordes de grano. De igual manera observamos la homogeneidad en la composición del recubrimiento excluyendo las zonas claras donde se presentan los precipitados en los límites de grano. Seguido a esto se identificó cada uno de los elementos químicos que componen la perovskita de MAPbI₃.

Se debe de tener en cuenta que las imágenes ópticas y las electrónicas coinciden completamente lo que permite tener la certeza de los cálculos del porcentaje de llenado del compuesto (MAPbI_3) a partir de la norma ASTM.

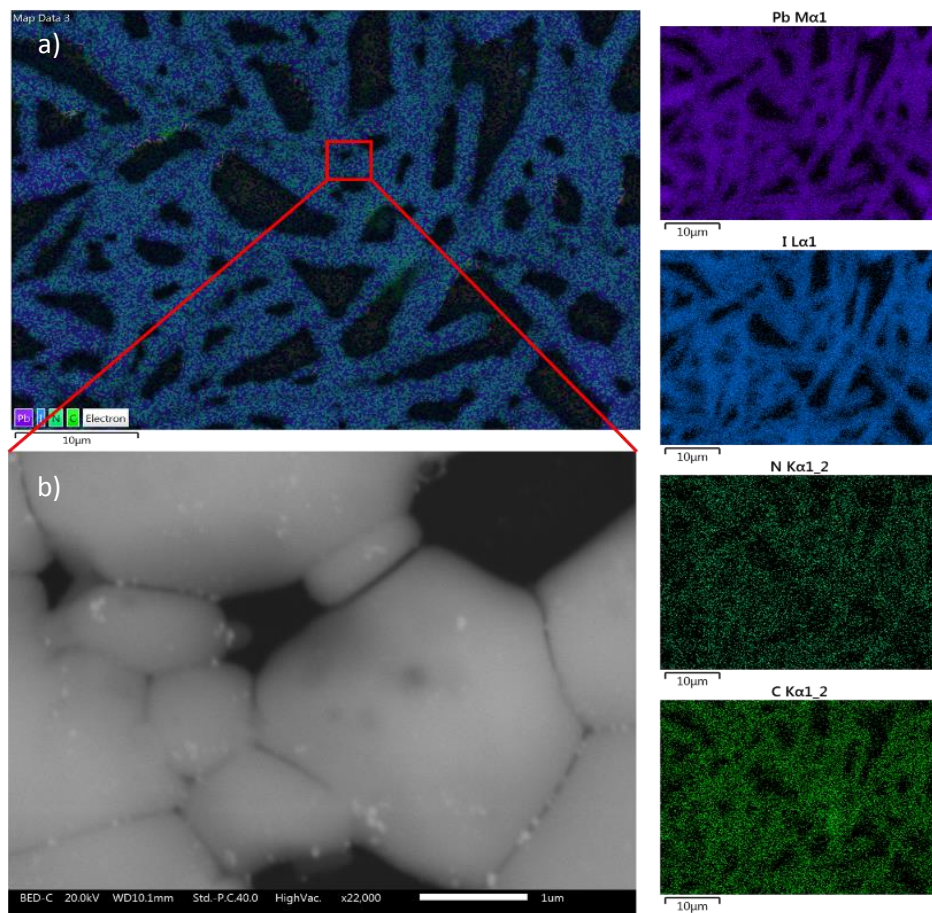


Figura 4. 13 Imágenes SEM en BED. a) Mapeo químico de la superficie del recubrimiento, b) superficie a 22000x en el cual se perciben las precipitaciones en el borde de grano.

En la Tabla 4.5 se observa el análisis de composición del recubrimiento y del análisis puntual en un precipitado. En la Fig 4.14 se observan los respectivos espectros EDS, permitiéndonos identificar la estequiometría del recubrimiento, siendo esta aproximadamente igual a la obtenida en los polvos, lo que nos garantiza la obtención de la perovskita como recubrimiento de forma homogénea en composición. De igual manera se realizó el análisis puntual de composición de uno de uno de los precipitados que se encuentran en los límites de grano, con el fin de identificar la presencia de PbI_2 , generado por el proceso de degradación que atraviesa el material después de 15 días de realizar el recubrimiento. También podemos observar el espectro de composición en la Fig 4.14 donde aparecen las bandas características del material PbI_2 , otras que componen a la perovskita y las del sustrato de vidrio.

Tabla 4. 5 Porcentaje en peso y atómico del recubrimiento.

Mapeo químico del recubrimiento				Análisis puntual del recubrimiento			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	14.69	0.23	49.59	C	30.45	13.9	69.87
N	10.37	0.28	30.01	Si	17.64	4.33	17.31
I	46.39	0.23	14.82	Ca	5.81	1.95	4
Pb	28.55	0.19	5.58	I	24.38	6.3	5.3
				Pb	17.86	7.07	2.38
Total:	100		100	Total:	100		100

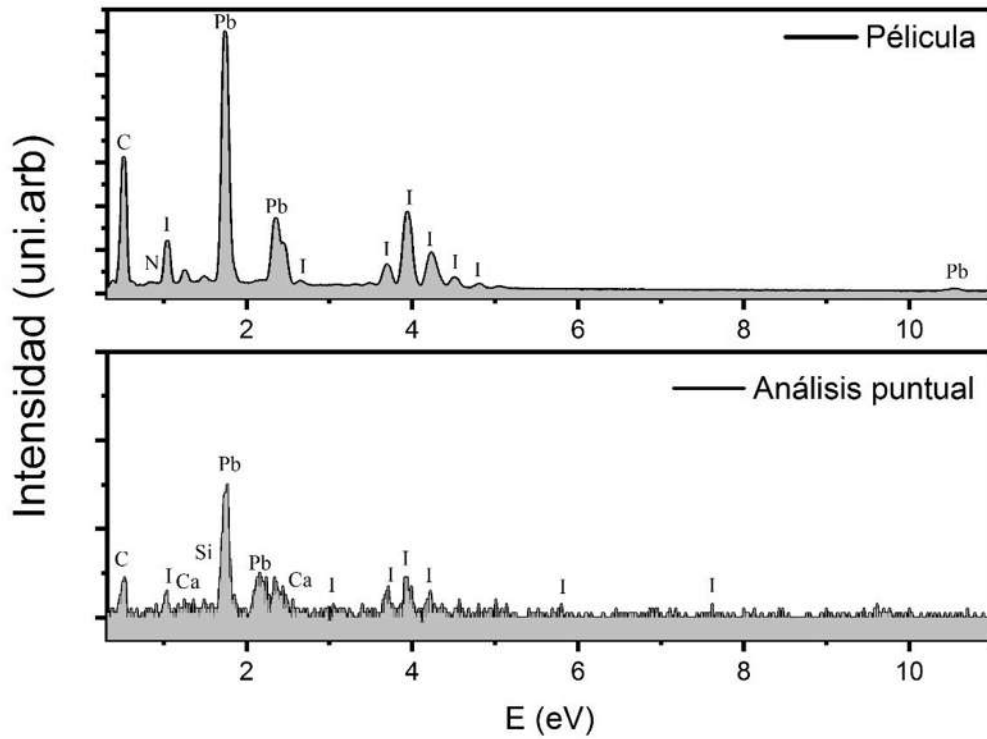


Figura 4. 14 Espectro de composición o EDS de la perovskita obtenida mediante spin coating. a) Mapeo químico del recubrimiento. b) Análisis puntual del precipitado.

Finalmente, se identificó el comportamiento interfacial de la perovskita en la celda solar, realizando un recubrimiento con las condiciones óptimas del %MAPbI₃ sobre una capa de TiO₂ porosa, siendo esta capa el recubrimiento de acople de la perovskita en la celda solar [2]. Debido a que la capa de TiO₂ es porosa, la solución (MAPbI₃) penetra en los espacios vacíos y al momento de realizar el proceso de centrifugado estas cavidades impiden la fuga de solución y aumenta el porcentaje de llenado de MAPbI₃, es decir almacenan mayor contenido solución en sus poros. Se observa en la Fig 4.15 el comportamiento de la perovskita al evaporar el solvente mostrándonos las formaciones de

agujas que salen de los espacios vacíos del TiO_2 rodeadas de granos de MAPbI_3 y pequeños espacios vacíos donde no penetra la solución. Por otra parte, las dimensiones de los granos y las agujas son menores a las identificadas sobre sustratos de vidrio, permitiendo realizar el análisis de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), ya que sus dimensiones son inferiores a las obtenidas sobre el sustrato de vidrio.

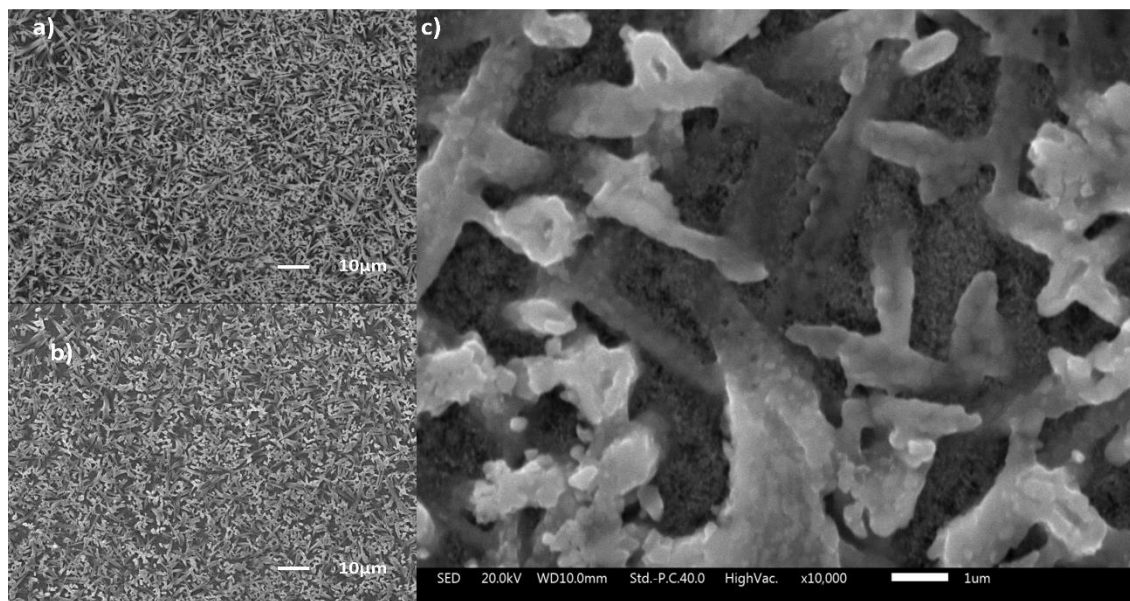


Figura 4. 15 Imágenes SEM de la superficie del recubrimiento de MAPbI_3 sobre TiO_2 , a) superficie a 1000x en BED, b) superficie a 1000x en SEC, c) superficie a 10000x en SEC.

