

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

SECCIÓN DE ELECTRÓNICA DEL ESTADO SÓLIDO

**“Obtención y estudio de capas finas de perovskita de
haluros metal-orgánicos para celdas solares”**

T E S I S

Que presenta:

M. en C. Isaac Montes Valenzuela

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS

EN INGENIERÍA ELÉCTRICA

Director de la Tesis:

Dr. José Arturo Morales Acevedo

Ciudad de México

Diciembre, 2020

Agradecimientos

Agradezco a CONACyT por la beca que hizo posible el desarrollo de éste trabajo y mi formación como doctor en ciencias en ingeniería eléctrica en la sección de electrónica del estado sólido en el CINVESTAV-IPN unidad Zacatenco.

Agradezco profundamente a mi madre; el pilar de mi vida y a mis hermanos, quienes me han apoyado y motivado a seguir adelante en ésta interesante rama de investigación.

También quisiera agradecer especialmente al Dr. José Arturo Morales Acevedo y al Dr. Fco. Pérez Sánchez con quienes pude aprender y discutir ampliamente sobre la elaboración, caracterización de los materiales y la tecnología necesaria para la obtención y el discernimiento de la fenomenología que conlleva el desarrollo de un dispositivo fotovoltaico. A su vez, agradezco a todos los profesores de la Sección de Electrónica de Estado Sólido que con sus enseñanzas permitieron el desarrollo de ésta tesis.

Quisiera agradecer a los auxiliares y técnicos de la SEES que hicieron posible el desarrollo experimental del trabajo, en particular a: Carlos Arellano por su ayuda en la síntesis de los polvos precursores, Rosa María Nava por los consejos y el lavado de sustratos, Álvaro Guzmán Campuzano por los consejos en los depósitos por rocío químico, Miguel Avendaño por las mediciones de espectroscopía Raman, microscopía de fuerza atómica, perfilometría y los interesantes libros que me prestó a lo largo de mi estancia en el CINVESTAV - IPN, a Gaspar Casados por las mediciones de composición elemental (EDS) y de morfología superficial (SEM), Adolfo Tavira Fuentes por las mediciones de difracción de rayos X (XRD) y fotoluminiscencia (PL), Francisco César por las mediciones de rayos X (XRD), Miguel Luna por las mediciones de perfilometría y resistividad por 4 puntas, al Dr. Jaime Vega por las mediciones de la curva característica J-V de algunos dispositivos fotovoltaicos, a la Dra. Magali Estrada del Cueto por el material brindado para la elaboración de las capas poliméricas y al Dr. M. Ortega López quien me permitió desarrollar los depósitos por rocío químico.

A mis compañeros de quienes me retroalimenté y aprendí a ampliar mis horizontes de investigación sobre éste y otros temas. Por último, pero no menos importante, a las secretarías Yesenia Cervantes y Beatriz Urrutia quienes al hacer su labor facilitan toda la burocracia convencional en éste ámbito.

Índice	
Agradecimientos	i
Resumen	iv
Abstract	v
Lista de figuras	vi
Lista de tablas	ix
Siglas y abreviaturas	x
Hipótesis y objetivos	xii
Capítulo I. Introducción	1
1.1. Introducción	1
1.2. Perovskita	6
1.2.1. Estructura cristalina de perovskita	6
1.2.2. Perovskitas como capa absorbente	8
1.2.3. Métodos de obtención de PHMO	9
1.2.4. Estado del arte de perovskitas de haluros metal-orgánicos	12
Referencias	18
Capítulo II. Desarrollo experimental	24
2.1. Reactivos y solventes utilizados	24
2.2. Síntesis de los polvos precursores	24
2.3. Limpieza de sustratos	25
2.4. Elaboración de la capa selectiva de electrones (ETL)	27
2.5. Elaboración de la capa de PHMO	29
2.6. Elaboración de la capa selectiva de huecos (HTL)	31
2.7. Elaboración del contacto óhmico	31
2.8. Métodos para la caracterización de las capas	32
Conclusiones del capítulo	37
Referencias	38
Capítulo III. Resultados y discusión	40
3.1. Caracterización de las películas	40

3.2. Capas selectivas de electrones (ETL)	41
3.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	41
3.2.2. Difracción de Rayos X	43
3.2.4. Espectroscopía Raman	49
3.2.5. Transmitancia por espectrofotometría UV-vis	52
3.3. Capas de perovskita de haluros metal-orgánicos (PHMO)	55
3.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	55
3.3.2. Difracción de Rayos X	58
3.3.3. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	64
3.3.4. Espectroscopía Raman	66
3.3.5. Transmitancia por espectrofotometría UV-vis	68
3.3.6. Fotoluminiscencia (PL)	71
3.4. Capas selectivas de huecos (HTL)	73
3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	73
3.4.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	73
3.4.3. Difracción de Rayos X	75
3.4.4. Espectroscopía Raman	77
3.4.5. Transmitancia por espectrofotometría UV-vis	79
Conclusiones parciales del capítulo	80
Referencias	82
Conclusiones	88
Trabajo a futuro	93
Apéndices	94

Resumen

En éste trabajo se realizaron las capas; absorbente y selectivas del transporte de electrones y huecos para su uso posterior en celdas solares a base de perovskitas de haluros metal-orgánicos (PHMO). Primeramente, se obtienen los polvos precursores para realizar la capa de perovskita a través de reacciones químicas relativamente sencillas. Los precursores utilizados para la obtención de las películas delgadas de perovskita de haluros metal-orgánicos fueron cloruro y yoduro de metilamonio (MACl y MAI) y di-yoduro de plomo (PbI₂). La introducción de cloro por parte del MACl en la solución precursora de perovskita metal-orgánica a base de yodo (CH₃NH₃PbX₃, X = I y/o Cl) mejoró la estabilidad químico-térmica de la capa de horas hasta semanas en condiciones de laboratorio. Una vez obtenidas las capas de PHMO, se procedió a la elaboración de las capas selectivas de electrones (TiO₂) y capas de poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) o poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil (P3HT) como selectivas o transportadoras de huecos. De las capas obtenidas se caracterizan las propiedades estructurales y opto-electrónicas de CH₃NH₃PbI₃-Cl (con diferentes concentraciones de yodo-cloro) tanto como de TiO₂ y PEDOT:PSS y P3HT. Se estudiaron sus propiedades estructurales y opto-electrónicas a través de: difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS), transmitancia por espectrofotometría en el rango UV-vis, fotoluminiscencia (PL) y perfilometría. Se obtuvieron capas delgadas con buena calidad cristalina, morfología superficial y ópticas. Las capas de perovskita mejoraron sus propiedades químico-térmicas conforme se incrementa la concentración de cloro en la solución. Implementando las capas obtenidas en éste trabajo se podría elaborar una celda solar a base de perovskitas de haluros metal-orgánicos.

Abstract

In this work we obtained the absorber, electron and hole transport or selective layers for their application on metal-organic halide perovskite (MOHP)-based solar cells. First, relatively simple chemical reactions were done to synthesize the precursor powders. The used precursors for the thin film obtention were methylammonium chloride, iodide (MACl, MAI) and lead iodide (PbI₂). The chlorine introduction by MACl in the precursor solution improved the hybrid lead metal-organic perovskite (CH₃NH₃PbX₃, X = I &/or Cl) chemical-thermal stability from several hours to weeks under ambient conditions. Subsequently, the electron transport layer; titanium dioxide (TiO₂) was obtained through spray pyrolysis or spin-coating and the hole transport layer; poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) or poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl (P3HT) through spin-coating. Once the PHMO and selective layers were obtained, the CH₃NH₃PbI₃-Cl (varying the chlorine concentration) and the selective layers (TiO₂, PEDOT:PSS and P3HT) were characterized morphologically, structurally and optically. The layer properties were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy, UV-vis transmittance, photoluminescence (PL) and profilometry. Finally, we analyzed, discussed, and conclude the obtained film properties. We obtained good film coverage, proper crystalline quality, and optical properties to implement these layers that may be used in the fabrication of a perovskite-based solar cell.

Lista de figuras

Figura 1.1. Arquitectura del dispositivo (mostrado a la izquierda) y el diagrama de bandas de cada una de las capas ilustrando el transporte de los portadores de carga móvil (derecha).

Figura 1.2. Estructura de la PHMO MAPbI₃, tomada del trabajo de F.G. Santomauro et al. [1].

Figura 1.3. Mapeo de estructuras que forman perovskita conforme al factor octedral en función del factor de tolerancia de Goldschmit, tomado del trabajo realizado por C. Li et al. [2].

Figura 1.4. Gráfico de eficiencias de las celdas solares a base de perovskita; desde sus pininos en las celdas Grätzel hasta el récord actual utilizando capas en estado sólido [3].

Figura 1.5. Método de un solo paso usando proceso de soluciones.

Figura 1.6. Cámara adaptable de vacío para la extracción de residuos orgánicos presentes en las capas de perovskita. Imagen tomada del trabajo de X. Li et al [4].

Figura 1.7. Ilustración de la co-evaporación con doble fuente, las cuales mediante la evaporación del PbI₂ y MAI forman la capa de MAPbI₃.

Figura 1.8. Ilustración del sistema de transporte en fase de vapor en espacio cercano tomada del trabajo de G. Li et al. [5].

Figura 2.1. Ilustración del método de depósito por rocío químico.

Figura 2.2. Evaporador con cañón de electrones.

Figura 3.1. Micrografías SEM de la muestra a) s0-TiO_x-d_E1 (0.03 M) y b) s0-TiO_x-1_E1 (0.275 M) realizadas por la técnica de rotación.

Figura 3.2. Micrografías SEM de las muestras a) TiO_x_s1-2_E4, b) TiO_x_s2_E4, c) TiO_x_s3_E4 y d) TiO_x_s4_E4 elaboradas por rocío químico.

Figura 3.3. Difractogramas de las películas de TiO₂ a) elaboradas por la técnica de rotación y por b), c), d), e) rocío químico.

Figura 3.4. Ajuste lineal de la gráfica ($4 \cdot \sin\theta$ vs $\beta \cdot \cos\theta$) de la muestra a) s0, b) s1, c) s2, d) s3 y e) s4 con líneas de fase Anatasa del TiO₂ obtenida a partir de las ecuaciones de *W-H*.

Figura 3.5. Corrimiento Raman de las capas de TiO₂ en fase Anatasa. Se muestran los modos vibracionales en cada una de las capas s0-s4.

Figura 3.6. Modos vibracionales presentes en las capas de TiO₂ en fase anatasa, imagen tomada del trabajo de O. Frank et al. [6].

Figura 3.7. Análisis del modo vibracional $E_g(2)$ de las capas de TiO_2 en fase anatasa y la relación de oxígeno a titanio reportado J. C. Parker and R. W. Siegel [7].

Figure 3.8. Espectros de transmitancia obtenidos de las capas de TiO_2 .

Figura 3.9. Gráficos de $Tauc$ obtenidos de los espectros de transmitancia de las capas de TiO_2 .

Figura 3.10. Ancho de energía prohibida del TiO_2 en fase Anatasa. Se incluyen la afinidad electrónica (χ) y el nivel introducido por las vacancias de oxígeno (E_{vO}).

Figura 3.11. Transmitancia y gráficos de $Tauc$ de capas de TiO_2 elaboradas con el método estandarizado de rocío químico.

Figure 3.12. Imágenes de SEM de las muestras $MAI_{1-x}+MACl_x:PbI_2$ para una concentración molar “x” en la solución igual a a) 0, b) 0.25, c) 0.5, d) 0.75 y e) 1 M. Las barras de escala de la izquierda representan 50 μm y 1 μm para las imágenes de la derecha.

Figura 3.13. Morfología superficial de las capas prskt0 y prskt4, respectivamente.

Figura 3.14. Conjunto de difractogramas resultado de variar las concentraciones de $MACl$ y MAI en la solución. Las líneas rojas con un asterisco corresponden a las líneas de difracción de perovskita de tricloruro $CH_3NH_3PbCl_3$ (*) y con el símbolo numérico se refiere al PbI_2 residual (#).

Figura 3.15. Traslape de las líneas de difracción por su cercanía en a) $\sim 14^\circ$ y b) 31.5° (2θ).

Figura 3.16. Ajuste lineal de la gráfica $4 \cdot \sin\theta$ vs $\beta \cdot \cos\theta$ de los grupos de muestras a) prkst0, b) prkst1, c) prkst2, d) prkst3 y e) prkst4 con reflexiones de la fase de perovskita tetragonal del $MAPbI_3$ obtenidas a partir de las ecuaciones de $W-H$.

Figura 3.17. Estructuras cristalinas de la fase de perovskita cúbica ($MAPbCl_3$) y tetragonal ($MAPbI_3$).

Figura 3.18. Espectroscopía Raman de las muestras de perovskita (prskt0-prskt4).

Figura 3.19. a) Transmitancia y b) gráficos de $Tauc$ de las capas de prskt0-prskt4.

Figura 3.20. Gráfica de la variación del E_g como función de la introducción de $MACl$ en la solución precursora.

Figura 3.21. Ajustes lineales de las curvas Energía vs $\ln(\alpha)$.

Figura 3.22. Diagrama de bandas de energía del $MAPbI_3$ donde se muestran los niveles producidos por los defectos puntuales, los cuales se indican en cada columna punteada tomados del trabajo de W.J. Yin et al. [8].

Figura 3.23. Espectro de fotoluminiscencia de las capas de MAPbI₃-Cl.

Figura 3.24. Micrografías de SEM con la morfología superficial de las capas a),c) P3HT y PEDOT:PSS b), d) realizadas con aumentos de 10000x y 25000x.

Figura 3.25. Análisis superficial por AFM de las capas de a) PEDOT:PSS y b) P3HT.

Figure 3.26. Difractogramas de las capas de a) PEDOT: PSS y b) P3HT.

Figura 3.27. Se presentan los arreglos laminares y los parámetros estructurales de a) PEDOT:PSS [35], [41], [42] y b) P3HT [43], tomando los parámetros de las referencias.

Figura 3.28. Se muestran los espectros Raman de las capas de a) PEDOT:PSS y b) P3HT, respectivamente y finalmente en c) se presenta la deconvolución de la señal entre 1250 y 1300 cm⁻¹ con dos picos de función *Voigt*.