4.5. Análisis topográfico mediante Microscopia de Fuerza Atómica.

Se realizó el análisis topográfico de los recubrimientos obtenidos por la técnica *Spin Coating* sobre sustratos de vidrio, con un espesor aproximado de 400 nm, con el fin de realizar un análisis estadístico de los mismos. Se procedió a utilizar la teoría fractal de crecimiento de los recubrimientos descrito en el capítulo 3, donde se estudia el exponente de rugosidad α , la longitud de correlación lateral $\epsilon_{//}$ y la rugosidad de saturación σ_{sat} a medida que se incrementa el tamaño lateral del sistema (ventana), estos parámetros permitieron determinar qué tipo comportamiento tiene el recubrimiento, para imágenes en 2D Fig 4.16 y 3D Fig 4.17, obtenidas a partir de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) [20], con tamaños de ventanas de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, $7\mu\text{m} \times 7\mu\text{m}$ y $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$. Las imágenes en dos dimensiones corresponden a una matriz de datos de altura (eje z) para todos los puntos (píxeles) de la superficie, en un intervalo de escala física en el eje x – y. Para este trabajo se utilizaron imágenes con matrices de 512×512 píxeles, donde la equivalencia en la escala física

varía de acuerdo al tamaño de la imagen. Para una imagen de $L=5\mu\text{m}$ se tiene que $1\text{pixel}= 5/512 = 0.00976\mu\text{m}$ o 9.76nm , siendo esta la escala física para una imagen de $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$.

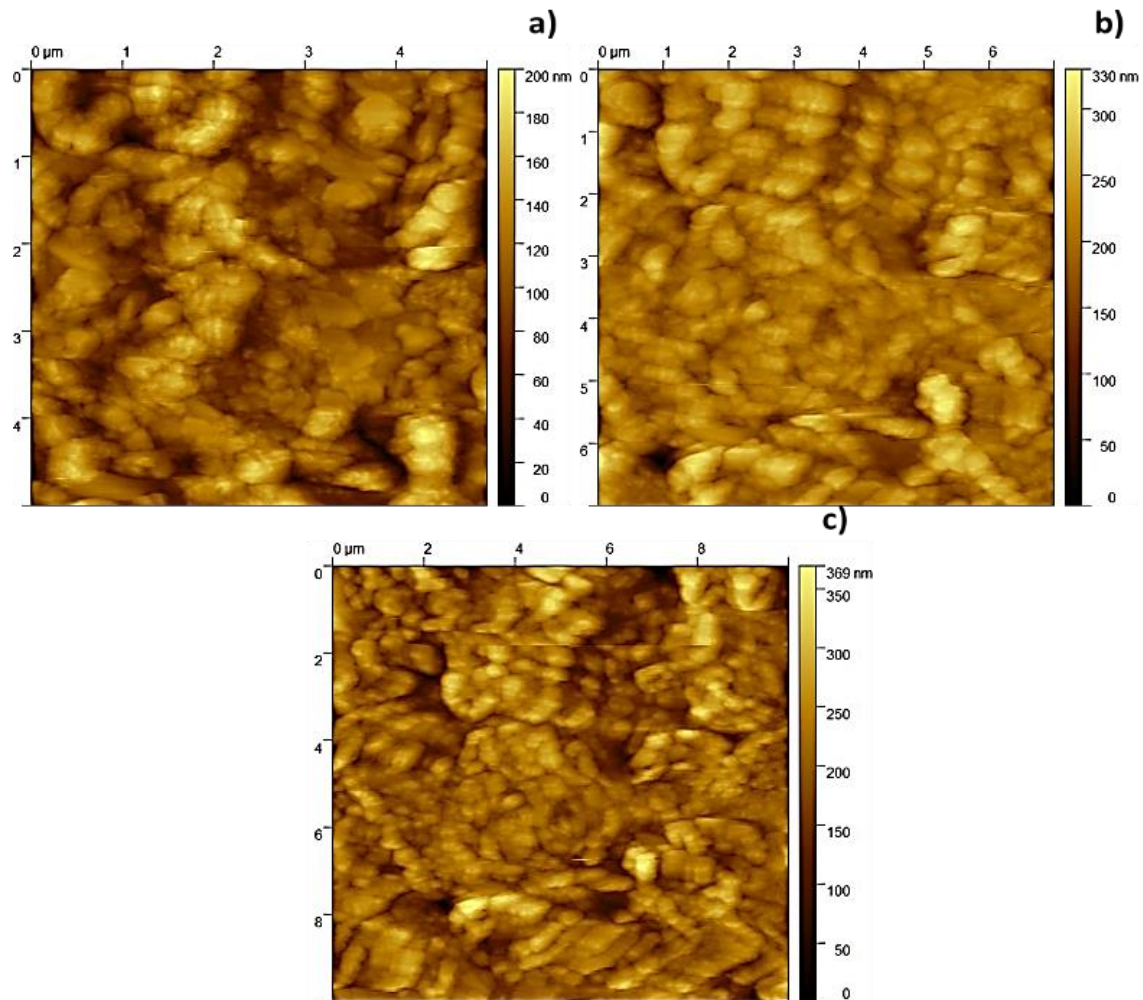


Figura 4. 16 AFM 2D. a) $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$, b) $7\mu\text{m}\times 7\mu\text{m}$, c) $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$.

En la Fig 4.17 se observan tres imágenes en 3D, que se utilizaron para realizar un análisis cualitativo que permitió determinar el aumento de la rugosidad a medida que aumenta el tamaño de la ventana, al igual se identificaron ciertas morfologías de pequeños cúmulos de granos que conforman una especie de aguja, por otra parte observamos que el recubrimiento tiene zonas en donde no hay cúmulos de granos, lo que indica que el material no llena la superficie del sustrato de forma homogénea a esa escala. Este comportamiento de espacios sin llenar concuerda con las imágenes en 2D, en estas imágenes se pueden observar que las partes más claras de la imagen son las zonas donde se encuentra la mayor proporción de los cúmulos y las partes más oscuras son las que tienen menor proporción de material, esto es debido al tratamiento térmico de evaporación

del solvente ya que las islas de material que quedan en la superficie del sustrato se juntan para formar los cúmulos y dejan espacios vacíos en el sustrato

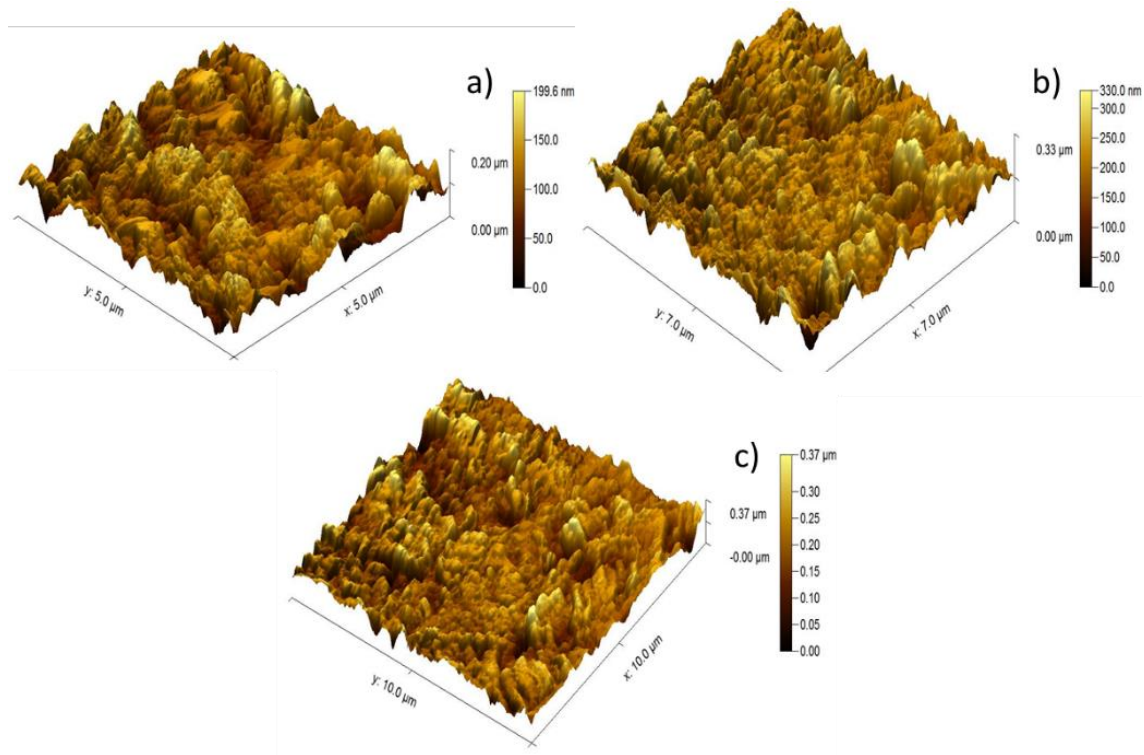


Figura 4. 17 AFM 3D. a) 5umx5um, 7umx7um, 10umx10um.

El análisis cuantitativo se puede observar en la Fig 4.18 donde se muestra el comportamiento de la rugosidad dependiente de la función de correlación de alturas $H(l)$, para valores $[l \gg \varepsilon_{//}]$ donde l es el tamaño de la ventana utilizada en el análisis y $\varepsilon_{//}$ es la longitud de correlación lateral. Las líneas continuas en la figura son los ajustes de los datos experimentales del análisis de AFM.

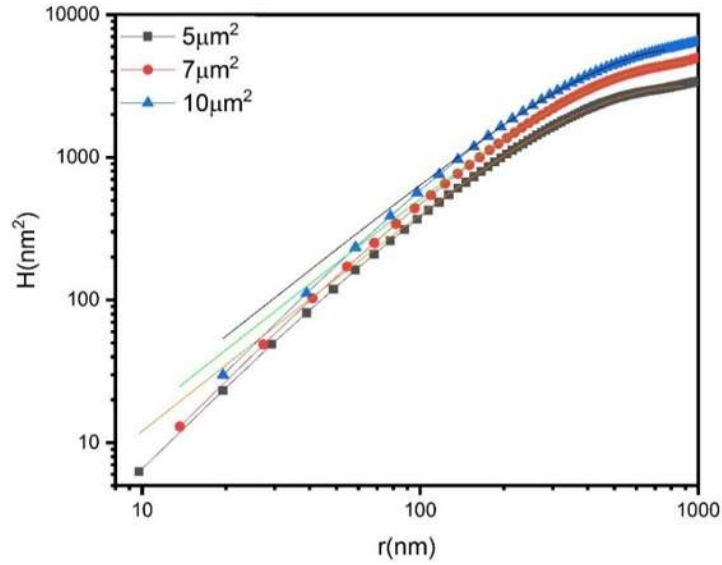


Figura 4. 18 Ajuste a los datos experimentales de los tres tamaños de ventana.

A partir de los ajustes de las curvas de la Fig 4.18 se obtuvieron los valores de σ_{sat} , $\epsilon_{//}$, α . que confirman la dependencia que se tiene con el tamaño de la ventana, esta relación también la propone M. E. Gómez *et al.* [33]. Para otro tipo recubrimientos obtenidos como películas delgadas.

Como podemos observar en la Tabla 4.6, se confirma la interpretación cualitativa del crecimiento de la rugosidad en función del tamaño de la ventana. Para tamaños de ventana pequeños los cúmulos que se logran censar del material son pequeños, pero para ventanas grandes los cúmulos que se censan son grandes y altos, pero cuando se toman tamaños de ventanas muy grandes no se encuentran variaciones significativas en los parámetros topográficos de los recubrimientos, también observamos que la longitud de correlación lateral es elevada debido a que el recubrimiento no es completamente homogéneo en comparación a recubrimientos obtenidos por otras técnicas como la pulverización catódica, los recubrimientos obtenidos en este trabajo tiene separaciones largas entre los granos que lo conforman, como se puede observar Fig 4.19 en donde se hace la comparan las imágenes de AFM en 2D y 3D con una imagen SEM que nos muestra la similitud de las dos técnicas de microscopía y nos muestra las separaciones mencionadas.

Tabla 4. 6 Valores obtenidos del análisis cuantitativo de la topografía del recubrimiento

Ventana	Rugosidad sat (nm)	$\pm\delta$	Rugosidad sat (nm) Sq	Exponente de Rugosidad (α)	$\pm\delta$	Longitud de correlación (nm)	$\pm\delta$
5 μm^2	40.25	0.05	28.04	0.771	0.004	3478	1
7 μm^2	49.14	0.10	37.31	0.770	0.006	417	2
10 μm^2	55.58	0.20	50.24	0.773	0.007	419	4

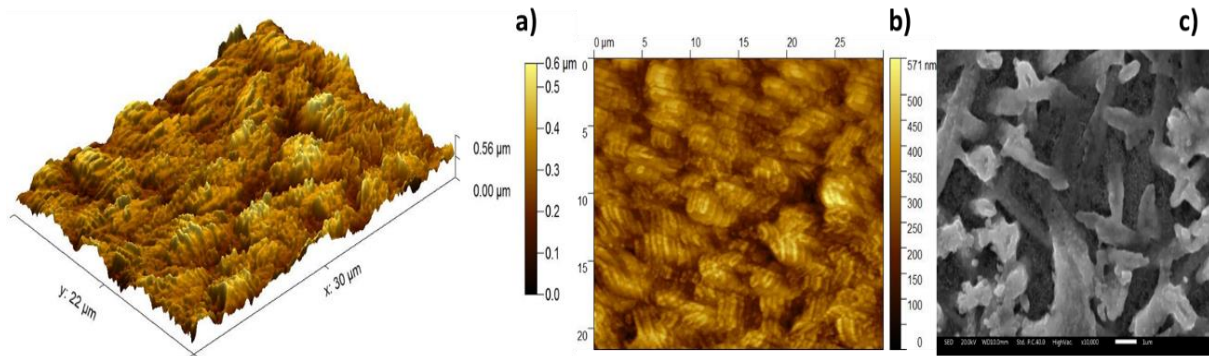


Figura 4. 19 Comparación topográfica de las imágenes de AFM en 3D y 2D con la imagen SEM. a) imagen en 3D de la superficie del recubrimiento, imagen en 2D del recubrimiento, Imagen SEM del recubrimiento a 10000x.

Cuando analizamos el exponente de rugosidad observamos que se encuentra en un intervalo de valores que describen un tipo de crecimiento estocástico auto similar sobre el sustrato como podemos observar en la Fig. 4.20. Este crecimiento lo describe el autor David. Kessler *et al.* [34]. En donde el exponente rugosidad esta como función de la velocidad y la matriz de datos tiene mesetas bastante grandes, con un valor aproximado de $\alpha \approx 0.77$ esto indica la similitud que se tiene con el recubrimiento obtenido.

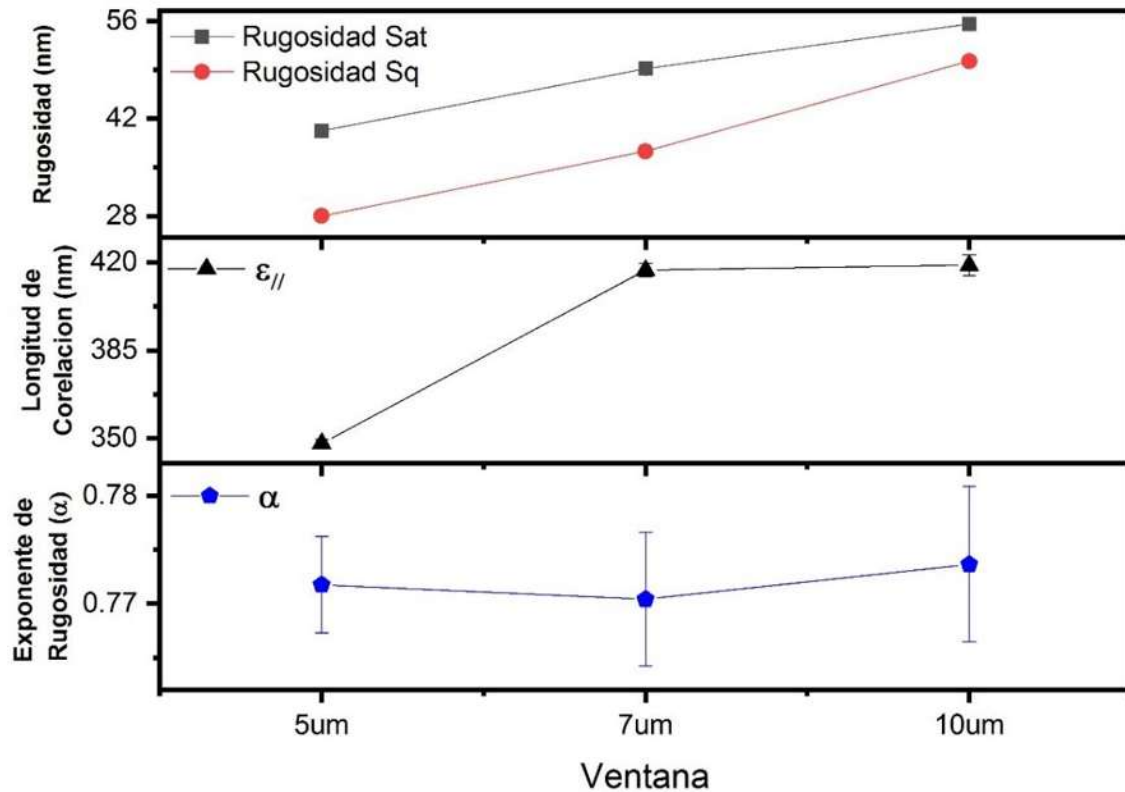


Figura 4. 20 Valores obtenidos del ajuste, el cual describe el comportamiento del recubrimiento.

4.6. Análisis óptico Ultravioleta – Visible.

Para realizar las medidas de ultravioleta visible (Uv-Vis) fue necesario utilizar la muestra con mayor porcentaje de llenado (%MAPbI₃) que sea homogénea y compacta, debido a que al momento de realizar la medida de reflexión (reflectancia) esta debe de tener las mejores condiciones para no generar errores en la medida, debido a que el sustrato puede reflejar la luz en el detector.

En la Fig 4.21 se observan los espectros de transmitancia y reflectancia que tienen una alta influencia por el sustrato, por tal razón el porcentaje de luz transmitida aumenta, es decir el recubrimiento deja de absorber y permite que la luz se transmita al sustrato y así mismo al detector. Respecto a la reflectancia observamos un ruido indicando que el material deja de reflejar pero el vidrio sigue reflejando y esto es debido a que el recubrimiento tiene espacios vacíos sin llenar y genera estas fluctuaciones.

En el intervalo de 700 nm – 800 nm del espectro de transmitancia podemos observar una transición electrónica de la banda de valencia, en donde los electrones del material pasan a la banda de conducción. Debido a que la luz que interactúa con el material tiene una caída asintótica la cual nos indica que el material está absorbiendo luz. Exactamente pasa lo mismo en la reflectancia por eso observamos la caída en el mismo intervalo.

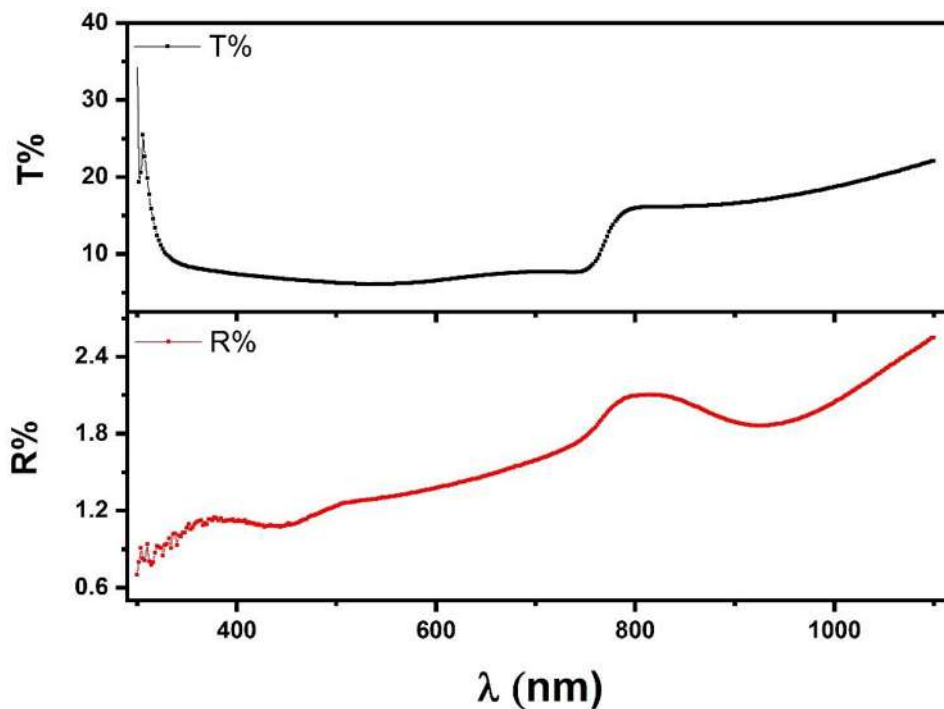


Figura 4. 21 Espectro UV-Vis del compuesto, en configuración de transmitancia y reflectancia.

Con los valores de reflectancia (R), transmitancia (T) y el espesor (d) podemos obtener el coeficiente de absorción óptica, indicándonos la capacidad que tiene un material de transformar la energía suministrada. En este caso se transforma en energía eléctrica [25]. En la Ec. (4.2) se puede observar los valores necesarios para obtener este coeficiente.

$$\alpha = \left(\frac{1}{L}\right) \ln \left\{ (1 - R)^2 + \left[\left(\frac{(1-R)^2}{2T} \right)^2 + R^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (4.2)$$

Posterior a obtener el coeficiente de absorción óptica podemos utilizar la ecuación de Tauc, Ec. (4.3), que permite cuantificar el valor de la transición electrónica, la cual sería la banda prohibida del material semiconductor [35].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (4.3)$$

En la Ec. (4.3). **A** es una constante, **E_g** es el gap o el valor de la banda prohibida, para semiconductores con banda prohibida directa $n = \frac{1}{2}$ y para semiconductores con banda prohibida indirecta $n = \frac{3}{2}$. En este trabajo se utilizó el valor $n = \frac{1}{2}$ [25], de acuerdo a la metodología de Tauc se realizó el ajuste en la parte lineal de la curva $\alpha h\nu \approx h\nu$ y se obtuvo el gap cuando $\alpha h\nu = 0$, dando un valor de gap aproximado de $1.520 \pm 2 \times 10^{-3}$ eV. Esto se puede observar en la Fig 4.22.