Figure 3.29. Espectro de transmitancia en la región UV-vis y los gráficos de *Tauc* de a), b) PEDOT:PSS and c),d) P3HT, respectivamente.

Lista de tablas

Tabla 3.1. Constantes de red obtenidas con la ecuación para la estructura tetragonal, los planos utilizados para su obtención, ángulos de difracción y la desviación absoluta promedio de las constantes de red obtenidas y las reportadas en el ICSD de $a=3.785 \text{ \AA}$ y $c=9.513 \text{ \AA}$.

Tabla 3.2. *Coefficientes de Textura* de las capas s0-s4 de TiO₂.

Tabla 3.3. Se enlistan la desviación estándar promedio (σ ; descrita en la ecuación 3.8) del tamaño de cristalito (τ) y las microtensiones (ξ) en la red cristalina obtenidas por los métodos de *D-S*, *W-S* y *W-H*, respectivamente.

Tabla 3.4. Modos vibracionales obtenidos por corrimiento Raman para las muestras de TiO₂.

Tabla 3.5. Dispersión de los anchos de banda prohibida y del espesor obtenido por el método de Manificier.

Tabla 3.6. Parámetros de red de las estructuras cristalinas de perovskita tetragonal y cúbica con respecto a la concentración molar de MAcl (x) en la solución precursora.

Tabla 3.7. Coeficientes de textura para los planos difractados por rayos X de la estructura de perovskita tetragonal con respecto a la concentración molar de MAcl (x) en la solución precursora.

Tabla 3.8. Desviación estándar de los tamaños de cristalito obtenidos por *D-S*, la tensión obtenida por *W-S* y comparados con el resultado de la desviación estándar del tamaño de cristalito y la tensión de la red obtenidos por *W-H*.

Tabla 3.9. Resumen de los porcentajes atómicos de yodo, plomo y cloro en dos regiones (A1 y A2) en las capas de perovskita.

Tabla 3.10. Modos de vibración presentes en las capas de perovskita.

Tabla 3.11. se enlistan la dispersión de los valores de E_g mostrados en la figura 3.20.

Tabla 3.12. Resumen de las energías de cola de banda obtenidas a través de la regla empírica de Urbach.

Tabla 3.13. Se resumen la media cuadrática y el promedio de la rugosidad medida en diferentes áreas de las capas.

Lista de siglas y nomenclatura

IEA – Agencia Internacional de Energía.

CO₂ – Dióxido de carbono.

CdTe – Teluro de Cadmio.

CIGS – Cobre Indio Galio Selenio.

a-Si – Silicio amorfo.

PHMO – Perovskitas de Haluros Metal-Orgánicos.

ETL o ESL – Capa Transportadora o Selectiva de Electrones.

HTL o HSL – Capa Transportadora o Selectiva de Huecos.

SpiroMeOTAD o spiroOMETAD – N², N², N^{2'}, N^{2'}, N⁷, N⁷, N^{7'}, N^{7'}-octakis (4-metoxifenil) -9,9'-espirobi [9H-fluoreno] -2,2', 7,7'-tetramina.

PCBM – [6,6]fenil-C₆₁-ácido butírico metil ester.

PEDOT:PSS – Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato).

P3HT – Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil).

PTAA – Poli[bis(4-fenil)(2,5,6-trimetilfenil)amina].

EDTA – Ácido etilendiaminotetraacético.

PEAI – Yoduro de fenetilamonio.

Ma (CH₃NH₂) – Metilamina.

MA (CH₃NH₃) – Metilamonio.

FTO – Óxido de Estaño impurificado con Flúor.

m-TiO₂ – Dióxido de Titanio mesoporoso.

EPFL – Escuela Politécnica Federal de Lausana.

KRICT – Instituto de Investigación de Tecnología Química de Corea.

MIT – Instituto Tecnológico de Massachusetts.

CSS – Sublimación en Espacio Cercano.

CSVT – Transporte de Vapor en Espacio Cercano.

KI – Yoduro de potasio.

Pb(NO₃)₂ – Nitrato de Plomo (II).

TDIPA (C₁₆H₂₈O₆Ti) – Diisopropóxido de Titanio bis-2,4 Pentanodiano.

PbI₂ – Diyoduro de Plomo.

PbCl₂ – Dicloruro de Plomo.

MAI – Yoduro de Metilamonio.
MACl – Cloruro de Metilamonio.
MetOH (CH₄O) – Metanol.
EtOH (C₂H₆O) – Etanol.
ButOH (C₄H₁₀O) – Butanol.
IPA (C₃H₈O) – Alcohol Isopropílico.
HCl – Ácido Clorhídrico.
CB (C₆H₅Cl) – Clorobenceno.
Tol (C₇H₈) – Tolueno.
DMSO (C₂H₈OS) – Dimetil-sulfóxido.
DMF (C₃H₇NO) – Dimetil-formamida.
EA (C₄H₈O₂) – Acetato de Etilo.
MUPSC – Método de depósito de Un solo Paso por Spin Coating.
MDPSC – Método de depósito de Dos Pasos por Spin Coating.
MDPDC – Método de depósito de Dos Pasos por Dip Coating.
SEM – Microscopía Electrónica de Barrido.
EDS – Espectroscopía de Energía Dispersiva.
AFM – Microscopía de Fuerza Atómica.
DRX – Difracción de Rayos-X.
PL – Fotoluminiscencia (Photoluminiscence).
FWHM – Ancho medio (del inglés; Full Width at Half Maximum).
ICSD – Base de Datos de Estructuras Cristalinas Inorgánicas.
D-S – Debye-Scherrer.
W-H – Williamson-Hall.
W-S – Williamson-Smallman.
Pb_i – Intersticios de Plomo.
MA_I – Antisitios de Metilamonio en sitios de Yodo.
Pb_I – Antisitios de Plomo en sitios de Yodo.
I_{MA} – Antisitios de Yodo en sitios de Metilamonio.
I_{Pb} – Antisitios de Yodo en sitios de Plomo.
V_{Pb} – Vacancias de Plomo.

Hipótesis

La mezcla de haluros de metil-amonio plomo con estructura perovskita en capas delgadas formadas por técnicas de rotación (Spin-on), ayudará a mejorar su estabilidad químico-térmica, en comparación con capas de MAPbI₃. Sin embargo, la mezcla debe ser preponderantemente de triyoduro de metil-amonio plomo (MAPbI₃) para tener un ancho de banda prohibida de energía apropiado para su uso como material absorbente en celdas solares de capa delgada.

Objetivo general

Estudiar y elaborar capas de mezclas de haluros metal-orgánicos con estructura de perovskita con la finalidad de mejorar su estabilidad químico-térmica utilizando técnicas relativamente sencillas y de bajo costo.

Metas específicas

- Elaborar a través del método de depósito por un solo paso las películas delgadas con la mezcla de CH₃NH₃PbI₃ y CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl) a través de la técnica de spin-coating.
- Caracterizar las películas de PHMO para estudiar sus propiedades optoelectrónicas, estructurales y micro-estructurales.
- Elaborar y caracterizar las capas selectivas de electrones (TiO₂).
- Elaborar y caracterizar las capas selectivas de huecos (PEDOT:PSS y/o P3HT)
- Determinar los mejores parámetros de depósito de las capas para su futura aplicación en una celda solar a base de PHMO.

Capítulo I. Introducción.

1.1. Introducción

Desde hace algunas décadas la energía eléctrica se ha convertido en un insumo fundamental en la vida del ser humano. Para ello, se han desarrollado dispositivos o infraestructuras que transforman diferentes tipos de energía; cinética, térmica, lumínica, nuclear y solar. De acuerdo con datos de la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés) [1] en el 2019 se estimó un consumo global de electricidad de 28,000 TWh de los cuales 17,000 TWh (más del 50%) corresponden a energía eléctrica producida a través de la quema de combustibles fósiles; carbón (10,000 TWh), gas natural (6,000 TWh) y petróleo (1,000 TWh). La contaminación causada por los mismos, se ha convertido en un problema mundial debido a las emisiones de gases como CO₂ que promueven el efecto invernadero [2].

El uso de energías renovables para la producción de la energía eléctrica es una de las alternativas para resolver ésta problemática. Actualmente, se trata de aprovechar la energía eólica (2,000 TWh), hidroeléctrica (4,000 TWh) y solar (1,000 TWh) y a su vez, la paulatina disminución del uso de combustibles fósiles para la producción de energía eléctrica. Para esto, en México, se han instalado un gran número de aerogeneradores y grandes plantas hidroeléctricas, sin embargo, la energía solar no ha sido del todo aprovechada. El sol es una fuente de energía cuasi infinita que irradia una energía de $\sim 384 \text{ YW}$ ($\times 10^{24}$ watts). Los estados que conforman a México presentan una alta irradiación solar con un promedio anual de $5 \pm 1 \text{ kWh/m}^2$ por día, convirtiendo a la energía solar en una de las opciones más viables para su aprovechamiento en nuestro país [3].

Una de las maneras de aprovechar la colosal energía producida por el sol es a través de las celdas solares, cuyo funcionamiento está relacionado con la foto-excitación del dispositivo. Hoy en día, la potencia total mundial acumulada que brindan los paneles solares es cercana a 1,000 TWh, lo cual representa aún un bajo porcentaje con respecto al uso de otras energías renovables. El costo de fabricación de las celdas solares ha sido uno de los impedimentos para su comercialización. No obstante, el avance tecnológico en la industria de los semiconductores ha hecho posible la comercialización a gran escala de los paneles solares.

Uno de los materiales más utilizados en la fabricación de paneles solares para la conversión de la radiación solar es el silicio (Si). Décadas atrás, los paneles estaban compuestos por celdas solares a base de uniones p-n de silicio cristalino; las llamadas celdas solares de primera generación. Sin embargo, el Si y su ancho de banda de energía prohibida (E_g) de 1.12 eV no es el ideal para una celda solar de una sola unión, como se observa en el gráfico del límite de Shockley-Queisser que muestra la eficiencia de conversión con respecto del E_g [4]. Aunado a esto; los altos costos tecnológicos y de obtención del Si cristalino promovieron la búsqueda de materiales con una mejor relación costo-beneficio que pudieran ser utilizados como capa absorbente en celdas solares.

La reducción del costo de fabricación de dispositivos semiconductores, en particular de la celda solar viene acompañado de materiales con coeficientes de absorción altos, lo cual permite la reducción del espesor de la capa absorbente. El uso de uniones p-n de materiales de capa delgada surgieron (p.e. CdTe, CIGS y a-silicio (amorfo)) y fueron nombradas celdas solares de segunda generación. Éstas son producidas por métodos de depósito relativamente sencillos y el uso de una cantidad menor de material (espesor de la capa) reduce sus costos de elaboración.

En la actualidad, el estudio de las celdas de tercera generación es ampliamente investigado dada la necesidad de encontrar materiales o compuestos que presenten mejores coeficientes de absorción y transferencia de carga para incrementar la eficiencia de conversión; utilizando los métodos de depósito y el concepto de capas delgadas que se tenían para las celdas solares de segunda generación. Al mantener los métodos de depósito de capas delgadas e incrementando las eficiencias de conversión, se logra disminuir aún más el costo de fabricación. Permitiendo que éste tipo de celdas solares sean perfectamente viables para su adaptación a la industria de los semiconductores.

En una celda solar de unión sencilla sin concentración solar el ancho de banda de energía prohibida (E_g) ideal se encuentra entre 1.3 – 1.4 eV [4], por lo cual, se siguen investigando materiales o compuestos que se aproximen a éste ancho de banda ideal. Algunos de los compuestos más usados en celdas de tercera generación con E_g cercanos son: el telurio de cadmio (1.45 eV), cobre-indio-galio-selenio (1.5 eV), cobre-zinc-estaño-azufre (1.48) y perovskitas de tri-yoduro de plomo metilamonio (MAPbI_3 , $E_g \sim 1.55$ eV).

Se llama perovskita a los compuestos que manifiestan la estructura cristalina del CaTiO_3 : $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{X}^{2-}_3$. En la estructura de perovskita A es un catión grande, B uno pequeño y X es un anión que está unido a ambos. Por ejemplo, en perovskitas de haluros metal-orgánicos (PHMO) el catión A puede ser ocupado por MA (CH_3NH_3), el sitio B por plomo y finalmente el lugar X por I, Cl y/o Br conformando MAPbX_3 . Éste último compuesto, perovskitas de haluros metal-orgánicos (PHMO), causa especial interés ya que, a pesar de que su investigación acaba de cumplir una década, ha brindado eficiencias por encima del 25% al ser usado como capa absorbente [5]. A pesar de la eficiencia de conversión de éste material, la susceptibilidad química y estructural ante la humedad y la temperatura lo alejan de la viabilidad para su aplicación en paneles solares hasta el momento.

Con el motivo de resolver la susceptibilidad químico-térmica presente en perovskitas de haluros metal-orgánicos (PHMO), distintos grupos de investigación se han dedicado al mejoramiento de su estabilidad a través del intercambio o mezcla de elementos en su estructura (ABX_3). Las mezclas convencionales son las del catión orgánico por un catión inorgánico (p.e. cambiar el metilamonio por cesio), el sitio metálico B (plomo) por otro metal “verde” (amigable con el medio ambiente) como el estaño o estroncio y la mezcla de elementos halógenos (Br, Cl), p.e. Br sustituyendo al I [6]–[8]. Las PHMO presentan cambios significativos en el coeficiente de absorción, la tolerancia a defectos y el ancho de banda prohibida que impiden hasta el momento intercambiar completamente uno por otro [7]. El intercambio o la mezcla del yodo con otro haluro de características similares (ya sea bromo y/o cloro) permite la manipulación del E_g en un amplio rango de energía; desde 1.18 eV (CsSnI_3) a 2.2 eV (MAPbBr_3), pudiendo tener E_g 's de hasta 2.8 eV (MAPbCl_3) e inclusive mejora la estabilidad química del material [9]–[11].

No obstante, se debe tomar en cuenta que la introducción de cationes y/o aniones modificará la estructura cristalina y las propiedades del material resultante. Por lo que, tratando de asegurar la obtención de la estructura de perovskita, se utilizan el factor de Goldschmidt y el factor octaedral [12]; éstos relacionan los radios atómicos de cada uno de los elementos que conforman el arreglo ABX_3 y brindan un rango dentro del cual puede formarse la estructura de perovskita. En el tema 1.2.1 Estructura cristalina de perovskita se presenta una explicación más detallada.