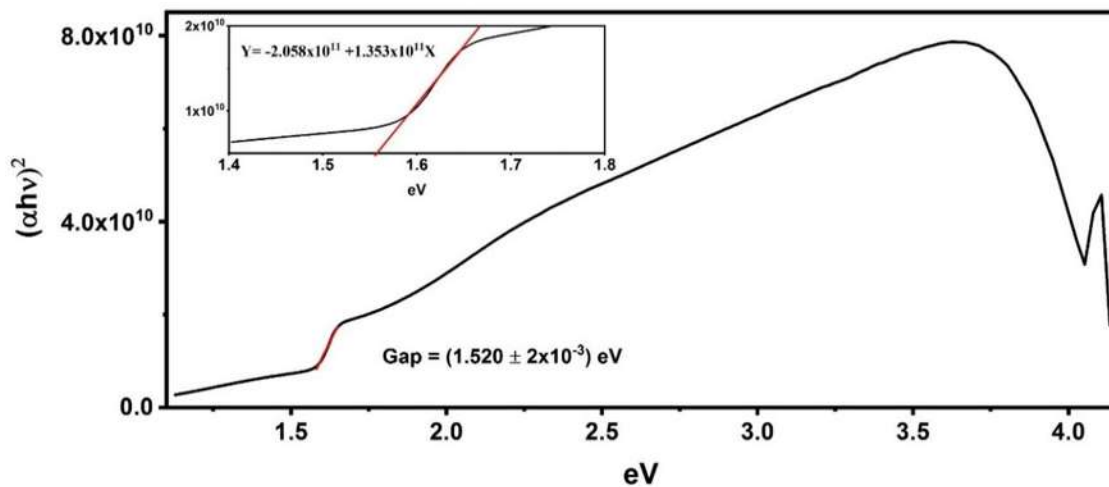


Figura 4. 22 Curva de la metodología Tauc $\alpha h\nu \approx h\nu$ para obtener el GAP.

4.7. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

Con el fin de comprender la interacción del compuesto orgánico con el inorgánico en la estructura cristalina, fue necesario saber la interacción de la perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) con una onda

electromagnética. Esta onda puede generarse en el intervalo del ultravioleta o en el infrarrojo. En la Fig 4.23 se puede observar el espectro infrarrojo del compuesto mostrándonos los diferentes modos normales de vibración que presenta este material, estos modos están descritos en la tabla 4.7. Los modos normales de vibrar que se tienen en un material son las siguientes: estiramiento (stretching, ν), flexión (bending, δ), balanceo (rocking, ρ), torsión (torsión, τ) y pueden ser simétricos (symmetric, s) o asimétricos (asymmetric, as), de acuerdo a los autores M.Perez *et al.* [36], T. Glaser *et al.* [37], R. Niemann *et al* [38]. Los autores mencionados realizaron el estudio de este compuesto y otros, determinando las frecuencias típicas de excitación para promover la vibración de este compuesto, permitiendo hacer la relación entre sus estudios y el espectro obtenido en este trabajo.

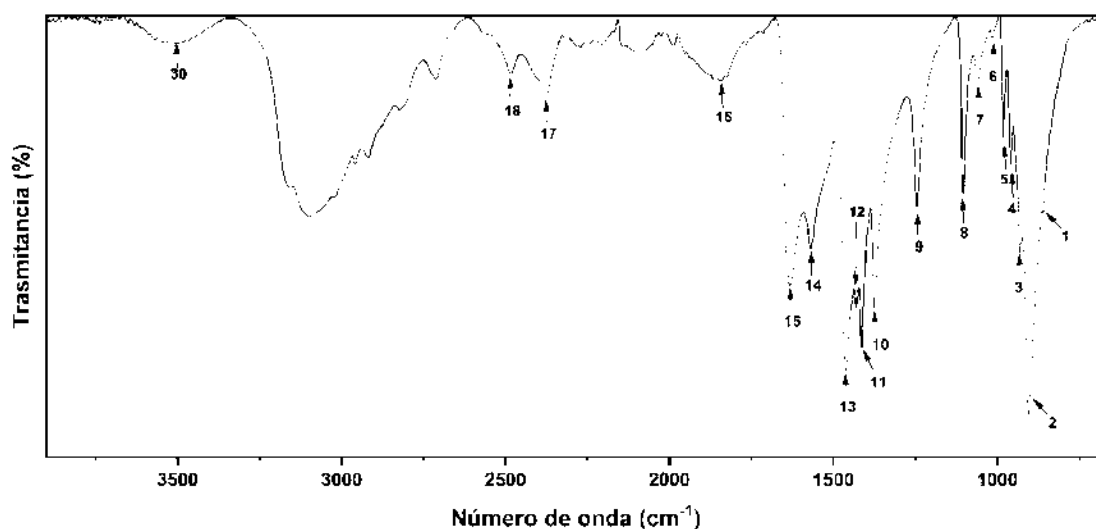


Figura 4. 23 Espectro infrarrojo del compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ mostrando las diferentes vibraciones del compuesto.

Debido a que este compuesto presenta una banda compuesta entre $3350\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$, en donde se suman varios modos normales de vibración representados como curvas es necesario hacer una deconvolución para identificar que curva corresponde a cada tipo de modo normal de vibración, como observamos en la Fig 4.24 se están solapando 11 modos de vibración o suma de los mismos para generar esta banda, la descripción y relación de estos modos se puede observar en la Tabla 4.8.

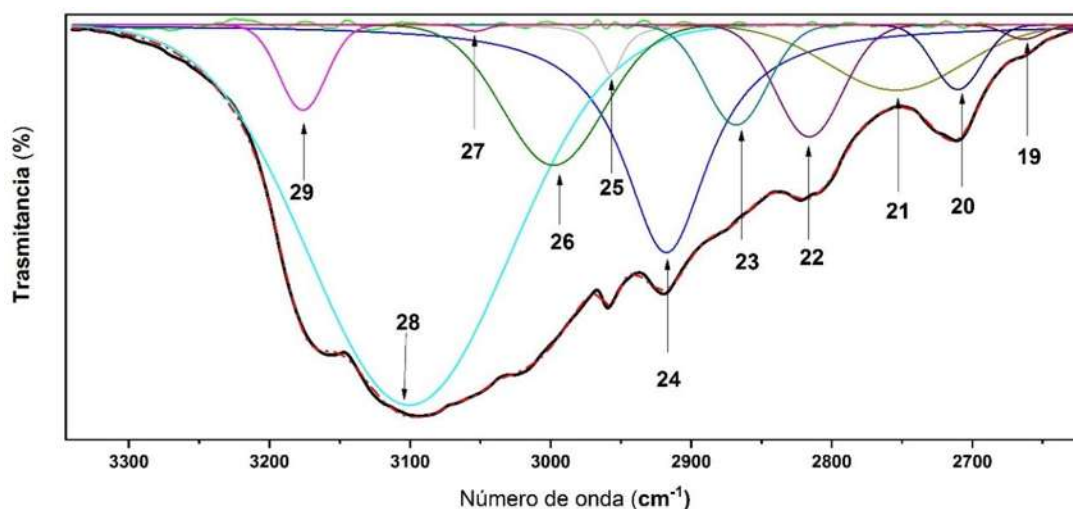


Figura 4. 24 Deconvolución del espectro infrarrojo en el rango de 3350cm^{-1} - 2600cm^{-1} , identificando los modos normales de vibración en ese rango.

A nivel general en este rango de frecuencias se deben de presentar vibraciones de compuestos Nitrogenados y de Carbono en estiramiento y balanceo [38], lo que coincide con el análisis realizado.

Tabla 4. 7 Valores obtenidos de la medida FTIR.

	Asignación del modo de vibración	Referencia	cm^{-1}
1	$\rho(\text{CH}_3\text{-NH}_3^+)$ balanceo,	[38]	859.79
2	$\rho(\text{CH}_3\text{-NH}_3^+)$ balanceo,	[38]	901.42
3	ν (C-N) estiramiento,	[38]	930.82
4	ν (C-N) estiramiento,	[38]	957.56
5	ν (C-N) estiramiento,	[38]	982
6	ν (C-N) estiramiento,	[36] [37]	1012.17
7	$\rho(\text{CH}_3\text{-NH}_3^+)$ balanceo,	[36] [37]	1056.46
8	$\rho(\text{CH}_3\text{-NH}_3^+)$ balanceo,	[36] [37]	1104.58
9	$\rho(\text{CH}_3\text{-NH}_3^+)$ balanceo,	[37] [38]	1245.88
10	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ flexión,	[36]	1374.19
11	$\rho(\text{CH}_3\text{-NH}_3^+)$ balanceo,	[38]	1412.77
12	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ flexión,	[38]	1432.24
13	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$ flexión,	[38]	1462.03
14	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$ flexión,	[36]	1568.19
15	C=O	[23]	1628.15
16	$\delta_{\text{s}}(\text{I-Pb-I})$ flexión + $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$ flexión,	[37] [38]	1842.01
17	$\delta_{\text{s}}(\text{I-Pb-I})$ flexión + $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3^+)$ flexión,	[37] [38]	2377.79
18	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ flexión,	[37] [38]	2486.63
30	$\rho(\text{CH}_3\text{-NH}_3^+)$ balanceo,	[37] [38]	3502.83

Tabla 4. 8 Valores obtenidos de la deconvolución.

	Asignación del modo de vibración deconvolución	Referencia	cm⁻¹
19	vas (Pb-I) estiramiento + δ as (CH ₃) flexión,	[37] [38]	2661.69
20	vas (Pb-I) estiramiento + δ as (CH ₃) flexión,	[37] [38]	2708.54
21	vas (Pb-I) estiramiento + δ as (CH ₃) flexión,	[37] [38]	2752.24
22	ρ (CH ₃ -NH ₃) ⁺ balanceo + δ as(CH ₃) flexión,	[37] [38]	2815.37
23	ρ (CH ₃ -NH ₃) ⁺ balanceo + δ as (CH ₃) flexión,	[37] [38]	2868.2
24	vs (CH ₃) estiramiento,	[37]	2920.03
25	vas (CH ₃) estiramiento,	[37]	2956.58
26	vs (CH ₃ ⁺) estiramiento,	[36] [37]	2993.63
27	vs(N-H) estiramiento,	[36]	3055.09
28	vs (NH ₃ ⁺) estiramiento,	[36] [37]	3100.95
29	vs (NH ₃ ⁺) estiramiento,	[37]	3175.04

4.7.1. Análisis de FTIR de los recubrimientos y polvos de MAPbI₃.

Posterior a realizar la identificación de los modos normales de vibración del compuesto en polvo, se procedió a realizar el análisis en los recubrimientos como observamos en la Fig 4.25, tenemos los recubrimiento solución nueva (SN) y solución envejecida (SE) antes mencionados. Podemos observar que los espectros infrarrojos son parecidos pero difieren en la intensidad de las bandas, lo que se puede atribuir a una menor interacción del compuesto orgánico con la luz infrarroja, por otra parte observamos que los espectros de los recubrimientos eliminan unas bandas muy intensas que se pueden observar en el espectro del material en polvo Fig 4.23 y 4.24, esto está relacionado con la desaparición de unos modos normales de vibración del compuesto orgánico.

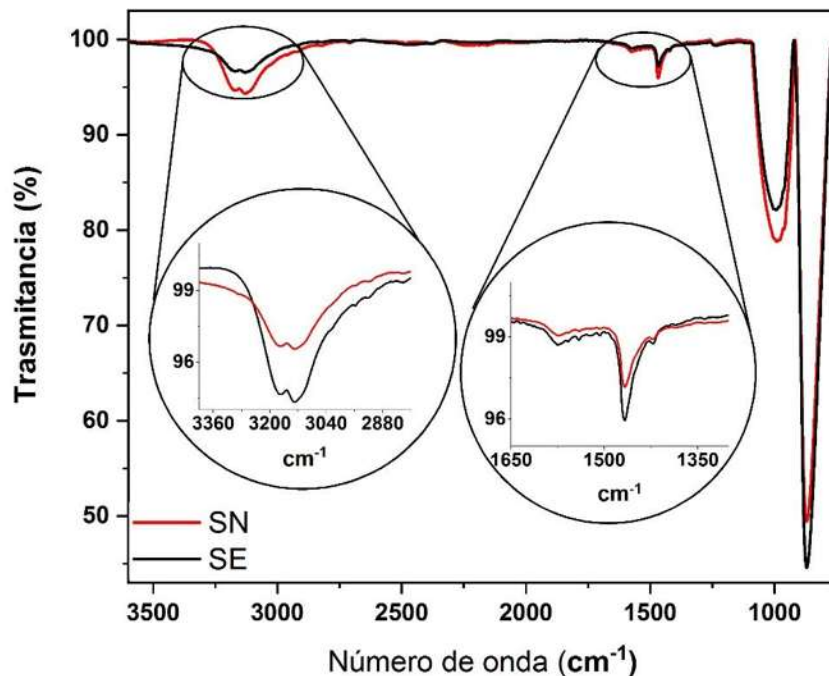


Figura 4. 25 Espectros infrarrojos de los materiales sintetizados con una solución nueva (SN) y Envejecida (SE).

Realizando la comparación del espectro de la solución nueva (SN) con el material en polvo, podemos observar que aproximadamente 9 modos de vibración del compuesto orgánico continuaron presentándose en el espectro, pero en menor intensidad a excepción del 1 y 4 que presentan una mayor intensidad, este fenómeno lo podemos apreciar en la Fig 4.26. También podemos observar que los modos normales que continúan son los que contienen nitrógeno.

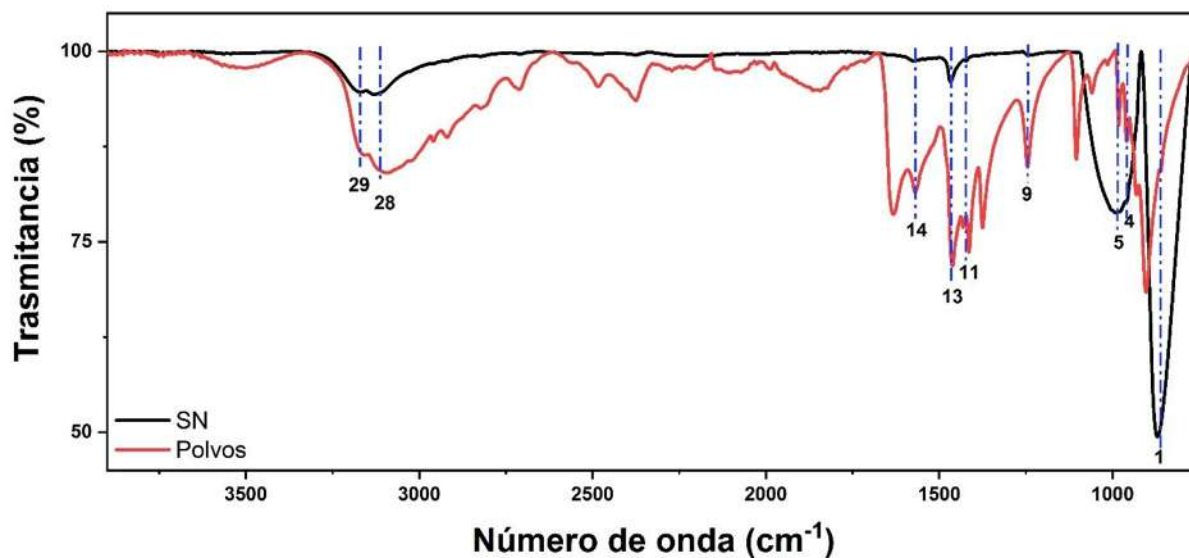


Figura 4. 26 Comparación de los espectros infrarrojos del recubrimiento (SN) y del polvo de MAPbI₃.

Debido a que los recubrimientos obtenidos tienen un crecimiento en una dirección preferencial (110), procedimos a realizar la estructura cristalina en VESTA para definir si el plano en la dirección preferencial corta algún nitrógeno. Lo que provocaría que los modos de vibración de los enlaces del carbono se desaparecieran. En la Fig 4.27 observamos que el plano corta a tres nitrógenos y ningún carbono, lo que nos permite atribuir la desaparición de los modos normales de vibración del compuesto orgánico a esta dirección preferencial que se genera al momento de realizar el recubrimiento.

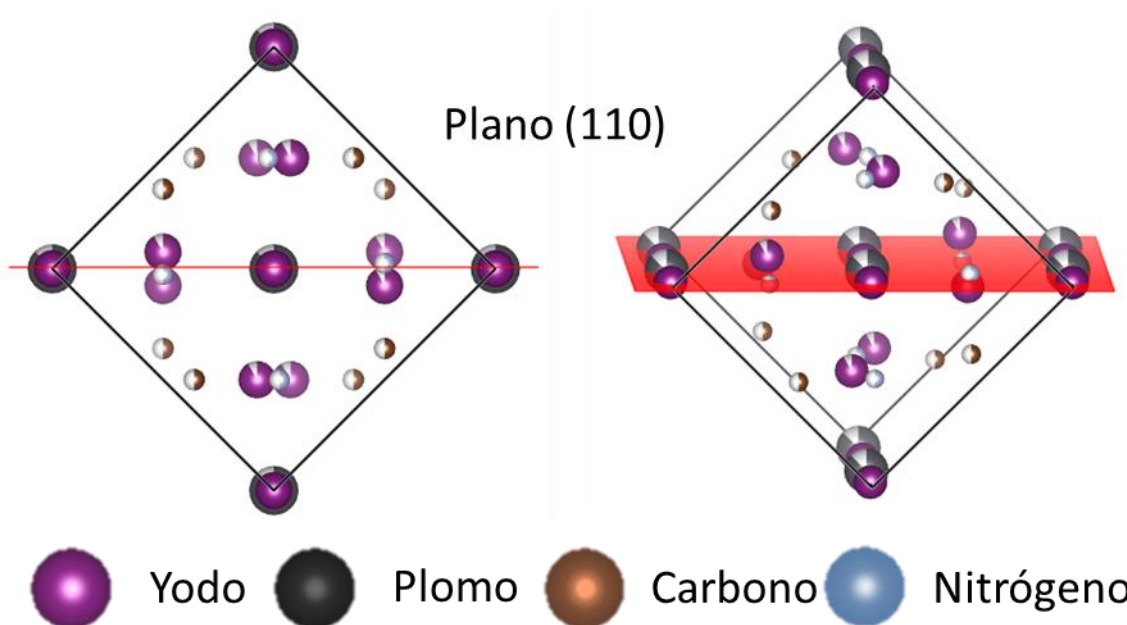


Figura 4. 27 Modelo de la estructura cristalina de la perovskita, el cual es cortado por el plano en la dirección (110).

Como observamos en el desarrollo del análisis de infrarrojo se hizo una correlación con la difracción de rayos-X, esto fue debido a la desaparición de 22 modos normales de vibración. En un trabajo posterior se podrían hacer análisis estructurales y microscópicos para confirmar este comportamiento.

5. CONCLUSIONES.

- Se realizó la síntesis de la perovskita mediante una relación molar de los precursores PbI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, por el método de evaporación del solvente, analizando el comportamiento que material a medida que se evapora el solvente y se obtiene la perovskita.
- A partir de imágenes ópticas se realizó el estudio del porcentaje de llenado de la perovskita sobre el sustrato de vidrio a medida que se variaban las variables de respuesta (Velocidad, espesor), permitiéndonos obtener un %MAPbI₃ máximo de operación de 89.4%.
- A partir de difracción de rayos – X se obtuvieron los parámetros de red a_0 tanto de los recubrimientos como del material en polvo con valores de 8.9338 - 8.9112Å respectivamente, al igual que se pudo confirmar la estructura tetragonal característica de este compuesto.
- Mediante el refinamiento Rietvel se obtuvieron los parámetros estructurales del material en polvo, junto con las posiciones atómicas del Pb, I y la estimación de las posiciones atómicas del C, N. permitiéndonos encontrar una distorsión en la red denominada ángulos de torsión con un valor aproximado de 8.16°.
- Con la técnica de microscopia electrónica de barrido se pudo observar el tipo de crecimiento del material sintetizado en forma del polvo y de película delgada, el cual tiene una forma de agujas conformadas de granos de material.
- Mediante la espectroscopia de energía dispersiva (EDS) se obtuvo la relación que existe entre el yodo y el plomo (3/1) tanto para el material en polvo como para el recubrimiento, de igual manera a partir de un mapeo químico se pudo observar que el material es homogéneo en composición.
- Realizando un análisis más profundo de las imágenes SEM en electrones retrodispersados se pudo concluir que en los bordes de grano de la película delgada se precipitan partículas de PbI_2 .
- Mediante las medidas de microscopia de fuerza atómica se pudo obtener la rugosidad de saturación y la rugosidad cuadrática media, longitud de correlación lateral y el exponente de rugosidad mediante el ajuste de la gráfica de la función de correlación de alturas Vs rugosidad. Permittiéndonos definir que el recubrimiento está creciendo con valles muy amplios lo que implica que al material se le dificulta recubrir al TiO_2 mesoporoso que se encuentra incorporado en la celda solar.

- A partir de las medidas de espectroscopia UV-Vis se pudo obtener el GAP mediante la ecuación de Tauc de la perovskita con un valor aproximado de 1.52eV. Al igual que presenta una transición electrónica en el intervalo de 750nm -800nm, que se puede observar en los espectros de reflectancia y transmitancia.
- Mediante la espectroscopia infrarroja realizada a la perovskita se pudo realizar la correlación de 30 modos normales de vibración que reportan diferentes autores calculándolos de forma teórica.
- Al realizar la medida FTIR observamos que hay una gran influencia del crecimiento preferencial del recubrimiento en los modos normales de vibración, ya que estos disminuyen a 8 y son característicos del nitrógeno.