Las PHMO se obtienen a través de distintos métodos como: proceso de solución química y depósito por spin-coating de uno o dos pasos, o por otros más elaborados como co-evaporación y sublimación en espacio cercano [13]–[15]. La relativa facilidad y escalabilidad de obtener éstos materiales por la técnica de rotación (spin-coating) ha llevado a explorar a ésta opción como la alternativa más viable y utilizada para su obtención. Sin embargo, la calidad cristalina de los otros métodos de depósito supera a las capas obtenidas por el método de un solo paso por procesamiento de soluciones convencional. No obstante, en el método de uno o dos pasos se pueden añadir anti-solventes o solventes no polares antes del tratamiento térmico y controlar la atmósfera al momento del depósito para mejorar la calidad cristalina de la capa. La mezcla de cationes y aniones se lleva a cabo convencionalmente a través de la disolución de los polvos MAX y PbX₂ (X = I o Cl) en solventes orgánicos polares apróticos (que no dan ni reciben protones) para la formación de la solución precursora y posterior obtención de las capas con estructura ABX₃ de haluros metal-orgánicos.

Las celdas solares convencionales utilizan el campo eléctrico interconstruido que se manifiesta en la unión p-n para separar a los portadores de carga móvil y posteriormente son colectados por los contactos óhmicos [16]. De manera análoga, en las PHMO se utilizan arquitecturas p-i-n o n-i-p; donde las capas p y n son las capas selectivas o transportadoras, promoviendo la disociación eficiente del excitón y la colección de los portadores de carga móvil, mientras que la PHMO fungiría como la capa intrínseca y absorbente de los fotones en el dispositivo [16].

La capa selectiva de electrones más utilizada es el dióxido de titanio (TiO₂), ésto debido al quasi-alineamiento de su banda de conducción (BC) con la BC de la perovskita, la diferencia de energía entre sus bandas de valencia, la transparencia al espectro visible y su conductividad [8], [17], [18]. Entre otros materiales inorgánicos utilizados como ESL (por sus siglas en inglés: Electron Selective Layer) se encuentran el dióxido de estaño (SnO₂), posible sustituto del TiO₂ debido a su mejor acoplamiento de bandas con las PHMOs [19] y el óxido de zinc (ZnO) [20], mientras que uno de los materiales orgánicos que desempeña ésta tarea es el PCBM [21]. En lo que respecta al material selectivo para el transporte de huecos están semiconductores orgánicos como el spiroOMETAD, el PEDOT:PSS, el PTAA y el P3HT [22]. Por otro lado entre los materiales inorgánicos se encuentran el óxido de

níquel (NiO), el tiocianato de cobre (CuSCN), el yoduro de cobre (CuI) y el óxido cuproso (Cu₂O) [23].

La arquitectura del dispositivo influye directamente en el desempeño del mismo debido al efecto de histéresis presente en las celdas solares de perovskitas [24]. El efecto histerético en dispositivos a base de PHMO es causado principalmente por la migración y acumulación de los cationes orgánicos (p.e. MA) y aniones (p.e. yodo) en las interfaces al polarizar el dispositivo directa e inversamente [24], [25]. No obstante, se puede disminuir la migración iónica eliminando la capa mesoporosa de TiO₂ optando por una arquitectura planar con superficies pasivadas [26].

Con la finalidad de mejorar la estabilidad químico-térmica de la PHMO = MAPbI₃-Cl, en éste trabajo se busca explorar diferentes concentraciones y mezclas en la parte halógena (X = I y Cl) de la estructura de perovskita. La obtención de las capas selectivas (ETL = TiO₂ y HTL = P3HT) a través de spin-coating y métodos hidrotérmicos para su posterior implementación en un dispositivo fotovoltaico. En éste estudio, se abordó principalmente la elaboración de las capas que componen a los dispositivos fotovoltaicos planares a base de PHMO. Se realizaron las capas que conformarían la estructura del dispositivo haciendo hincapié en la capa absorbente que contó con la mezcla de perovskitas a base de cloro y yodo. El depósito o crecimiento secuencial de las capas elaboradas en éste estudio darían como resultado una estructura y diagrama de bandas como se muestra en la figura 1.1: FTO/ c-TiO₂/ PHMO/ P3HT/ Au.

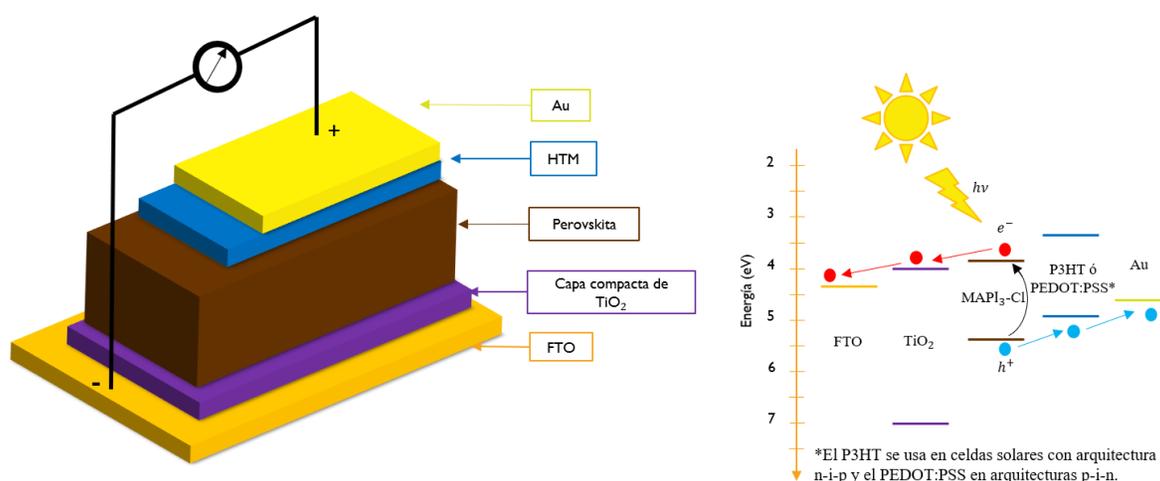


Figura 1.1. Arquitectura del dispositivo (mostrado a la izquierda) y el diagrama de bandas de cada una de las capas ilustrando el transporte de los portadores de carga móvil (derecha).

1.2. Perovskita

1.2.1. Estructura cristalina de Perovskita

Perovskita es el nombre que se le da a cualquier material que tenga la estructura cristalina que presenta el titanato de calcio (CaTiO_3) o $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{X}^{2-}_3$. A es un catión grande, B uno pequeño y X es un anión que está unido a ambos. Éste mineral fue descubierto en las montañas Urales de Rusia por Gustav Rose y nombrado así en honor al mineralogista ruso Lev Perovski [27]. La estructura cristalina de la perovskita fue descrita primeramente por Victor Goldschmidt en su trabajo sobre factores de tolerancia en 1923 [6]. Posteriormente, en 1945, sería publicada la estructura cristalina por Helen Dick Megaw [28] que partió de los datos de difracción de rayos X realizados sobre titanato de bario. La estructura cristalina de perovskita (ABX_3) se muestra a continuación en la figura 1.2.

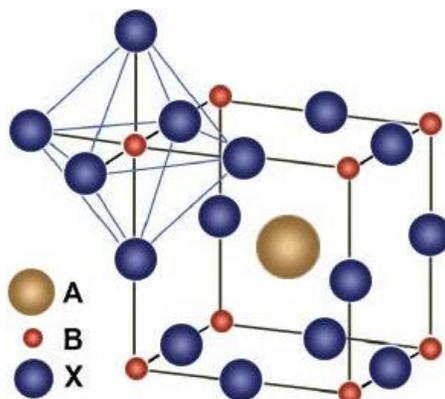


Figura 1.2. Estructura de la PHMO MAPbI_3 , tomada del trabajo de F.G. Santomauro et al. [29].

Los primeros reportes sobre perovskitas de haluros metal-orgánicos fueron llevados a cabo por Weber en 1978. Weber exploró éstos compuestos empleando $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ y Cl en MAPbX_3 , mientras que en su otro estudio incluyó al estaño reemplazando parte del plomo y usó bromo y yodo en diferentes concentraciones [30]. Posteriormente, éstos compuestos comenzarían a llamar más la atención debido a sus inusuales propiedades fisicoquímicas, algunas de éstas fueron: magnetismo, ferroelectricidad, multiferroísmo y absorción de la luz [31]. De manera análoga a las perovskitas convencionales a base de óxidos metálicos, en el caso de las PHMO ($\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{X}^{2-}_3$); A es el catión de metilamonio (CH_3NH_3)⁺, formamidinio [$\text{CH}(\text{NH}_2)_2$]⁺ o Cesio (Cs^+), B es el catión correspondiente al plomo (Pb^+), estaño (Sn^+) y/o estroncio (Sr^+) y finalmente, en el lugar del anión X^- que atañe al elemento halógeno, se usan principalmente yodo, bromo y cloro ($\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$, respectivamente) [23]. En cada uno de los

sitios del arreglo ABX_3 , se puede tener un solo elemento o una mezcla de elementos similares.

Una manera de comprobar que se obtiene un material con la estructura de perovskita, es utilizando el factor de tolerancia de Goldschmit (t_G) en la ecuación 1.1 [12]:

$$t_G = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \dots (1.1),$$

donde t_G es el factor de tolerancia de Goldschmit y R_A y R_X son los radios atómicos de A y X en el arreglo ABX_3 de perovskitas. Ésta relación es una estimación asociada con el acoplamiento del radio atómico del catión A dentro de los espacios en el arreglo BX_3 , lo cual permite dar una idea de la desviación que se tiene de la estructura cúbica. La desviación del factor de tolerancia de Goldschmit permitido para las PHMO se encuentra entre $0.80 < t_G < 1.11$ [6]. Por ejemplo, si el $t_G < 0.8$ se tiene un catión A muy pequeño para el arreglo y presenta cierta dificultad para el correcto acomodo del catión en el arreglo, lo cual promueve estructuras cristalinas de menor simetría a la estructura cúbica como son la tetragonal y ortorrómbica. Al contrario, si ahora se supone una tolerancia $t_G > 1.11$; el catión A es muy grande para acomodarse en el arreglo, lo cual desestabiliza la estructura 3D de perovskita formando arreglos 2D. Sin embargo, ésta condición $0.80 < t_G < 1.11$ no es suficiente para determinar si se tendrá o no la estructura de perovskita. No obstante, el factor octaedral (μ_O) es un parámetro complementario al factor de tolerancia utilizado para estimar la capacidad de formar la estructura de perovskita; el cual está definido por la siguiente relación de radios atómicos: $\mu_O = R_B/R_X$ [12] y se encuentra en el rango de $0.442 < \mu_O < 0.895$.

Gracias a éstas dos sencillas relaciones del tamaño del radio atómico, se puede llegar a estimar que compuestos podrían tomar la estructura de perovskita. En la figura 1.3, se muestra una gráfica tomada del trabajo de Li et al. [6] que presenta al factor octaedral en función del factor de tolerancia donde se resalta con una línea punteada la zona donde convergen los datos de compuestos que podrían llegar a tomar la estructura cristalina ABX_3 .

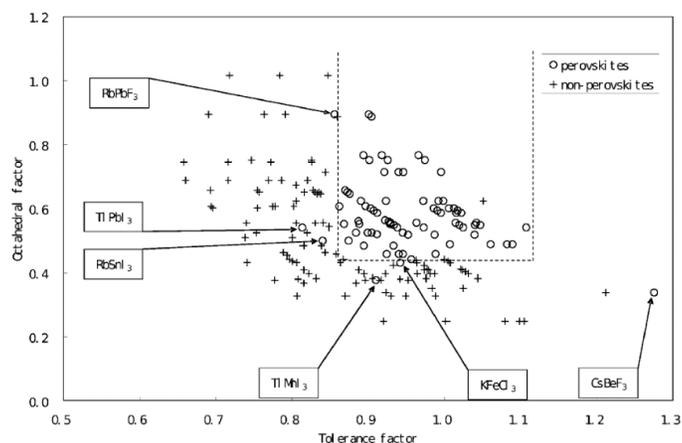


Figura 1.3. Mapeo de estructuras que forman perovskita conforme al factor octaédrico en función del factor de tolerancia de Goldschmit, tomado del trabajo realizado por C. Li et al. [6].

1.2.2. Perovskitas como capa absorbente

Las primeras apariciones de perovskitas híbridas de haluros metal-orgánicos fue como una tinta sensibilizadora en las celdas Grätzel o celdas sensibilizadas por tinta. En el grupo de trabajo de Miyakasa; A. Kojima et al. [32] impregnó al dióxido de titanio mesoporoso ($m\text{-TiO}_2$) con la tinta de perovskita de haluros metal-orgánicos a base de bromo o yodo ($\text{MAPbX}_3 = \text{Br o I}$), lo cual generó nanopartículas del PHMO sobre el $m\text{-TiO}_2$ brindándole un mayor rango de absorción dentro del espectro visible y por tanto la generación de una mayor densidad de pares electrón-hueco. Al utilizar la tinta de perovskita a base de bromo obtuvo 3.1% de eficiencia, mientras que para la tinta a base de yodo obtuvo 3.8% de eficiencia de conversión [32].

Aunado a las limitaciones (evaporación del electrolito, costo del catalizador; mayormente se usa platino y la durabilidad del dispositivo [33]) que traen consigo éste tipo de dispositivos fotoelectroquímicos, en el trabajo desarrollado por H. S. Kim y dirigido por N. G. Park y M. Grätzel [34], se llevó a cabo la implementación de éstas tintas metal-orgánicas en estado sólido como capa absorbente sobre $m\text{-TiO}_2$ y reemplazando al electrolito por spiroMEOTAD que funge como transportador de huecos. Tal idea engendró las primeras celdas en estado sólido a base de perovskita de haluros metal-orgánicos con eficiencia de 9.7% [34]. En el mismo año (2012), M. M. Lee dirigido por Snaith et al. [35] reportaron una eficiencia de 10.9% reemplazando al $m\text{-TiO}_2$ por $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnado por una solución de perovskita con mezcla de haluros de yodo y cloro y como transportador de huecos usaron spiroMEOTAD. En éste trabajo observaron y demostraron que las PHMO pueden transportar

tanto huecos como electrones [35]. La implementación de ésta idea ha llevado al mejoramiento constante, tanto de la capa absorbente como de las interfaces que ésta forma con las capas selectivas, dando como resultado un crecimiento formidable en su ya primera década de estudio.

Cabe recalcar que éste crecimiento es gracias, primordialmente, a los esfuerzos de dos grupos de investigación; uno de ellos ubicado EPFL y el otro en el Instituto Coreano de Investigación de Tecnología Química (KRICT). Éste último instituto en colaboración con el Instituto de Tecnología de Massachussetts (MIT) sostienen el récord actual de eficiencia en celdas solares a base de perovskita con un 25.2% mostrado en el gráfico de eficiencias del Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL) y en la figura 1.4 [5].

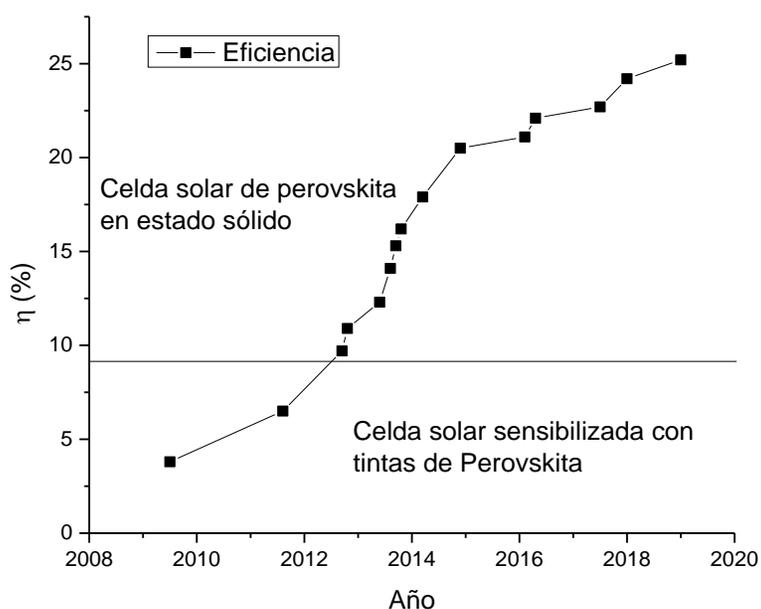


Figura 1.4. Gráfico de eficiencias de las celdas solares a base de perovskita; desde sus pininos en las celdas Grätzel hasta el récord actual utilizando capas en estado sólido [5].

1.2.3. Métodos de obtención de PHMO

Método de rotación (por uno y dos pasos)

El método de rotación por un solo paso es de los más utilizados debido a su relativa sencillez y escalabilidad. Éste consiste en disolver en algún solvente orgánico (DMF, DMSO, IPA) a los polvos precursores de perovskita (p.e. MAI : PbI₂) para su posterior depósito por la técnica de rotación y a través del tratamiento térmico eliminar los solventes y cristalizar a perovskita, como se muestra en la figura 1.5.

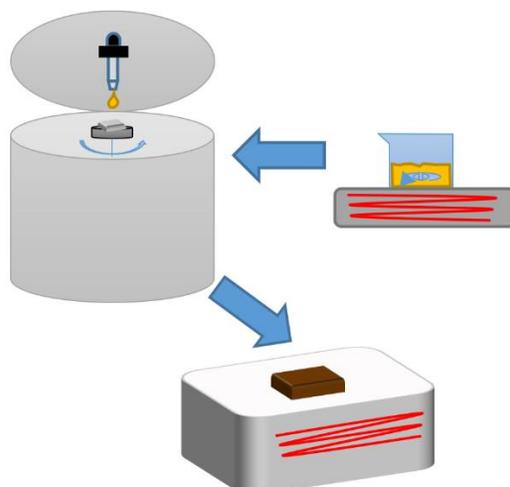


Figura 1.5. Método de un solo paso usando proceso de soluciones.

A ésta técnica se puede añadir un paso extra, posterior al depósito de la solución precursora de perovskita es seguido por la adición de algún anti-solvente (tolueno, clorobenceno, acetato de etilo, entre otros) ya sea pasados 10 s del depósito o al faltar 5 segundos para finalizar la rotación del equipo. El propósito es el de mejorar la cristalinidad removiendo al solvente y promoviendo la cristalización de los precursores antes del tratamiento térmico.

El método de rotación por dos pasos consiste en realizar dos soluciones por separado, en lugar de una sola como en el método de un solo paso, que contengan cada una a uno de los polvos precursores. Primeramente, se deposita por rotación una de las capas (comúnmente PbI_2) que comprende una parte de la estructura final de perovskita. Posteriormente, la capa previamente depositada es dispuesta nuevamente en el equipo de rotación para depositarle o ser sumergida en la segunda solución para la interdifusión de los átomos que conforman las capas y la formación de perovskita al tratar térmicamente. En ambos casos el color de la capa cambia de un amarillo (PbI_2) a un brillante café oscuro (MAPbI_3).

Método de rotación asistido por vapor o vacío

El método de rotación asistido por vapor es similar al método convencional de rotación, no obstante, se requiere de una cámara en vacío (como se muestra en la figura 1.6) que permita el depósito por rotación de la capa mediante uno de los precursores disuelto (comúnmente PbI_2) y tener un flujo de vapor que funge como fuente del material precursor faltante (MAI) a temperaturas adecuadas ($\sim 90 - 110^\circ\text{C}$) para la formación de la estructura ABX_3 . En el caso del método asistido por vacío, se promueve la eliminación del solvente y

anti-solvente excedentes y evita la oxidación de la superficie propiciando tamaños de grano micrométricos.

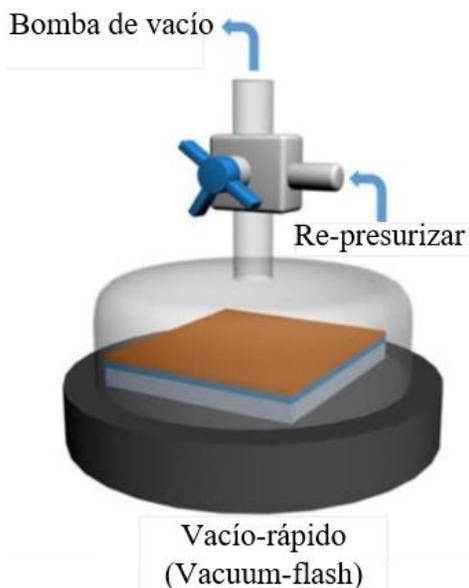


Figura 1.6. Cámara adaptable de vacío para la extracción de residuos orgánicos presentes en las capas de perovskita. Imagen tomada del trabajo de X. Li et al [36].

Co-evaporación (con doble fuente o secuencial)

La co-evaporación con doble fuente, ilustrado en la figura 1.7, permite depositar perovskitas de haluros metal-orgánicos evaporando los precursores de PHMO que contienen las dos fuentes diferentes. En el caso de la co-evaporación secuencial se lleva a cabo la formación por separado cada capa por la evaporación de uno de los precursores y posteriormente el depósito del siguiente precursor para su interdifusión térmica.

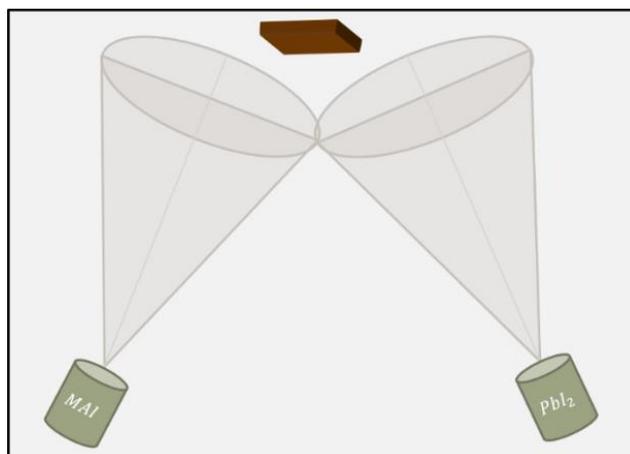


Figura 1.7. Ilustración de la co-evaporación con doble fuente, las cuales mediante la evaporación del PbI_2 y MAI forman la capa de MAPbI_3 .

Sublimación por espacio cercano (CSS o CSVT)

La sublimación o transporte en fase de vapor en espacio cercano es un método poco utilizado, sin embargo, ha dado muy buenos resultados en lo que respecta a la cristalinidad de la capa de perovskita. Éste método consiste, como su nombre lo dice, en la sublimación de los polvos precursores de perovskita en uno o dos pasos, como se ilustra en la figura 1.8 tomada del trabajo de E. Pérez-Gutiérrez et al. [37]. La distancia de separación entre el sustrato y la fuente varía dependiendo del sistema, no obstante, ésta longitud oscila en valores de algunos milímetros.

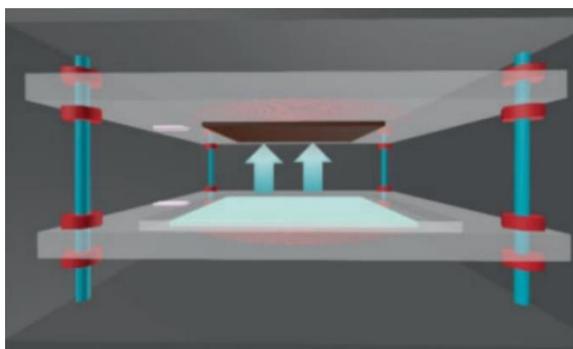


Figura 1.8. Ilustración del sistema de transporte en fase de vapor en espacio cercano tomada del trabajo de G. Li et al. [38].

1.2.4. Estado del arte de perovskitas de haluros metal-orgánicos

En años recientes las celdas solares a base de perovskita de haluros metal-orgánicos han sido fuertemente desarrolladas gracias a su obtención relativamente sencilla [13], ancho de banda de energía prohibida ~ 1.55 eV [39], baja energía de enlace de excitón (~ 30 meV) [40], alta tolerancia a los defectos cristalinos [7], altas longitudes de difusión de los portadores de carga móvil ($0.1 - 1 \mu\text{m}$) [41], alto coeficiente de absorción ($> 5.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ a 600 nm) [8] y a su vez, gracias a la manipulación de sus propiedades físico-químicas a través del intercambio o la mezcla de los diferentes átomos que componen la estructura ABX_3 ($\text{A} = \text{MA}, \text{FA}, \text{Cs}, \text{Rb}$, $\text{B} = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Sr}, \text{Bi}$ y $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) de las PHMO.

Métodos de depósito

El método de solución por un paso es ampliamente utilizado debido a su relativamente facilidad y los resultados obtenidos son más que viables dada su escalabilidad a la industria. Por otro lado, el método de dos pasos produce capas más uniformes. El dispositivo más eficiente reportado hasta el momento tiene una eficiencia de 23.3% del trabajo de Q. Jiang et al. [42], donde se usa el método de dos pasos, depositando primeramente una capa de PbI_2 y

posteriormente una solución que contiene una mezcla de sales (MAI+FAI) para la formación de perovskita y la introducción de una capa polimérica para la pasivación de los defectos interfaciales entre la perovskita y el SpiroMeotad.

Existen alternativas al método de procesamiento por soluciones como la co-evap, el css y csvt. La eliminación de los solventes en el proceso mejora la cristalinidad y disminuye la susceptibilidad fisicoquímica del material. La co- evaporación es la técnica que más se ha acercado a las eficiencias obtenidas por técnicas de procesamiento de solventes y/o anti-solventes reportando hasta 20% de eficiencia de conversión en áreas de 0.16 cm^2 , mini-módulos con áreas de 21 cm^2 y eficiencias de 18.3% y la posibilidad de modificar la coloración de la celda, como se reporta en el trabajo de Jia Li et al. [43]. El trabajo de G. Li et al., reporta hasta 16.2% [38] de eficiencia utilizando el método de transporte en fase de vapor en espacio cercano. Y recientemente, E. Pérez-Gutiérrez et al. publicaron un trabajo donde se usó el método de CSS para la obtención de dispositivos a base de perovskita con áreas de 5 cm^2 y empleando solo contactos selectivos poliméricos obtuvieron hasta 8.7% de eficiencia de conversión [37].

Mezcla de elementos en la estructura ABX_3

Al mezclar o intercambiar los elementos de cada una de las partes que conforman el arreglo ABX_3 , en PHMO, se puede manipular el ancho de banda de energía prohibida en un rango de 1.18 eV (= CsSnI_3) hasta 2.8 eV (= MAPbCl_3). La inclusión de cloro en la solución precursora (a través del MACl o PbCl_2) permite una mayor cristalinidad y crecimiento de los granos implicando la disminución de fronteras de grano que, como reporta F. Wang et al., es donde se tiene una mayor densidad de defectos cristalinos [44]. El cloro también funge como capa protectora del ambiente, ya que tiende a segregarse en la superficie manifestando la formación de MACl amorfo [45], mientras cristaliza el MAPbI_3 . Sin embargo, el exceso en la concentración de cloro puede llevar a la disminución de la eficiencia, mientras que la ligera presencia del mismo promueve el aumento de la eficiencia de la celda solar como reporta Q. Chen et al. [46]. Por lo tanto, la solución precursora debe realizarse partiendo de la premisa que el material base para la PHMO debe ser el yodo (ABI_3).