6. ANEXO: Estudio del sustrato utilizado para el depósito de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

El estudio consistió en evaluar dos marcas de sustratos (Corning y Velab) con el fin de concluir cuál de las dos marcas es la adecuada para realizar el depósito del compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Los sustratos fueron tratados químicamente por el siguiente método.

- Lavar los sustratos cortados con jabón libre de fosfatos y tallarlo con gaza hasta dejarlo sin manchas.
- Eliminar los excesos de jabón con agua y luego adicionar agua destilada para volver a eliminar los excesos de jabon y de agua de la llave en los sustratos, posteriormente secar los sustratos con secador de cabello con aire caliente.
- Colocar los sustratos sobre un vaso de precipitado con Acetona (Fermont acetona ACS 99.9% de pureza) y luego realizar el proceso de ultrasonido durante 20 min, evitando que las caras de los sustratos toque superficies.
- Inmediatamente después del paso anterior colocar los sustratos en un vaso de precipitado con alcohol isopropilico (Fermont alcohol isopropilico ACS 99.9%) y luego realizar el proceso de ultrasonido durante 20 min, evitando que las caras de los sustratos toquen superficies.
- Colocar en una caja coplin llena de la mezcla crómica los sustratos previamente lavados y dejarlos por 24 horas a temperatura ambiente
- Retirar la mezcla crómica de la caja y enjuagar los sustratos con agua destilada hasta eliminar el exceso de la mezcla crómica.
- Colocar los sustratos en un recipiente con una solución 1:3 molar de ácido nítrico, luego taparlos con un plástico delgada que luego se le deben de hacer pequeñas perforaciones
- Se coloca a hervir la solución con los sustratos durante tres horas sobre una parrilla y se dejan 30 minutos la parrilla apagada.
- Se retira la solución de los recipientes con los sustratos, siendo estos enjuagados con agua destilada y etanol
- Se colocan los sustratos dentro de un recipiente con etanol para ser almacenados.
- Posterior al ataque químico se realizaron los recubrimiento variando el tiempo de giro de spin coating (trpm) y la velocidad de giro (rpm) para encontrar que parámetros nos permite tener un mayor porcentaje de llenado (%MAPbI₃) del recubrimiento en el sustrato.

Para obtener el porcentaje de llenado (%MAPbI₃) fue necesario utilizar imágenes tomadas con un microscopio óptico y realizar un contraste de colores, donde el color más claro implica que el material no lleno esa área del sustrato y la parte oscura implica que el material recubrió esa área. Este porcentaje de llenado se correlaciono con las propiedades ópticas medidas a partir de Uv-vis.

Variación de las RPM utilizando sustrato marca Corning tratando la superficie químicamente.

La primera etapa fue variar las rpms del equipo fijando los parámetros de depósito de la Tabla A.1 con el fin de observar los cambios en el porcentaje de llenado Tabla A.2. Como podemos se observa la mejor muestra fue la 3P con un porcentaje de llenado de 85.9%.

Tabla A. 1. Parámetros de depósito de los recubrimientos sobre sustrato Corning (rpm).

Parámetro de deposito	Valor del parámetro
Tiempo de Giro (trpm)	20 s
Tiempo de tratamiento Térmico (tT)	2 min
Temperatura de la plancha (TT)	140 °C
Temperatura del sustrato (Tsus)	70 °C
Temperatura de la solución (Tsol)	70 °C
Volumen depositado en el sustrato (Vol)	100 µL

Tabla A. 2. Variables de respuesta de los depósitos sobre sustrato Corning (rpm).

Variación rpm - Ataque Químico - Corning		
Muestra	rpm	%MAPbI ₃
1P	3000	71.4
2P	4000	78.8
3P	6000	85.9

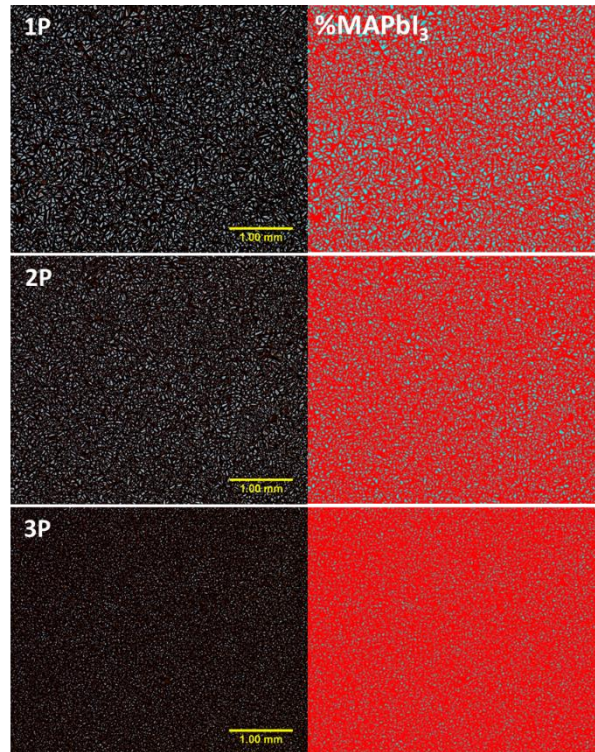


Figura A. 1. Imágenes ópticas de las muestras y sus respectivas imágenes de comparación de áreas recubiertas y sin recubrir sobre sustrato Corning variando la velocidad de giro.

Se realizó el análisis óptico mediante Uv-vis para comprender la influencia que existe entre el porcentaje de llenado obtenido de la Figura A.1 junto con la absorbancia y la transmitancia de la Figura A.2 del material a diferentes longitudes de onda, permitiéndonos concluir que a mayor porcentaje de llenado mayor cantidad de energía absorbida por el material y menor cantidad de luz transmitida.

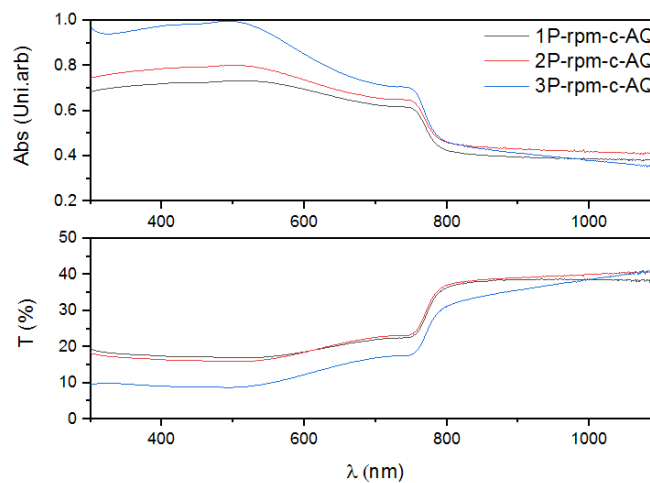


Figura A. 2. Propiedades ópticas de los recubrimientos variando la velocidad de giro sobre sustrato Corning (rpm)

Variación del tiempo de giro (trpm) del Spin Coating utilizando sustrato marca Corning tratando la superficie químicamente.

Después de encontrar que la mejor condición de depósito al variar la velocidad de giro (rpm) fue la que se obtuvo por la muestra 3P, se procedió a fijar esta velocidad y variar el tiempo de giro del *Spin Coating*, con el fin de obtener mayor porcentaje de llenado (%MAPbI₃).

En este caso se fijaron los parámetros de depósito Tabla A.3 en donde se encuentran los parámetros de la muestra 3P de la variación de la velocidad de giro (rpm). Seguido a esto se encuentran los valores de porcentaje de llenado variando el tiempo de giro en el *Spin Coating* indicándonos que con los tiempos de 10 y 5 segundos se obtienen los mejores porcentajes, en la Tabla A.4.

Tabla A. 3. Parámetros de depósito de los recubrimientos sobre sustrato Corning (trpm)

Parámetro de deposito	Valor del parámetro
Velocidad de Giro (rpm)	6000
Tiempo de tratamiento Térmico (tT)	2 min
Temperatura de la plancha (TT)	140 °C
Temperatura del sustrato (Tsus)	70 °C
Temperatura de la solución (Tsol)	70 °C
Volumen depositado en el sustrato (Vol)	100 µL

Tabla A. 4. Variables de respuesta de los depósitos sobre sustrato Corning (trpm)

Variación trpm - Ataque Químico - Corning		
Muestra	trpm(s)	%MAPbI ₃
1P	20	86.1
2P	10	89.2
3P	5	90.1

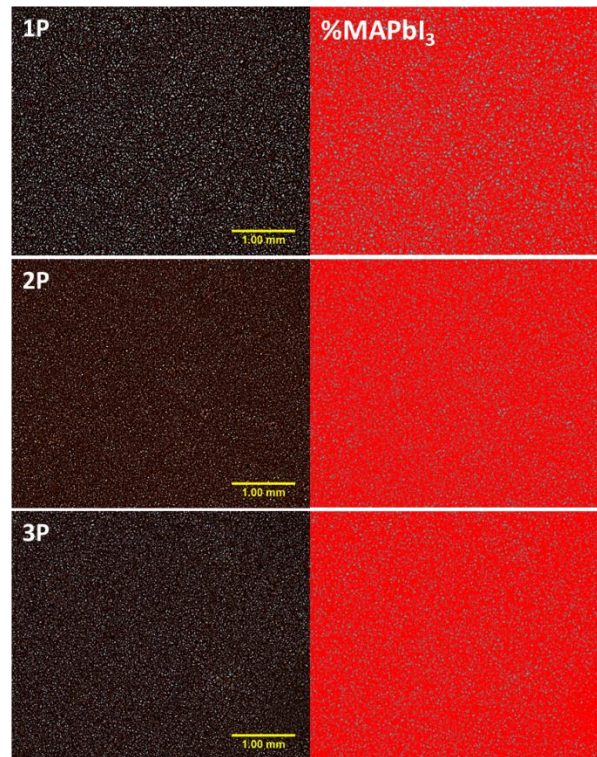


Figura A. 3. Imágenes ópticas de las muestras y sus respectivas imágenes de comparación de áreas recubiertas y sin recubrir sobre sustrato Corning variando el tiempo de Giro (trpm).

Como observamos en la Figura A.3 la muestra 2P y 3P no varían mucho en la relación de las áreas recubiertas y sin recubrir lo que genera una que los espectros Uv-vis tengan aproximadamente una misma cantidad de energía absorbida al igual que la misma cantidad de luz se trasmite a través del recubrimiento, por tal razón cualquiera de los dos tiempo de giro del *Spin coating* se pueden utilizar para obtener este recubrimiento.