Actualmente, el bromo es el elemento halógeno más utilizado para mezclarse con el yodo y desarrollar la que funge como capa absorbente. Ésto es debido principalmente a que el bromo se puede introducir en sitios de yodo en concentraciones mayores que el cloro (dado

su radio atómico), lo cual le brinda mayor estabilidad a su estructura y permite la manipulación del ancho de banda prohibido de energía. Empero, el hecho de tener una mayor inclusión de Br en ésta estructura implica el aumento del E_g . Para llegar al E_g ideal del material para una celda solar se usan mezclas del elemento halógeno y de otros cationes orgánicos o inorgánicos [47]. El plomo pareciera que es el “corazón” o parte fundamental de la estructura de perovskita, sin embargo, al mezclar con más de la mitad de Sn se han obtenido eficiencias de hasta 21% y reemplazando completamente al Pb por Sn se ha obtenido hasta 10% [47]. Por otro lado al sustituir el Pb por estroncio se han obtenido eficiencias por encima de 15% [8]. La introducción de rubidio mezclado con Cs, FA y/o MA ha llevado al mejoramiento de la estabilidad de la capa y a eficiencias de conversión de hasta 21% [48]. En el caso del intercambio del cesio para ocupar completamente el lugar del catión A y a su vez la mezcla yodo-bromo en el sitio del halógeno (X) ha brindado mayor estabilidad estructural, pero hasta el momento no se ha pasado del 14% de eficiencia y esto utilizando solamente plomo (en sitios B del arreglo ABX_3) [7]. La estequiometría de la capa absorbente reportada en la literatura con mayor eficiencia hasta el momento es una bicapa de $FAPbI_3$ y $MAPbBr_3$; $(FAPbI_3)_{1-x}(MAPbBr_3)_x$. La presencia de FA disminuye el E_g mientras que Br lo aumenta. La presencia de ambos promueve un ancho de banda cercano al ideal para éste material conservando las propiedades opto-electrónicas y de transporte, mientras que el Br mejora la estabilidad fisicoquímica de las capas policristalinas [42].

Mejores parámetros de PHMO en una celda solar

El trabajo de Thomaz Kirchartz reportó parámetros calculados de una celda solar a base de PHMO con ancho de banda prohibido (E_g) de 1.6 eV. En éste estudio se reportó que el V_{oc} máximo posible con ese E_g es de 1.32 V [49]. Sin embargo, la eficiencia que obtienen es menor a la obtenida con perovskitas de E_g 's ligeramente menores (1.56 eV) con V_{oc} de ~1.13 V, pero las cuales cuentan con una mayor densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) de 24.9 mA/cm², mientras que las celdas solares con mayor V_{oc} (1.26 V) cuentan con una J_{sc} de 20.5 mA/cm² [49]. El hecho de obtener un V_{oc} muy alto no necesariamente significa que se tendrá una eficiencia alta, esto dependerá de la densidad de corriente que provee la celda solar y que el factor de llenado sea óptimo; donde el valor de éste último para celdas a base de PHMO oscila ligeramente en $78 \pm 4\%$. El valor máximo aproximado de densidad de

corriente de corto circuito para una celda solar a base de PHMO con un E_g de 1.6 eV es de ~ 25 mA/cm² pero éste valor incrementaría a ~ 27 mA/cm² cuando el E_g es de 1.55 eV [49].

La celda solar de perovskita reportada hasta el momento como la mejor tiene los siguientes parámetros: una eficiencia de 23.3%, $J_{sc} \sim 24.9$ mA/cm², $V_{oc} \sim 1.18$ V y FF $\sim 81.4\%$ [42]. Es importante encontrar la mejor relación de densidad de corriente de corto circuito, voltaje de circuito abierto y factor de llenado. La continuidad de la cristalinidad en la estructura del dispositivo y para ello la pasivación de trampas en las interfaces de la capa de perovskita disminuiría la recombinación no radiativa mejorando significativamente la corriente de corto circuito y el voltaje de circuito abierto. Lo cual concuerda con los resultados sobre la pasivación de las interfaces en el trabajo de Q. Jiang et al. [42].

Fenómenos erráticos y degradación en las celdas a base de PHMO

Otro fenómeno relevante en éstos dispositivos es el comportamiento histerético de la curva I-V que se presenta al ser polarizada a diferentes velocidades o tiempos de adquisición de datos. No obstante, al utilizar la arquitectura invertida [26], [50], eliminando la capa mesoporosa de TiO₂ del dispositivo fotovoltaico (FV), se erradica por completo o casi por completo la histéresis de la curva I – V asociada a la migración iónica y la baja velocidad de difusión de los cationes y del elemento halógeno en el cristal. Sin embargo, la arquitectura convencional es la que ha llevado a obtener las más altas eficiencias de conversión de la radiación a corriente eléctrica.

Dada la temperatura de operación de un panel solar sometido a la radiación de un sol terrestre (100 mW/cm², AM1.5), es de suma importancia hacer hincapié en los avances que se han realizado con respecto a la degradación de los dispositivos a base de PHMO. Con base en lo reportado por Tanzila et al. al someter a las celdas solares a una iluminación de un sol en condiciones de humedad relativa (HR) de 50% y temperatura de 85°C, se presentan varias complicaciones; p.e. la separación de la capa de perovskita de la de TiO₂, manifestación de pinholes o ausencia de material en la capa selectiva de huecos (spiro-OMETAD), difusión metálica del contacto óhmico dada la degradación del HTL, la degradación del contacto óhmico en un tiempo de hasta 500 horas [51].

La modificación de los contactos selectivos de la celda solar a través de la manipulación o acoplamiento de la afinidad electrónica es uno de los caminos a seguir para mejorar la estabilidad y eficiencia de la celda solar. Es el caso de la estructura propuesta por D. Yang et

al.: ITO/EDTA/SnO₂/E-SnO₂/CsFAPbI₃/spiroMeotad/Au (EDTA de sus siglas en inglés: Ethylene diamine tetraacetic acid), la cual presenta una duración de hasta 2880 horas manteniendo el 96% de la eficiencia a una temperatura de 85°C y una humedad relativa de 30%. Sin embargo, al ser sometida a una iluminación AM1.5 constante y el forzoso intercambio de spiroMeotad por PTAA (poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)amina]) resulta en una prueba de 120 horas de duración donde la celda mantiene el 86% de la eficiencia [52].

Otra manera de pasivar las interfaces es a través de la introducción de capas que mejoren la transferencia de carga en la interfaz contacto selectivo/perovskita. No obstante, la pasivación de la superficie de la capa de perovskita ha sido desarrollada en el trabajo de Q. Jian et al. [42], donde se le deposita una capa delgada de PEAI utilizando una pequeña concentración (20mM) de ésta sal orgánica de haluros (cuyo nombre proviene de sus siglas en inglés: phenethylammonium iodide) disuelta en IPA (isopropanol), pasivando así la interface con el HTL. Éste dispositivo fue sometido a una prueba de estabilidad con iluminación estándar AM1.5 a 80°C por 500 horas conservando el 80% de su eficiencia.

Celdas Tándem con dispositivos a base de PHMO

Se han realizado esfuerzos para acoplar a las celdas de perovskitas en arreglos multi-unión o tándem con el silicio y compuestos de Eg similares como el CIGS. No obstante, se deben tomar en cuenta las temperaturas necesarias para obtener el dispositivo a base de perovskita, donde la tecnología de ambas se acople perfectamente para tener un arreglo con la celda solar superior “top” de perovskita y el diodo de silicio como la celda posterior “bottom”.

Los cálculos realizados por M. I. Hossain et al. arrojan que éste arreglo multi-unión tendría eficiencias de hasta 32%, bajo la condición de acoplamiento de la corriente (a 20.7 mA/cm²) [53]. Para el cálculo mencionado se utiliza Silicio cristalino (Eg~1.12 eV) y MAPbI₃ (Eg~1.55 eV), aunque se tendrían mejores resultados en la eficiencia utilizando una capa absorbente de perovskita con un ancho de banda prohibida de energía mayor (~1.7 eV), para obtener, según lo reportado en cálculos de celdas tándem de dos uniones [53], una celda multi-unión con los anchos de banda de energía prohibida óptimos para alcanzar eficiencias de conversión de hasta 35% (suponiendo la potencia de entrada de un sol y un espectro AM1.5). La celda tándem de Florent Sahli et al. [54] de silicio/perovskita atrae la atención

ya que obtuvo hasta 25.2% de eficiencia de conversión y seguirá creciendo hasta acercarse a su límite teórico de 35%.

Gracias a la manipulación del E_g de los PHMO, éste se adapta perfectamente a celdas tándem de dos uniones con distintos materiales inorgánicos de ancho de banda de energía de alrededor de 1 eV como lo son el Si y el CIGS (cobre-indio-galio-selenio). La multi-uni3n de perovskita / CIGS (cobre-indio-galio-selenio) ha producido dispositivos cuyas eficiencias sobrepasan el 20% [55], [56].

Tambi3n se han realizado celdas con m3ltiples uniones de dispositivos a base de perovskita. Usando una mezcla de cationes y metales se manipula el E_g de 3ste semiconductor metal-org3nico para tener un E_g bajo y otro alto y as3 obtener dispositivos monol3ticos de dos uniones con eficiencias de hasta 24.8%, como se presenta en el trabajo de R. Lin et al. en celdas donde la composici3n de la capa fue; $CS_{0.2}FA_{0.8}PbI_{1.8}Br_{1.2}$ para obtener un ancho de banda alto de $E_g \sim 1.77$ eV y en el caso de la capa con E_g bajo de ~ 1.2 eV la concentraci3n de la capa fue; $MA_{0.3}FA_{0.7}Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$ [57].

No obstante, se tiene que reducir la susceptibilidad ante la humedad y temperatura que presentan los PHMO para su aplicaci3n a paneles solares. 3ste tema sigue abierto para su investigaci3n; como el mejoramiento de las interfaces entre la capa de perovskita y el contacto selectivo, la mezcla o intercambio de cada una de las partes del arreglo ABX_3 que est3n dentro del factor de tolerancia de Goldschmit y octaedral, el uso de la arquitectura planar o mesoporosa convencional y la viabilidad del encapsulamiento del dispositivo para disminuir o evitar la degradaci3n qu3mico-t3rmica.

Referencias

- [1] International Energy Agency, “Electricity generation by fuel and scenario 2018-2040,” Paris, 2018.
- [2] G. S. Alemán-Nava *et al.*, “Renewable energy research progress in Mexico: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, pp. 140–153, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.01.004.
- [3] R. Almanza, Estrada-Cajigal V., and A. Barrientos, “Actualización de los mapas de irradiación global en la República Mexicana,” *Ser. del Inst. Ing.*, vol. 543, 1992.
- [4] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961, doi: 10.1063/1.1736034.
- [5] NREL, “Research Cell Efficiency Records,” 2020. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200203.pdf>.
- [6] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, and Z. Guo, “Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 64, no. 6, pp. 702–707, 2008, doi: 10.1107/S0108768108032734.
- [7] D. Yang, M. Cao, Q. Zhong, P. Li, X. Zhang, and Q. Zhang, “All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals: Synthesis, surface engineering and applications,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 4, pp. 757–789, 2019, doi: 10.1039/c8tc04381g.
- [8] X. Shai *et al.*, “Efficient planar perovskite solar cells using halide Sr-substituted Pb perovskite,” *Nano Energy*, vol. 36, no. February, pp. 213–222, 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.04.047.
- [9] S. Colella *et al.*, “MAPbI_{3-x}Cl_x mixed halide perovskite for hybrid solar cells: The role of chloride as dopant on the transport and structural properties,” *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 22, pp. 4613–4618, 2013, doi: 10.1021/cm402919x.
- [10] F. Brivio, C. Caetano, and A. Walsh, “Thermodynamic Origin of Photoinstability in the CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Br_x)₃ Hybrid Halide Perovskite Alloy,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 6, pp. 1083–1087, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b00226.
- [11] E. Zheng, B. Yuh, G. A. Tosado, and Q. Yu, “Solution-processed visible-blind UV-A photodetectors based on CH₃NH₃PbCl₃ perovskite thin films,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 15, pp. 3796–3806, 2017, doi: 10.1039/c7tc00639j.
- [12] W. Travis, E. N. K. Glover, H. Bronstein, D. O. Scanlon, and R. G. Palgrave, “On the

- application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: A revised system,” *Chem. Sci.*, vol. 7, no. 7, pp. 4548–4556, 2016, doi: 10.1039/c5sc04845a.
- [13] M. R. Ahmadian-Yazdi, F. Zabihi, M. Habibi, and M. Eslamian, “Effects of Process Parameters on the Characteristics of Mixed-Halide Perovskite Solar Cells Fabricated by One-Step and Two-Step Sequential Coating,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1601-8.
- [14] Y. Chen, M. He, J. Peng, Y. Sun, and Z. Liang, “Structure and growth control of organic–inorganic halide perovskites for optoelectronics: From polycrystalline films to single crystals,” *Adv. Sci.*, vol. 3, no. 4, 2016, doi: 10.1002/advs.201500392.
- [15] Q. Guo *et al.*, “The growth of a CH₃NH₃PbI₃ thin film using simplified close space sublimation for efficient and large dimensional perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 4, pp. 1486–1494, 2016, doi: 10.1039/c5ee03620h.
- [16] T. Ibn-Mohammed *et al.*, “Perovskite solar cells: An integrated hybrid lifecycle assessment and review in comparison with other photovoltaic technologies,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 80, no. November 2015, pp. 1321–1344, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.095.
- [17] B. Suarez, V. Gonzalez-Pedro, T. S. Ripolles, R. S. Sanchez, L. Otero, and I. Mora-Sero, “Recombination study of combined halides (Cl, Br, I) perovskite solar cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 10, pp. 1628–1635, 2014, doi: 10.1021/jz5006797.
- [18] E. Climent-Pascual *et al.*, “Influence of the substrate on the bulk properties of hybrid lead halide perovskite films,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 46, pp. 18153–18163, 2016, doi: 10.1039/c6ta08695k.
- [19] J. P. Correa Baena *et al.*, “Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 10, pp. 2928–2934, 2015, doi: 10.1039/c5ee02608c.
- [20] D. Liu and T. L. Kelly, “Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques,” *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 2, pp. 133–138, 2014, doi: 10.1038/nphoton.2013.342.
- [21] S. H. Chang, C. H. Chiang, F. S. Kao, C. L. Tien, and C. G. Wu, “Unraveling the Enhanced Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films for ITO-Free Organic

- Photovoltaics,” *IEEE Photonics J.*, vol. 6, no. 4, 2014, doi: 10.1109/JPHOT.2014.2331254.
- [22] Y. Shao *et al.*, “Insight into the Interfacial Elastic Contact in Stacking Perovskite Solar Cells,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 7, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1002/admi.201900157.
- [23] S. Pitchaiya *et al.*, “A review on the classification of organic/inorganic/carbonaceous hole transporting materials for perovskite solar cell application,” *Arab. J. Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 2526–2557, 2018, doi: 10.1016/j.arabjc.2018.06.006.
- [24] N. K. Elumalai and A. Uddin, “Hysteresis in organic-inorganic hybrid perovskite solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 157, pp. 476–509, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.06.025.
- [25] T. Pang *et al.*, “Giant zero-drift electronic behaviors in methylammonium lead halide perovskite diodes by doping iodine ions,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 9, 2018, doi: 10.3390/ma11091606.
- [26] C. G. Wu, C. H. Chiang, Z. L. Tseng, M. K. Nazeeruddin, A. Hagfeldt, and M. Grätzel, “High efficiency stable inverted perovskite solar cells without current hysteresis,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 9, pp. 2725–2733, 2015, doi: 10.1039/c5ee00645g.
- [27] E. Lioz, *Hole Conductor Free Perovskite-based Solar Cells*. Jerusalem: Springer Nature, 2016.
- [28] B. Kahr, “Broader Impacts of Women in Crystallography,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 15, no. 10, pp. 4715–47130, 2015, doi: 10.1021/acs.cgd.5b00457.
- [29] F. G. Santomauro *et al.*, “Localized holes and delocalized electrons in photoexcited inorganic perovskites: Watching each atomic actor by picosecond X-ray absorption spectroscopy,” *Struct. Dyn.*, vol. 4, no. 4, 2017, doi: 10.1063/1.4971999.
- [30] J. M. Frost and A. Walsh, *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures*. Springer Nature, 2016.
- [31] A. García-Fernández *et al.*, “Hybrid lead halide [(CH₃)₂NH₂]₂PbX₃ (X = Cl- and Br-) hexagonal perovskites with multiple functional properties,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 32, pp. 10008–10018, 2019, doi: 10.1039/c9tc03543e.
- [32] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, “Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17,

- pp. 6050–6051, 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [33] S. Mozaffari, M. R. Nateghi, and M. B. Zarandi, “An overview of the Challenges in the commercialization of dye sensitized solar cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 71, no. November 2015, pp. 675–686, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.12.096.
- [34] H. S. Kim *et al.*, “Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%,” *Sci. Rep.*, vol. 2, pp. 1–7, 2012, doi: 10.1038/srep00591.
- [35] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, “Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured OrganoMetal Halide Perovskites,” *Science (80-.)*, vol. 338, no. November, pp. 643–648, 2012.
- [36] X. Li *et al.*, “A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells,” *Science (80-.)*, vol. 353, no. 6294, pp. 58–62, 2016, doi: 10.1126/science.aaf8060.
- [37] E. Pérez-Gutiérrez, M. J. Percino, D. M. Montoya, D. Solis-ibarra, M. Cerón, and O. Barbosa-García, “Control of the Morphology and Crystallinity of a PbI₂ Layer for Large-Area Perovskite Films Prepared by Close Space Sublimation,” *Appl. Energy Mater.*, vol. 1, pp. 3843–3849, 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b00610.
- [38] G. Li, J. Y. L. Ho, M. Wong, and H. S. Kwok, “Low cost, high throughput and centimeter-scale fabrication of efficient hybrid perovskite solar cells by closed space vapor transport,” *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 10, no. 2, pp. 153–157, 2016, doi: 10.1002/pssr.201510386.
- [39] M. Saliba *et al.*, “A molecularly engineered hole-transporting material for efficient perovskite solar cells,” *Nat. Energy*, vol. 1, no. 2, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1038/nenergy.2015.17.
- [40] M. Ye *et al.*, “Recent advances in interfacial engineering of perovskite solar cells,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 37, 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa7cb0.
- [41] S. D. Stranks *et al.*, “Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding,” vol. 342, no. October, pp. 341–345, 2013.
- [42] Q. Jiang *et al.*, “Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells,” *Nat. Photonics*, vol. 13, no. 7, pp. 460–466, 2019, doi: 10.1038/s41566-019-0398-2.
- [43] J. Li *et al.*, “Highly Efficient Thermally Co-evaporated Perovskite Solar Cells and

- Mini-modules Highly Efficient Thermally Co-evaporated Perovskite Solar Cells and Mini-modules,” *Joule*, pp. 1–19, 2020, doi: 10.1016/j.joule.2020.03.005.
- [44] F. Wang, S. Bai, W. Tress, A. Hagfeldt, and F. Gao, “Defects engineering for high-performance perovskite solar cells,” *npj Flex. Electron.*, vol. 2, no. 1, 2018, doi: 10.1038/s41528-018-0035-z.
- [45] K. H. Stone *et al.*, “Transformation from crystalline precursor to perovskite in PbCl₂-derived MAPbI₃,” *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 93458, p. 7, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-05937-4.
- [46] Q. Chen *et al.*, “The optoelectronic role of chlorine in CH₃NH₃PbI₃ (Cl)-based perovskite solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–9, 2015, doi: 10.1038/ncomms8269.
- [47] S. Gu, R. Lin, Q. Han, Y. Gao, H. Tan, and J. Zhu, “Tin and Mixed Lead – Tin Halide Perovskite Solar Cells : Progress and their Application in Tandem Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 1907392, pp. 1–16, 2020, doi: 10.1002/adma.201907392.
- [48] M. Saliba *et al.*, “Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance,” *Sol. cells*, vol. 354, no. 6309, pp. 206–209, 2016, doi: 10.1126/science.aah5557.
- [49] T. Kirchartz, “High open-circuit voltages in lead-halide perovskite solar cells: Experiment, theory and open questions,” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 377, no. 2152, 2019, doi: 10.1098/rsta.2018.0286.
- [50] M. Saliba *et al.*, “How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures,” *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 13, pp. 4193–4201, 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b00136.
- [51] T. T. Ava, A. Al Mamun, S. Marsillac, and G. Namkoong, “A Review: Thermal Stability of Methylammonium Lead Halide Based Perovskite Solar Cells,” *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 1, p. 188, Jan. 2019, doi: 10.3390/app9010188.
- [52] D. Yang *et al.*, “High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed SnO₂,” *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-05760-x.
- [53] M. I. Hossain, W. Qarony, S. Ma, L. Zeng, D. Knipp, and Y. H. Tsang, “Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells: From Detailed Balance Limit Calculations to

Photon Management,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 11, no. 1, 2019, doi: 10.1007/s40820-019-0287-8.

- [54] F. Sahli *et al.*, “Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency,” *Nat. Mater.*, vol. 17, no. September, 2018, doi: 10.1038/s41563-018-0115-4.
- [55] M. Langenhorst *et al.*, “Energy yield of all thin-film perovskite / CIGS tandem solar modules,” no. August, pp. 290–298, 2018, doi: 10.1002/pip.3091.
- [56] H. Shen *et al.*, “Mechanically-stacked Perovskite/CIGS Tandem Solar Cells with Efficiency of 23.5% and reduced Oxygen Sensitivity,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, pp. 394–406, 2018, doi: 10.1039/C7EE02627G.
- [57] R. Lin *et al.*, “Monolithic all-perovskite tandem solar cells with 24.8% efficiency exploiting comproportionation to suppress Sn(II) oxidation precursor ink,” *Nat. Energy*, vol. 4, no. October, pp. 864–873, 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0466-3.

Capítulo II. Desarrollo experimental.

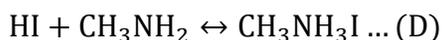
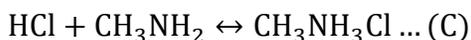
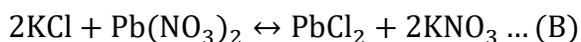
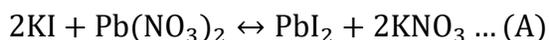
Una vez explicada la importancia de las PHMO, la mezcla de cationes, metales y aniones en el arreglo de perovskita (ABX_3), se corroboraron los valores del factor de tolerancia de Goldschmit y el factor octaedral del $MAPbI_3$ -Cl los cuales convergen a la formación de perovskita y que las capas selectivas tengan el tengan una afinidad electrónica apropiada para su uso en dispositivos a base de PHMO. En éste capítulo, se abordan los métodos para la síntesis de los polvos precursores, la limpieza de los sustratos y la elaboración de las capas (absorbente, contactos y selectivas de electrones y huecos) que formarían una celda solar. Por otro lado, se explica a grandes rasgos la metodología utilizada para el análisis de los resultados de la caracterización de las capas.

2.1. Reactivos y solventes utilizados

Los siguientes reactivos y solventes se obtuvieron de J.T. Baker: las sales de yoduro de potasio (KI) de 99.8% en peso (wt%) y nitrato de plomo $Pb(NO_3)_2$ de 99.89% (marca Mallinckrodt), metanol de 99.8% (metOH = CH_4O), etanol de 99.66% (etOH = C_2H_6O), butanol (butOH = $C_4H_{10}O$), alcohol isopropílico de 99.9% (IPA = C_3H_8O), ácido clorhídrico (HCl) al 36.6 wt% disuelto en agua, clorobenceno de $\geq 99.5\%$ (CB = C_6H_5Cl) y tolueno de 99.98% (Tol = C_7H_8). De Sigma-Aldrich se utilizaron los siguientes reactivos: metil-amina 40 wt% en agua (Ma = CH_3NH_2), dimetil-sulfóxido de $\geq 99.9\%$ (DMSO = C_2H_8OS), dimetil-formamida anhidro de 99.8% (DMF = C_3H_7NO), acetato de etilo (EA = $C_4H_8O_2$).

2.2. Síntesis de los polvos precursores

Los polvos precursores sintetizados fueron PbI_2 , $PbCl_2$, $MACl$ y MAI . Éstos polvos precursores se obtienen dada la reacción química de los compuestos orgánicos y ácidos disueltos en los solventes empleados. A continuación, se presentan los balances de las ecuaciones para la reacción de cada uno de los polvos utilizados en éste trabajo. Se muestran primero los balances para las reacciones de los precursores de plomo (A), (B) y posteriormente los de metilamonio (C) y (D).



En los balances de las ecuaciones (A) y (B) se tienen reacciones relativamente sencillas. La reacción (A) es conocida como “Lluvia de oro”; ya que al calentar la dispersión de PbI_2 hasta su disolución (en agua y nitrato de potasio) y posteriormente su enfriamiento, produce la formación de cristalitos de PbI_2 , los cuales reflejan la luz de tal manera que aparenta el brillo del oro. Éstas dos se llevan a cabo disolviendo las sales de yoduro de potasio y nitrato de plomo (II) usando concentraciones molares de 2:1, respectivamente. Una vez disueltas las sales en agua por separado, se vierte el nitrato de plomo (II) disuelto en el frasco que contiene al yoduro de potasio e inmediatamente, se comienza a precipitar un amarillento PbI_2 mientras que el nitrato de potasio está disuelto en el agua. De manera similar se llevó a cabo la reacción del cloruro de plomo (II).

Las reacciones de los precursores del yoduro y cloruro de metilamonio (MAI, MACl , respect.) se realizaron en un ambiente controlado de N_2 . Dado que la reacción es exotérmica, se debe mantener el matraz en continuo enfriamiento. Para la obtención del cloruro de metilamonio (MACl), se disolvió metilamina (Ma) en etanol (EtOH) en una relación de 1:5. En un matraz de 250 ml se añadieron 100 ml de etanol y 20 ml de metilamina y posteriormente se colocó a éste matraz en un baño maría de hielo y agitación magnética. Una vez disuelta la Ma, se gotean 12.8 ml de HCl durante aproximadamente 30 minutos. Manteniendo la temperatura por debajo de 10°C , con el propósito de preservar la calidad estructural del polvo. Se realizaron dos rutas distintas, con el fin de obtener los parámetros idóneos durante el método de síntesis. En el primero, la solución se mantuvo bajo agitación magnética por dos horas para asegurar una reacción completa. En el segundo, la solución se vierte en un matraz de bola en un rotovapor al vacío dispuesto a 50 rpm y 35°C durante dos horas. Una vez evaporado la mayor parte del solvente, en ambos casos, se filtró el polvo impregnado de etanol usando filtros redondos Ederol (J. C. Binzer) de 12.5 cm de diámetro con tamaño de poro de $0.45\ \mu\text{m}$ y posteriormente se realizó un tratamiento de recristalización con lavados de etanol frío. Finalmente, se dejó secar por 24 horas en un horno de vacío dispuesto a 25°C . La síntesis de MACl puede ser utilizada para la obtención de MAI.

2.3. Limpieza de sustratos

La limpieza es un paso sumamente importante al trabajar con perovskitas, ya que ésta mejorará la adherencia de la capa a través de la eliminación de residuos, grasas y polvo. Primeramente, se describe el lavado de los sustratos de vidrio coming y posteriormente de

los sustratos de óxido de estaño impurificado con flúor (o por sus siglas en inglés; FTO) con áreas de (1.2x1.2) cm². La limpieza de los sustratos de vidrio se realizó de la siguiente manera con el método que usa la técnica Rosa María Nava:

- Ésta comienza con el lavado utilizando una solución de jabón neutro al 15% en agua desionizada (DI) y se colocaron en un baño ultrasónico (B.U.) por 10 mins. El jabón elimina el polvo, partículas extrañas y parcialmente la grasa. Los sustratos se enjuagaron con agua (DI) en 3 ciclos de 5 minutos en B.U. para eliminar el jabón,
- Los vidrios corning se sumergen en alcohol isopropílico (IPA) por 10 minutos en baño ultrasónico a temperatura ambiente (T.A.) para la eliminación de compuestos no polares (grasas, aceites y manchas) y nuevamente se enjuagan con agua DI en 3 ciclos de 5 minutos cada uno en B.U.,
- Posteriormente, fueron sumergidos en una disolución compuesta por 3/4 partes de ácido sulfúrico (H₂SO₄) y 1/4 parte de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) (conocida comúnmente como solución piraña) por 7 minutos para la eliminación de residuos orgánicos, dado que es un agente fuertemente oxidante e hidroxilará (OH⁻) la superficie, haciendo a la capa hidrófila*.
- Finalmente, se enjuagaron 3 veces con agua DI en baño ultrasónico por 5 minutos cada uno y se secan con N₂ grado industrial.

*Nota. En el caso de las capas de PHMO y P3HT se omite el paso de la solución piraña dado que se requieren sustratos limpios e hidrófobos.

La limpieza de los sustratos de FTO se desarrolló con el método siguiente:

- Lavado con jabón neutro al 15% en agua DI en B.U. durante 10 minutos y se realizan 3 enjuagues de 5 minutos cada uno con agua DI,
- Se sumergieron en acetona al 99.5% durante 10 minutos en baño ultrasónico a T.A. para disolver grasas. No se enjuaga con agua DI solo se dejó escurrir el exceso de acetona,
- Se sumergieron los sustratos en un frasco con IPA dispuesto en el B.U. a temperatura ambiente por 10 minutos para disolver los compuestos no polares (grasas).