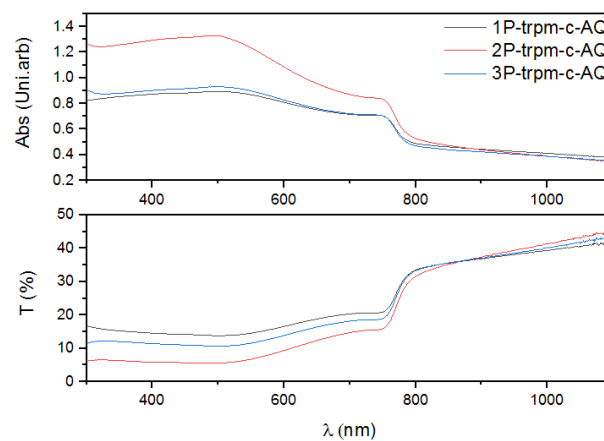


Figura A. 4. Propiedades ópticas de los recubrimientos variando el tiempo de giro en el *Spin Coating* utilizando sustrato Corning (trpm)

Variación de las RPM utilizando sustrato marca Velab tratando la superficie químicamente.

Realizando procedimiento antes descrito se procedió a utilizar el sustrato marca Velab, en donde su superficie fue tratada químicamente.

Inicialmente se varió la velocidad de giro de *Spin coating* dejando fijos los parámetros de depósito Tabla A.5, esto se realizó con el fin de obtener un mayor porcentaje de llenado (%MAPbI₃).

Tabla A. 5. Parámetros de depósito de los recubrimientos sobre sustrato Velab (rpm).

Parámetro de deposito	Valor del parámetro
Tiempo de Giro (trpm)	20 s
Tiempo de tratamiento Térmico (tT)	2 min
Temperatura de la plancha (TT)	140 °C
Temperatura del sustrato (Tsus)	70 °C
Temperatura de la solución (Tsol)	70 °C
Volumen depositado en el sustrato (Vol)	100 µL

Como podemos observar en la Tabla A.6 la muestra 2P y 3P tiene aproximadamente el mismo valor del porcentaje de llenado, donde observamos que no tiene influencia el aumento de las rpms para mejorar esta variable, de igual manera si comparamos estos resultados con los obtenidos con la marca Corning se observa que este sustrato permite que se disminuyan los espacios vacíos en la superficie del sustrato.

Tabla A. 6. Variables de respuesta de los depósitos sobre sustrato Velab (rpm).

Variación rpm - Ataque Químico - Velab		
Muestra	rpm	%MAPbI ₃
1P	3000	90.3
2P	4000	94.3
3P	6000	94.3

En la Figura A.5 observamos que en las imágenes ópticas no presentan diferencias en la cantidad de espacios vacíos que tienen las superficies de las muestras 2P y 3P.

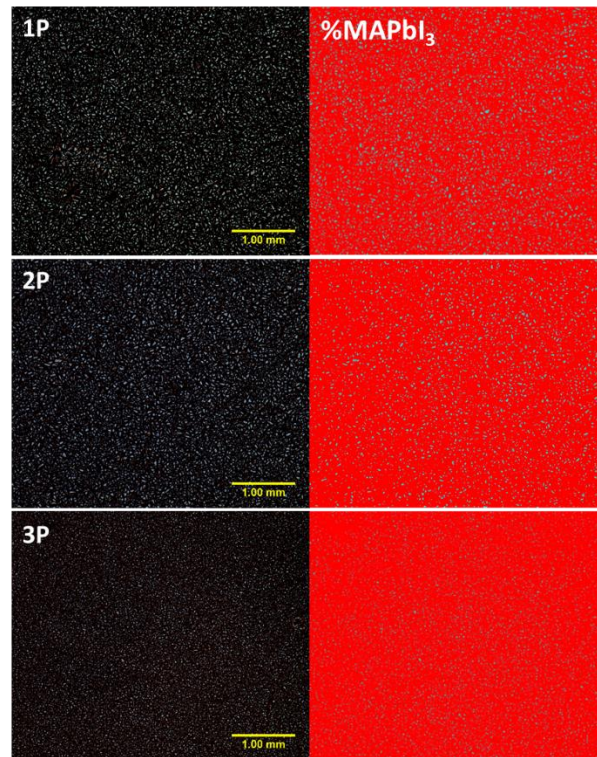


Figura A. 5. Imágenes ópticas de las muestras y sus respectivas imágenes de comparación de áreas recubiertas y sin recubrir sobre sustrato Velab variando la velocidad de Giro (rpm).

Como se observa en la Figura A.6 el comportamiento de absorbancia de la muestra 2P y 3P coinciden lo que corresponde con el porcentaje de llenado, aunque podemos observar que la muestra 1P absorbe más energía que las otras dos con un menor porcentaje de llenado esto es debido a que el haz de luz que emite el equipo encontró una área muy compacta en la muestra 1P. Para la transmitancia el comportamiento es inverso como observamos en la figura.

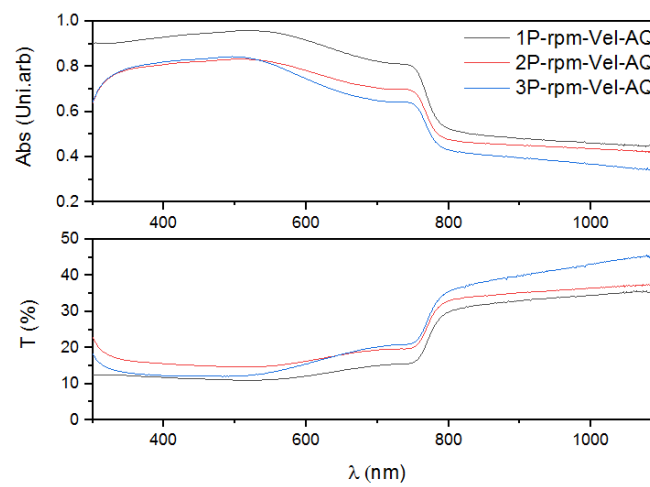


Figura A. 6. Propiedades ópticas de los recubrimientos variando la velocidad de giro sobre sustrato Velab (rpm)

Variación del tiempo de giro (trpm) del Spin Coating utilizando sustrato marca Velab tratando la superficie químicamente

A partir del porcentaje de llenado de aproximadamente 94% que se obtuvo variando la velocidad de giro (rpm) utilizando sustratos marca Velab, se procedió a variar el tiempo de giro del sustrato para observar si tiene el mismo el comportamiento de los sustrato marca Corning.

Los parámetros utilizados para la variación del tiempo de giro (trpm) se pueden observar en la Tabla A.7, en donde aparece la velocidad que género el mejor porcentaje de llenado.

Tabla A. 7. Parámetros de depósito de los recubrimientos sobre sustrato Velab (trpm)

Parámetro de deposito	Valor del parámetro
Velocidad de Giro (rpm)	6000
Tiempo de tratamiento Térmico (tT)	2 min
Temperatura de la plancha (TT)	140 °C
Temperatura del sustrato (Tsus)	70 °C
Temperatura de la solución (Tsol)	70 °C
Volumen depositado en el sustrato (Vol)	100 µL

Se puede observar en la Tabla A.8 los valores obtenidos del porcentaje de llenado de esta variación dándonos como mejor muestra la 2P con un valor de 96% indicándonos las condiciones óptimas de depósito para el MAPbI₃ sobre el sustrato marca Velab.

Tabla A. 8. Variables de respuesta de los depósitos sobre sustrato Velab (trpm)

Variacion trpm - Ataque Químico - Velab		
Muestra	trpm(s)	%MAPbI₃
1P	20	89.2
2P	10	96.0
3P	5	95.5

Como observamos en la Figura A.7 al variar el tiempo de depósito (trpm) con una velocidad de 6000rpms los espacios que quedaron sin recubrir fueron muy pocos y realizando el contraste de áreas recubiertas y sin recubrir se observa en su gran mayoría el área recubierta, indicándonos que son las condiciones óptimas de depósito.

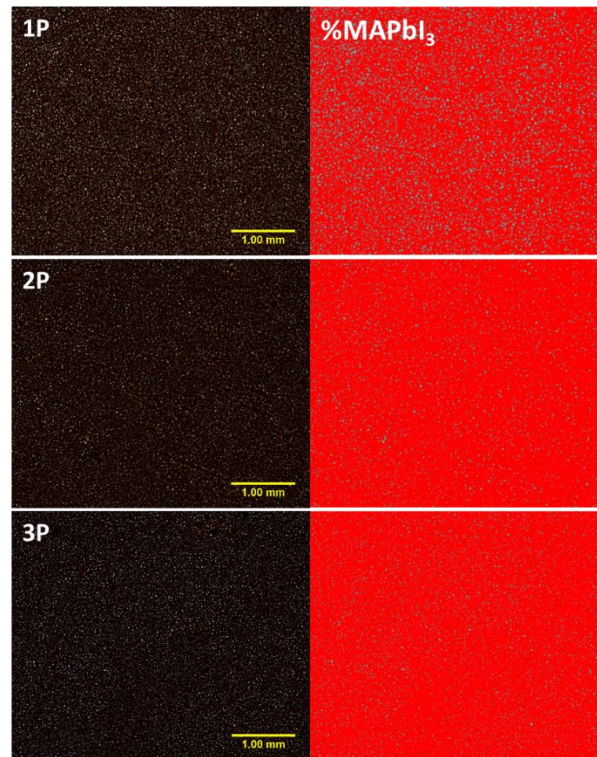


Figura A. 7. Imágenes ópticas de las muestras y sus respectivas imágenes de comparación de áreas recubiertas y sin recubrir sobre sustrato Velab variando el tiempo de Giro (trpm).

Al realizar el análisis óptico que se puede observar en la Figura A.8 se identifica la correspondencia que existe entre el porcentaje de llenado y la capacidad de absorber energía del material al igual que se transmita la luz a través del recubrimiento por esa razón los porcentajes de transmitancia son tan bajos. De igual manera observamos que todos los espectros tienen las transiciones electrónicas en el mismo intervalo.

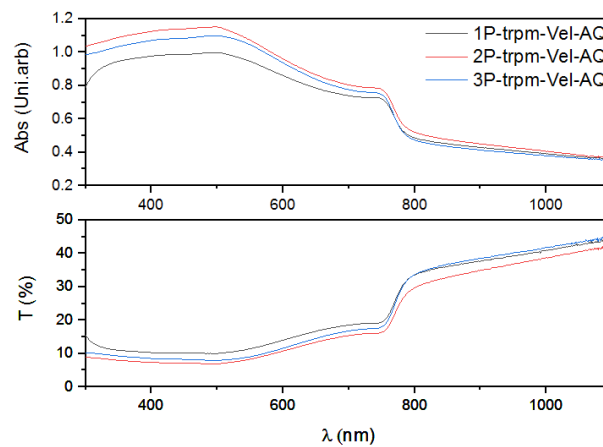


Figura A. 8. Propiedades ópticas de los recubrimientos variando el tiempo de giro en el Spin Coating utilizando sustrato Velab (trpm)

En resumen las condiciones óptimas para obtener el recubrimiento son las muestras 2P y 3P utilizando sustratos marca Velab, variando el tiempo de giro, observando la Figura A.9 se encuentra la dependencia del aumento de la velocidad con el aumento del porcentaje de llenado y también que al disminuir el tiempo de giro aumento el porcentaje de llenado del recubrimiento.