- Finalmente, los sustratos se dispusieron en B.U. y se enjuagaron con agua DI en 3 ciclos de 5 minutos cada uno. Por último, se secan los sustratos de FTO con N₂ y son resguardados en cajas petri.

*Nota. Los sustratos fueron marcados por la parte posterior al FTO para evitar rayar la capa conductora y evitar posibles equivocaciones al depositar las capas.

Una manera alterna para realizar el lavado de los sustratos de FTO está descrita en el manual de fabricación de dispositivos a base de perovskita desarrollada por el grupo de trabajo de la Dra. Hailin Zhao Hu en el Instituto de Energías Renovables (IER) de la UNAM. A continuación, se describe de manera breve el procedimiento:

- Lavar sustratos de FTO utilizando una solución de detergente alcalino al 2%,
- Enjuagar con abundante agua, seguido de agua DI y secar los sustratos con fuerte flujo de aire,
- Sumergir en acetona y tratar en baño ultrasónico por 10 minutos,
- Sumergir en IPA y tratar en B.U. durante 10 minutos,
- Secar los sustratos rápidamente,
- Finalmente, colocar los sustratos de FTO en un limpiador de UV-Ozono durante 20 minutos y posteriormente, guardar los sustratos de FTO en cajas Petri de plástico.

*Nota. El tratamiento de UV-Ozono es utilizado para la eliminación de residuos y solventes orgánicos, así como la pasivación de vacancias de oxígeno superficiales presentes en el FTO y el TiO₂ mejorando la interfaz y adherencia con la capa subsecuente.

2.4. Elaboración de la capa selectiva de electrones (ETL)

El depósito del TiO₂ (ETL) se llevó a cabo por la técnica de rotación (spin-coating) y por rocío químico. El rocío cuenta con una altura de 12 cm de la base de estaño líquido (al calentar el Sn por encima de 200°C) a la punta del rocío. La solución es transportada por N₂ (gas portador o acarreador) con un flujo de 20 psi. En la figura 2.1 se ilustra el método de depósito por rocío químico.

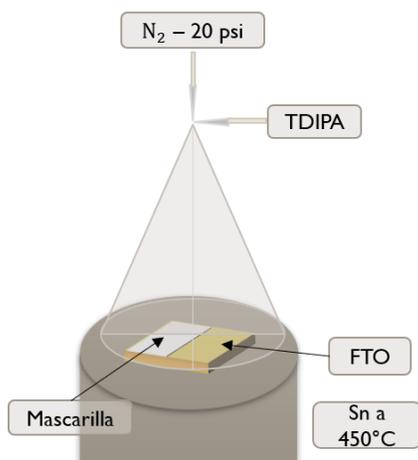


Figura 2.1. Ilustración del método de depósito por rocío químico.

Las soluciones precursoras utilizadas tuvieron una relación molar de: 1:100 (s0), 1:40 (s1), 1:13.3 (s2) y 1:6.67 M (s3 y s4) de diisopropóxido de titanio bis-2,4 pentanodiano ($C_{16}H_{28}O_6Ti = TDIPA$) y el solvente, respectivamente. Se ajustó el valor de la molaridad dado que el TDIPA se encontraba al 75% en alcohol isopropílico (IPA). La solución para depositar por spin-coating (s0), se preparó añadiendo 30 mM de (TDIPA) (~40 μ L de TDIPA) disueltos en 5 ml de IPA o etanol (etOH) en agitación magnética. La solución fue depositada vertiendo 100 μ L de ésta en el sustrato a 4000 rpm por 30 segundos. Después del depósito las muestras fueron dispuestas en una parrilla eléctrica a 75 °C por 15 minutos (secado) y trasladados posteriormente a un horno a 500°C con flujo de aire sintético compuesto por N_2 (95%) y O_2 (5%) por 1 hora.

En el depósito por rocío químico se realizaron 4 soluciones de TiO_2 variando la composición de la solución y el solvente, manteniendo la presión de N_2 . Las soluciones fueron depositadas en vidrio Corning o FTO colocadas en estaño líquido dispuesto a 450°C por un minuto:

- La primera solución (s1) está compuesta por una relación de 1:40 de TDIPA a etanol. Se disolvieron ~125 μ L de TDIPA (90 mM) en 5 ml de etOH.
- Ésta solución (s2) se realizó con una concentración de 1:13.3 de TDIPA y butanol (butOH). Ésto corresponde a 0.275 M (~750 μ L) de TDIPA en 10 ml de butOH.
- En la tercera solución (s3) con una relación molar de 1:6.67; se usan 0.55 M de TDIPA en etOH. Para lo cual se disolvió ~1.5 ml de TDIPA en 10 ml de etOH.

- La última solución (s4), tiene la misma relación molar que la solución anterior, pero se cambió al etOH por butOH.

*Nota. Las concentraciones fueron tomadas de acuerdo con lo reportado en la literatura y se ajustó la concentración de TDIPA. Al reducir la concentración molar en la solución se mejora el control de la razón de depósito de la capa y por ende el espesor. Los sustratos fueron colocados acorde al cono de depósito generado por el rocío, ya que el estaño líquido produce una temperatura uniforme en la superficie.

2.5. Elaboración de la capa de PHMO

La capa de perovskita de haluros metal-orgánicos (PHMO) fue obtenida a través de distintos métodos; método de un solo paso por spin coating (MUPSC) y por dos pasos por spin (MDPSC) y dip-coating (MDPDC). Se prepararon varias mezclas de precursores en la solución para la elaboración de perovskitas con diversas relaciones y así contrastar su susceptibilidad en condiciones de ambiente de laboratorio como se reportó en [1].

Posterior al lavado, se procedió a la preparación de la solución precursora. La elaboración de la solución precursora en el método de un solo paso (MUPSC) consiste convencionalmente en la mezcla equimolar a 1 M de los polvos precursores (PbI_2 , PbCl_2 y MAI, o MACl) disueltos en dimetilformadida (DMF), sulfóxido de dimetilo (DMSO) o una mezcla de éstos. Se agregó en el frasco los polvos precursores (p.e. para la formación de MAPbI_3 se usan 1 M de PbI_2 y de MAI) y una relación de 4:1 de DMF y DMSO (800 μL y 200 μL , respectivamente) dispuestos en agitación magnética por 1 hora o más (p.e. 24 hrs.) a 50-70°C. Una solución amarillenta brillante resulta al disolver completamente los precursores en el solvente orgánico.

Una vez disuelta la solución precursora, se depositó en el sustrato de 70-100 μL y se inició el programa de giro con velocidades entre 2000 a 4000 rpm y tiempos de 20 a 40 segundos (dependiendo del espesor que se requiera se modificará el tiempo, el volumen, la velocidad de giro y a su vez dependerá de la viscosidad de la solución). Terminado el programa del equipo de rotación se colocó al sustrato en una parrilla eléctrica a 100°C. Al ser tratada térmicamente la capa inmediatamente cambia su color a café oscuro; el color representativo de perovskita de triyoduro de plomo metilamonía (MAPbI_3) mejor conocida como “MAPI”. En el caso de la solución precursora de $\text{MAPbI}_3\text{-Cl}$ se pueden usar tanto MACl:PbI_2 (1:1), MAI:PbCl_2 (3:1) o una mezcla de ellos disueltos en los mismos solventes

orgánicos que al ser depositados y tratados térmicamente se obtuvieron películas café, aunque ligeramente menos oscuras que las de MAPI.

En la síntesis por dos pasos de perovskita los polvos precursores se disolvieron por separado. El PbI_2 se mantuvo en agitación magnética por 1 hora o más a 70°C . Una vez disuelto se depositó la solución en el sustrato y se trató térmicamente por 1 hora a 65°C . Algunos grupos de trabajo depositan alcohol isopropílico (IPA) en la capa de PbI_2 , promoviendo la porosidad de la capa y por ende mejor difusión del MAI en la capa y formación de perovskita. El siguiente paso consistió en depositar la solución de MAI (10 mg/ml) disuelto en IPA o sumergir el sustrato con previo depósito en la misma solución por 20 segundos (dependiendo del tiempo que se mantenga en la solución se manifiestan diferentes morfologías superficiales). Finalmente, se trató térmicamente a 100°C entre 5-60 minutos dependiendo del volumen depositado, los precursores y la velocidad del spinner.

También se realizó el método por un solo paso usando anti-solventes. Éste método es muy similar al de un solo paso convencional, sin embargo, éste se puede hacer fuera de la cámara de guantes y posterior al depósito de la solución precursora en el sustrato se añade el anti-solvente (tolueno, clorobenceno, acetato de etilo) pasados 10 segundos o en los últimos 10 segundos de iniciado el giro en el spinner al depositar perovskita. El antisolvente, como se explicó anteriormente, promueve la eliminación del solvente y por ende la cristalización a perovskita.

Diseño de experimento 1x5

Con el motivo de profundizar en la interacción que se tiene por parte de los precursores en el proceso de formación de perovskita, se propuso la mezcla de los polvos precursores de metilamonio ($\text{MAI} + \text{MACl} = 1 \text{ M}$) en la solución precursora. Ésto se hizo con el propósito de introducir cloro en la solución y contrastar sus propiedades fisicoquímicas con las del convencional MAPbI_3 .

En el diseño de éste experimento se tomó en cuenta el parámetro de ancho de banda prohibido (E_g) obtenido en las capas utilizando 5 concentraciones diferentes de los precursores en la solución (1x5). La suma de los precursores de metilamonio resultó siempre de 1 M ($C_{\text{MACl}} = 1 - C_{\text{MAI}}$). Dado que la concentración de $[\text{MAI}]$ y $[\text{MACl}]$ son codependientes, se introdujeron en una matriz de 3x3 los valores de la concentración total de ambos precursores de metilamonio en la solución, la concentración de MACl (C_{MACl}) y la

interacción cuadrática entre ellas (C_{MACl^2}). Se introdujo una nueva matriz de 3x3 introduciendo las concentraciones de $\text{MACl} = 0$ y $\text{MAI} = 0$, los valores de concentración de los precursores se introdujeron en los extremos (superior e inferior) de la matriz de 3x3 y en medio se incluyó un valor intermedio (p.e. $\text{MACl} = 0.5 \text{ M}$). La solución de la matriz se realizó a través del método de matriz inversa utilizando los valores de ancho de banda prohibido (E_g) que corresponden a cada uno de los valores de concentración en cada solución precursora.

Por lo que, se realizaron capas de perovskita tomando como base al MAPbI_3 ($\text{MAI}:\text{PbI}_2$). Partiendo de la capa de MAPbI_3 se incrementó la concentración de MACl y se disminuyó la concentración de MAI en la solución precursora para que la suma de ambas resulte 1 M. Partiendo de esto, se intercambié proporcionalmente MAI por MACl , quedando soluciones precursoras de la siguiente forma: $\text{MAI}_{1-x}+\text{MACl}_x:\text{PbI}_2$, donde x es: 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1. Resultando en las siguientes soluciones precursoras: $\text{MAI}:\text{PbI}_2$, $\text{MAI}_{0.75}+\text{MACl}_{0.25}:\text{PbI}_2$, $\text{MAI}_{0.5}+\text{MACl}_{0.5}:\text{PbI}_2$, $\text{MAI}_{0.25}+\text{MACl}_{0.75}:\text{PbI}_2$ y $\text{MACl}:\text{PbI}_2$.

2.6. Elaboración de la capa selectiva de huecos (HTL)

Se realizaron capas tanto de poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) (P3HT; >98% polímero regio-regular con un promedio entre 85,000 – 100,000 de unidades repetitivas derivadas del isómero de un monómero) como de poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS; a 1.3% en peso disperso en agua y de grado conductor) por spin-coating para el transporte de los huecos (HTL). Ambos precursores provienen de Sigma-Aldrich. La solución precursora del P3HT se realizó con 7 a 15 mg de P3HT en 1 ml de clorobenceno (CB). La solución se dejó en agitación por una hora en ambiente controlado de N_2 en una caja de guantes. Se depositaron 100 μL de la solución a 1500 rpm por 15 segundos.

En la solución del PEDOT:PSS se usó 1 ml de la solución acuosa de PEDOT:PSS y 50 μL de DMSO. La solución, dispuesta en un frasco sellado, se colocó en un sistema de sonificado por 15 minutos. Finalmente, 100 μL de solución son depositados a 1000 rpm por 30 segundos sobre los sustratos, a los cuales, se les realizó un tratamiento térmico a 70°C por 15 minutos para mejorar la cristalinidad del polímero conductor.

2.7. Elaboración del contacto óhmico

En un evaporador con cañón de electrones (ilustrado en la figura 2.3), se depositaron las capas de oro y plata utilizadas. Se usaron mascarillas, ilustradas en la figura 2.2, para el depósito de los contactos metálicos. Primeramente, se colocaron las mascarillas a los

sustratos para definir las áreas de depósito. Posteriormente, se introdujeron los sustratos a la cámara para iniciar el vacío hasta llegar a 1×10^{-3} mbar y se dio inicio al calentamiento del polvo de oro o plata polarizando al filamento con 4.2 kV y aumentando la corriente de la punta hasta llegar a 100 mA (I_{max}), ésta corriente es dirigida por el campo magnético (con dirección normal a la página) hacia el polvo con el obturador obstruyendo el depósito. El valor de la corriente se mantuvo por algunos segundos, se disminuye la misma a 30 mA (valor que despliega el amperímetro del equipo) y comienza el depósito. La corriente se incrementa gradualmente de 30 mA a 80 mA con pasos de 10 mA cada 30 minutos. El aumento gradual se hace con el propósito de evitar el incremento drástico de la temperatura en la cámara y afecte a las capas anteriormente depositadas.

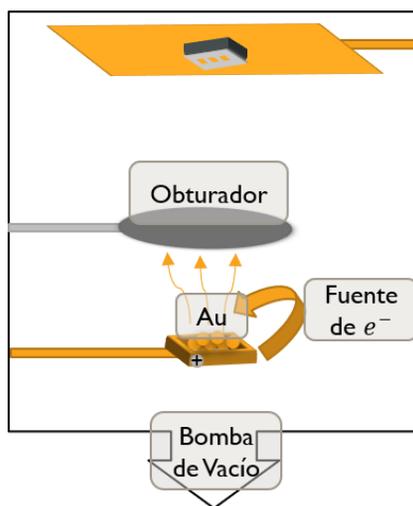


Figura 2.2. Evaporador con cañón de electrones.