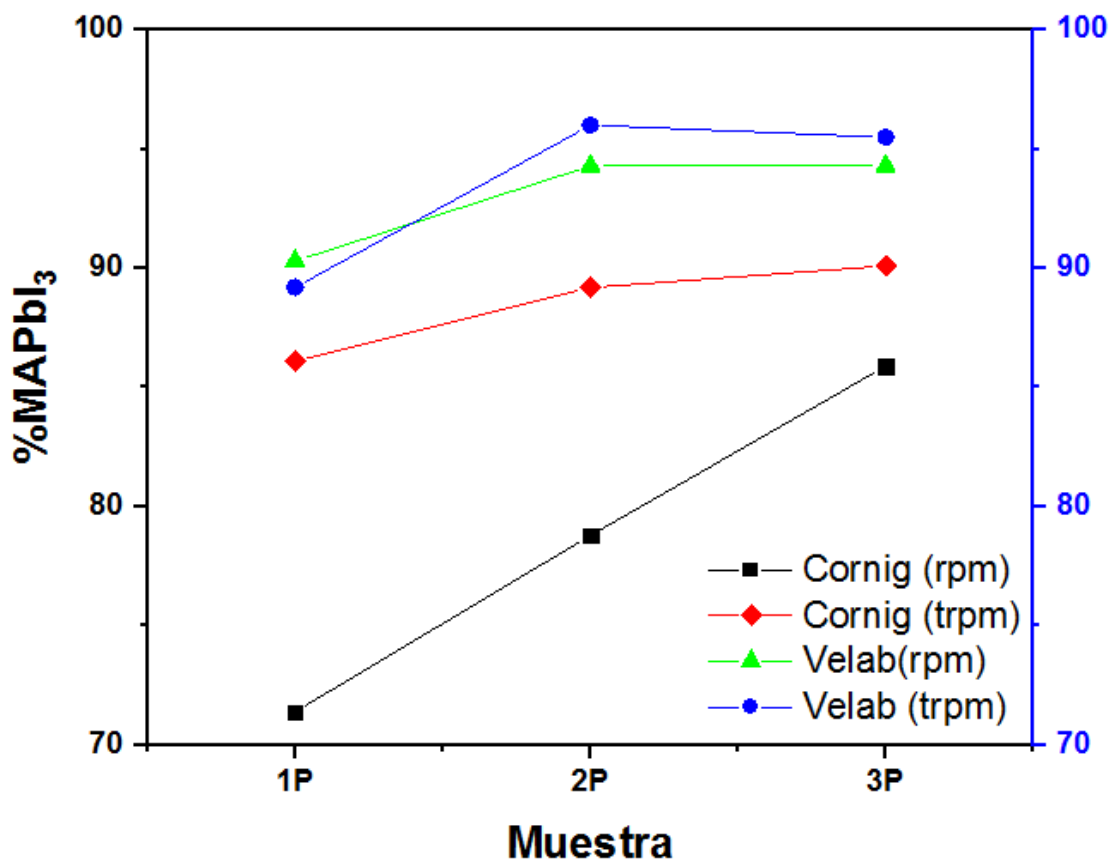


Figura A. 9. Relación entre los parámetros de operación varados en el Spin Coating en función del %MAPbI₃

7. REFERENCIAS

- [1] A. R. B. M. Y. Bin Mohd Yusoff, P. Gao and M. Khaja Nazeeruddin, *Recent progress in organohalide lead perovskites for photovoltaic and optoelectronic applications*, *Coord. Chem. Rev.*, **373**, 258–294, 2018.
- [2] I. Mesquita, L. Andrade and A. Mendes, *Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability*, *Renew Sust Energ Rev*, **82**, 2471-2489, 2018.
- [3] N. L. Panwar, S. C. Kaushik and S. Kothari, *Role of renewable energy sources in environmental protection: A review*, *Renew Sust Energ Rev*, **15**, 1513-1524, 2011.
- [4] M. Abdi-Jalebi, M. Ibrahim Dar, A. Sadhanala, S. P. Senanayak, M. Gratzel and R. H. Friend, *Monovalent Cation Doping of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for Efficient Perovskite Solar Cells*, *J. Vis. Exp.*, **121**, 1-9, 2017.
- [5] K. Jäger, I. Olindo , H. S. Arno and Z. Miro , *Solar Energy Fundamentals, Technology, and Systems*, Delft University of Technology, Países Bajos, 2014.
- [6] A. Kojima, K. Teshima and Y. Shirai, *Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic cells*, *J. AM. CHEM. SOC.*, **131**, 6050-6051, 2009.
- [7] J. Burschka, N. Pellet and S.-J. M. Moon, *Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells*, *Nature*, **499**, 316-320, 2013.
- [8] H.-S. Kim, C.-R. Lee and J.-H. Im, *Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%*, *Sci. Rep.*, **2**, 1-7, 2012.
- [9] W. Y. Seok, J. N. Hong and N. J. Joong , *High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange*, *Scien. Mag*, **348**, 1234-1237, 2015.
- [10] J. Xie, Y. Liu, J. Liu, L. Lei, Q. Gao, J. Li and S. Yang, *Study on the correlations between the structure and photoelectric properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite light-harvesting material*, *J. Power Sources*, **285**, 349-353, 2015.

- [11] Y. Chen, A. Yerramilli, Y. Shen, Z. Zhao and T. Alford, *Effect of excessive Pb content in the precursor solutions on the properties of the lead acetate derived CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells*, *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, **174**, 478-484, 2018.
- [12] M. Stumpp, R. Ruess, J. Mubener and D. Schlettwein, *Freezing the polarization of CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x perovskite films*, *Mater Today Chem*, **4**, 97-105, 2017.
- [13] N. Joong Jeon, J. Hong Noh, Y. Chan Kim, W. Seok Yang, S. Ryu and S. I. Seok, *Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells*, *Nature*, **13**, 897-903, 2014.
- [14] M. Tyona, *A theoretical study on spin coating technique*, *Adv. Mater. Res*, **2**, 195-208, 2012.
- [15] G. A. Pérez Alcázar and H. D. Colorado Restrepo, *Difraccion de Rayos X y el Método Rietveld*, Universidad del Valle, Colombia, 2012.
- [16] P. Stutzman and L. Struble, *Instructions in Using GSAS Rietveld Software for Quantitative X-ray Diffraction Analysis of Portland Clinker and Cement*, NIST Technical Note 1884, Illinois, USA, 2015.
- [17] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Notre Dame: Addison-Wesley Publishing Company Inc, USA, 1978.
- [18] J. M. Yacamán and J. Reyes, *Microscopía Electrónica Una visión del microcosmos*, Fondo de Cultura Económica, México, 1995.
- [19] B. Cappella and G. Dietler, *Force-distance curves by atomic force microscopy*, *Surf Sci Rep.*, **34**, 1-104, 1999.
- [20] A. L. Barabáis and H. E. Stanley, *Fractal Concepts In Surface Growth*, Cambridge University Press, United Kingdom, 1995.
- [21] J. G. Ramirez, M. E. Gómez, F. Pérez and P. Prieto, *Estudio Estadístico De Imágenes De AFM Aplicado A Películas Delgadas Magnéticas Basadas En El Sistema La₂/3Ca_{1-x}/3MnO₃*, *Rev. colomb. fis.*, **35**, 20-25, 2003.

- [22] J. G. Ramirez, M. E. Gómez, F. Pérez and P. Prieto, *Statistical study of AFM images on manganite thin films*, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **1**, S13-S16, 2004.
- [23] D. R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, International Thomson, USA, 2010.
- [24] T. G. Mayerhçfer, H. Mutschke and J. Popp, *Employing Theories Far beyond Their Limits—The Case of the (Boguer-) Beer–Lambert Law*, *ChemPhysChem*, **17**, 1-9, 2016.
- [25] M. Calixto Rodriguez , H. Moreno García and M. T. S. Nair, *Antimony Chalcogenide/Lead Selenide Thin Film Solar Cell with 2.5% Conversion Efficiency Prepared by Chemical Deposition*, *ECS J. Solid State Sci. Techno*, **2**, Q69-Q73, 2013.
- [26] J. Tauc, R. Grigorovic and A. Vancu, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*, *Phys. Stat. Sol*, **15**, 627-637, 1966.
- [27] E562 – 08. ASTM , *Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count*, American Society of Testing Materials, West Conshohocken, Download 2011.
- [28] Y. Ando, Y. Ohishi, K. Suzuki, A. Suzuki and T. Oku, *Rietveld Refinement of the Crystal Structure of Perovskite Solar Cells Using $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and Other Compounds*, *AIP*, **1929**, 1-8, 2017.
- [29] Y. Ando, T. Oku and Y. Ohishi, *Rietveld refinement of crystal structure of perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb(Sb)I}_3$ solar cells*, *Jpn. J. Appl. Phys*, **57**, 02CE02-1, 2017.
- [30] T. Oku, *World's largest Science Technology & Medicine Open Access book publisher*, INTECH, United Kingdom, 2017.
- [31] X. Guo, C. McCleese, C. Kolodziej, A. C. S. Samia, Y. Zhao and C. Burda, *Identification and characterization of the intermediate phase in hybrid organic–inorganic MAPbI_3 perovskite*, *RSC Adv*, **45**, 3806-3813 , 2016.
- [32] K. Momma and F. Izumi, *VESTA: a Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis*, VESTA, Nakatsugawa, Japan, 2014.

- [33] M. E. Gómez¹, J. Santamaria and M. C. Cyrille, *Quantitative roughness of sputtered Fe-Cr superlattices*, *Eur. Phys. J. B*, **30**, 17-23, 2002.
- [34] D. . A. Kessler, H. Levine and Y. Tu, *Interface fluctuations in random media*, *Phys. Rev. Phys. A*, **43**, 4551-4554, 1990.
- [35] J. Tauc, *Optical Properties And Electronic Structure Of Amorphous Ge And Si*, *Mat. Res. Bull*, **3**, 37-46, 1969.
- [36] M. A. Pérez Osorio, R. L. Milot, M. R. Filip, J. B. Patel, L. M. Herz, M. B. Johnston and F. Giustino, *Vibrational Properties of the Organic-Inorganic Halide Perovskite CH₃NH₃PbI₃ from Theory And Experiment: Factor Group Analysis, First-Principles Calculations, and Low-Temperature Infrared Spectra*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 25703-25718, 2015.
- [37] T. Glaser, C. Muller , M. Sendner, C. Krekeler, O. E. Semonin and T. D. Hull, *Infrared Spectroscopic Study of Vibrational Modes in Methylammonium Lead Halide Perovskites*, *J. Phys. Chem. C*, **6**, 2913-2918, 2015.
- [38] R. G. Niemann, A. G. Kontos, D. Palles, E. I. Kamitsos, A. Kaltzoglou and F. Brivio, *Halogen Effects on Ordering and Bonding Of CH₃NH₃⁺ in CH₃NH₃PbX₃ (X=Cl, Br, I) Hybrid Perovskites: a Vibrational Spectroscopic Study*, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 2509-2519, 2016.