*Nota. Se aprecia la rápida oxidación de la plata, por lo cual en la mayoría de los depósitos se optó por usar oro.

2.8. Métodos para la caracterización de las capas

En éste apartado se explican los distintos métodos utilizados en cada una de las caracterizaciones. Se analizaron las micrográficas de SEM y AFM por medio de diferentes herramientas. En la caracterización de rayos X se utilizó un método para ajustar el ensanchamiento instrumental, mientras que se usaron varios métodos para obtener las características estructurales como las constantes de red, el tamaño de cristalito, la orientación preferencial, las tensiones de red y dislocaciones. Partiendo de los espectros de Transmitancia UV-vis de las capas se obtuvieron los gráficos de Tauc, el espesor con el método de

Manifiacier (solo para capas de TiO₂) y las colas de banda o energías de Urbach. Se reportó el error de las mediciones a través de la desviación estándar.

2.8.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A partir de las micrografías obtenidas, se utilizó el software imageJ [2] para analizar la morfología y la formación de cúmulos en la superficie. En éste software se puede usar el contraste de la imagen ($z = 0$ negro, $z = 255$ blanco) en conjunto con las dimensiones de la capa a analizar para generar una imagen 3D de la morfología superficial y también permite la obtención de los tamaños de cúmulos promedio mediante el uso de diferentes figuras brindando su desviación estándar.

2.8.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Para el análisis de las mediciones de fuerza atómica se utilizó el software image analysis IA P9 versión 3.5.0.15250 del equipo NT-MDT Ntegra Spectra Raman/AFM, en el cual se pueden analizar las mediciones hechas en una región de la capa y posteriormente se puede obtener la rugosidad y el tamaño de aglomerado de la zona previamente determinada.

2.8.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Se utilizaron las ecuaciones 2.1 y 2.2 para determinar los valores de los parámetros de red en las capas policristalinas. Las cuales presentan principalmente cristalitos con estructuras cúbicas y tetragonales. La ecuación usada para obtener el valor aproximado de la constante de red cúbica fue:

$$a^2 = d_{hkl}^2(h^2 + k^2 + l^2) \dots (2.1),$$

donde a es la constante de red, d es la distancia interatómica y los parámetros (h, k, l) correspondientes a la dirección cristalina de la línea de difracción usada.

Para la obtención de los parámetros de red a y c en un arreglo tetragonal se utilizó la siguiente ecuación:

$$a^2 = d_{hkl}^2 \left(h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right) \dots (2.2)$$

Se usaron orientaciones (hk0) para facilitar la obtención del parámetro a en ésta ecuación y posteriormente se obtuvo el valor de la constante de red c .

Los *coeficientes de textura* se usaron para conocer, si la hay, la orientación preferencial de los cristalitas presentes en las capas policristalinas, a través de la relación [3]:

$$F(hkl) = \frac{P(hkl)}{P_0(hkl)} \dots (2.3),$$

donde $F(hkl)$ es el grado de orientación de cristalitas en el plano (hkl) , $P(hkl) = I(hkl)/\sum I(hkl)$ es la intensidad del pico de difracción sobre la sumatoria de todas las intensidades relativas del difractograma y $P_0(hkl) = I_0(hkl)/\sum I_0(hkl)$ es la intensidad relativa de referencia para cierta orientación sobre la sumatoria de las intensidades relativas de referencia. Si se tiene un grado de orientación similar para los distintos coeficientes de textura no hay una orientación preferencial, no obstante, si se tiene un grado de orientación mayor comparada a las demás orientaciones se tiene una tendencia a orientarse o una orientación preferencial.

El tamaño del dominio de difracción coherente (cristalito) se obtuvo de las reflexiones del material a través de la ecuación de *Debye-Scherrer (D-S)* [4]:

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \dots (2.4),$$

donde K es el factor de forma cuyo valor oscila entre 0.62 – 2.08, sin embargo, comúnmente se utiliza un valor entre 0.89-0.94 correspondiente a cristalitas esféricas a cúbicos de red cristalina cúbica, respectivamente, λ es la longitud de onda de la fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ de 1.540598 Å, β es el ancho medio de la línea de difracción (FWHM) y por último θ es el ángulo de difracción o ángulo de Bragg. En cada una de las reflexiones del difractograma se corrigió el ancho medio restando a éste el ancho medio instrumental ($\beta_{hkl-instrumental}$) del difractograma patrón, usando la relación [5]:

$$\beta_{hkl} = \sqrt{(\beta_{hkl})^2_{medido} - (\beta_{hkl})^2_{instrumental}} \dots (2.5)$$

Las microtensiones provocadas por los defectos y deformaciones en la red cristalina se obtuvieron con la relación de *Williamson-Smallman (W-S)* [6]:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \cdot \operatorname{tg}\theta} \dots (2.6)$$

Una aproximación de la densidad de dislocaciones (δ) se obtuvo con la relación de Williamson-Smallman [7] y la relación para la densidad de cristalitos (X) [8] por unidad de área. Éstas aproximaciones están relacionadas con el tamaño de cristalito y descritas en las ecuaciones 2.7 y 2.8, respectivamente:

$$\delta = \frac{1}{\tau^2} \dots (2.7), \quad X = \frac{t}{\tau^3} \dots (2.8),$$

donde t es el espesor de la capa.

Con la finalidad de contrastar los resultados del método de *Debye-Scherrer* y la relación de *Williamson-Smallman* para estimar el tamaño de cristalito y las microtensiones en la red, respectivamente, se realizó el método de *Williamson-Hall (W-H)*. Éste método considera que las contribuciones tanto del tamaño de cristalito, así como de las microtensiones son uniformes en todas las direcciones cristalográficas (con un perfil de distribución de Cauchy) y que el ensanchamiento de las líneas de difracción es independiente uno del otro, como es descrito por V.D. Mote et al. [5], por lo que las ecuaciones de W-H son 2.9 y 2.10:

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{\tau \cdot \cos\theta} + 4\varepsilon \cdot \operatorname{tg}\theta \dots (2.9)$$

El ensanchamiento del pico, así como el tamaño de cristalito varían conforme al inverso de $\cos(\theta)$ y las microtensiones en la red cristalina con respecto a la $\operatorname{cotg}(\theta)$. Por lo que al reacomodar la ecuación 2.9, se obtiene:

$$\beta \cos\theta = \frac{K \cdot \lambda}{\tau} + 4\varepsilon \cdot \sin\theta \dots (2.10)$$

Se describió la desviación estándar de los tamaños de cristalito (σ_τ). En éste caso se definió como la sumatoria de las restas elevadas al cuadrado del tamaño de cristalito obtenido por cada método (*D-S* y *W-H*) menos el promedio del tamaño de cristalito (μ_i) para cada reflexión de rayos X, como se muestra en la ec. 2.11:

$$\sigma_{\tau} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(\tau_{i(D-S)} - \mu_i)^2 + (\tau_{i(W-H)} - \mu_i)^2]} \dots (2.11)$$

2.8.4. Transmitancia (espectrofotometría UV-vis)

Con los espectros de transmitancia se realizaron los gráficos de Tauc. En éstos gráficos se tiene al coeficiente de absorción por la energía elevado a la potencia (n) correspondiente para determinada transición; ya sea directa o indirecta, en función de la energía (E vs $\alpha h\nu^n$). Para la obtención del coeficiente de absorción se utilizó la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \dots (2.12),$$

donde T es la transmitancia y t es el espesor de la capa.

El espesor de la muestra se obtuvo, aparte del medido por perfilometría, usando el método de *Manifacier* [9] que permite la obtención del espesor a través de los máximos y mínimos del espectro de transmitancia y las longitudes de onda a la que ocurren éstos cambios, aparte que se requiere el índice de refracción (n_r) del material con respecto a la longitud de onda. Éste método se realizó con la ecuación 2.13 en picos y valles contiguos (M=1), en el espectro de transmitancia se apreciaron las perturbaciones producidas por el espesor de la capa de manera que el espesor se obtuvo a través de la relación de *Manifacier*:

$$t = \frac{M \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)} \dots (2.13),$$

donde la longitud de onda representa un máximo y un mínimo del espectro de transmitancia, y $n(\lambda_1)$ y $n(\lambda_2)$ son el índice de refracción del material en dos longitudes de onda diferentes.

En películas policristalinas se presentaron cristalitas orientados en diferentes planos y defectos intrínsecos y extrínsecos. Éstos defectos cristalinos promueven la manifestación de estados localizados o colas de banda dentro del ancho de banda prohibida del material. Para obtener las energías de Urbach o colas de banda (E_u) se usó la regla empírica de Urbach [10] que relaciona el coeficiente de absorción (α) y la energía de fotón ($h\nu$) de la siguiente manera:

$$\alpha = \alpha_0 e^{(h\nu/E_u)} \dots (2.14)$$

donde α_0 es una constante y E_u es la energía de la cola de banda o llamada también energía de Urbach, la cual es débilmente dependiente de la temperatura. En la gráfica de E vs $\ln(\alpha)$ en la región de energías bajas y cercana al borde de absorción, se presenta una parte exponencial de la curva que corresponde a las colas de banda del material. Se ajustó linealmente ésta región y se extrajo de la pendiente el valor correspondiente a la energía de Urbach.

Conclusiones de capítulo

Se explicó la metodología para la síntesis de los precursores, se hizo hincapié en la importancia de la limpieza de los sustratos para mejorar la adherencia y la elaboración de las capas que funcionarían como absorbente, selectivas (tanto de electrones como huecos) y los contactos óhmicos, cuyas capas podrían ser utilizadas para la fabricación de una celda solar. El diseño de experimentos (1x5) y su resolución por el método de la inversa de la matriz son herramientas relativamente sencillas para correlacionar un parámetro físico del material depositado con modificaciones en los parámetros de elaboración de la capa. Por otro lado, se presentó también la metodología utilizada para la caracterización de las capas. En éste apartado se muestran las técnicas o métodos que se utilizaron en las micrografías de SEM y AFM, así como la extracción de algunos parámetros cristalinos importantes a través de los difractogramas de rayos X. Por otro lado, los espectros de Transmitancia UV-vis de las capas permiten profundizar en el análisis de las propiedades ópticas y estructurales. Utilizando la desviación estándar se cuantificó la dispersión o variación del conjunto de resultados numéricos obtenidos de cada método que se utilizó en las diferentes técnicas de caracterización.

Referencias

- [1] I. Montes-Valenzuela, F. Pérez-Sánchez, and A. Morales-Acevedo, “Structural, optical and photoluminescence properties of hybrid metal–organic halide perovskite thin films prepared by a single step solution method,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 18, pp. 15404–15410, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9062-8.
- [2] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis,” *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 671–675, 2012, doi: 10.1038/nmeth.2089.
- [3] H. R. Moutinho, M. M. Al-Jassim, D. H. Levi, P. C. Dippo, and L. L. Kazmerski, “Effects of CdCl₂ treatment on the recrystallization and electro-optical properties of CdTe thin films,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 16, no. 3, pp. 1251–1257, 1998, doi: 10.1116/1.581269.
- [4] A. L. Patterson, “The scherrer formula for X-ray particle size determination,” *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 10, pp. 978–982, 1939, doi: 10.1103/PhysRev.56.978.
- [5] V. Mote, Y. Purushotham, and B. Dole, “Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles,” *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 1, pp. 2–9, 2012, doi: 10.1186/2251-7235-6-6.
- [6] S. K. Ghosh, T. Bera, O. Karacasu, A. Swarnakar, J. G. Buijnsters, and J. P. Celis, “Nanostructured MoS_x-based thin films obtained by electrochemical reduction,” *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 5, pp. 2433–2442, 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2010.10.065.
- [7] G. K. Williamson and R. E. Smallman, “III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray Debye-Scherrer spectrum,” *Philos. Mag.*, vol. 1, no. 1, pp. 34–46, 1956, doi: 10.1080/14786435608238074.
- [8] O. Nwakanma, P. Reyes, and S. Velumani, “Electrical, structural, and topographical properties of direct current (DC) sputtered bilayer molybdenum thin films,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 18, pp. 15671–15681, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9165-2.
- [9] J. C. Manifacier, J. Gasiot, and J. P. Fillard, “A simple apparatus for the determination of the optical constants and the thickness of absorbing thin films,” *Opt. Commun.*, vol. 9, pp. 1002–1004, 1976, doi: 10.1016/S0030-4018(01)01123-3.

- [10] A. S. Hassanien and A. A. Akl, "Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films," *Superlattices Microstruct.*, vol. 89, pp. 153–169, 2016, doi: 10.1016/j.spmi.2015.10.044.

Capítulo III. Resultados y discusión.

En éste capítulo se presentan el análisis y la discusión de las caracterizaciones realizadas en las capas depositadas: TiO₂, PHMO, P3HT y PEDOT:PSS. Se discutieron y analizaron los resultados de las propiedades micro-, estructurales, ópticas, superficiales, de concentración atómica y el espesor de éstas que en conjunto podrían ser utilizadas para la elaboración de una celda solar. A su vez, se profundizó en el análisis de los resultados utilizando los métodos descritos en el capítulo 2 referente al desarrollo experimental y la metodología usada en algunas de las caracterizaciones de las capas.

3.1. Caracterización de las películas

Las películas fueron analizadas micro-estructuralmente a través de un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6260LV que cuenta con una punta de tungsteno como fuente de electrones. El haz de electrones fue polarizado entre 5 y 10 kV (para mejorar la calidad de las imágenes superficiales) y magnificaciones de 500, 5,000 y 25,000 aumentos que corresponden a 50 μm , 5 μm y 1 μm , respectivamente. En éste equipo JEOL JSM-6260LV, se realizó también la espectroscopía de energía dispersiva (EDS) para determinar la concentración atómica (%) solo en las capas de perovskita (se usaron 12 kV para incrementar la precisión de la medición y una corriente en la punta de 1nA). En el caso de las capas selectivas de huecos se realizó microscopía de fuerza atómica en un equipo Raman NT-MDT Ntegra Spectra Raman/AFM. La caracterización estructural se llevó a cabo en un difractómetro Highscore Pro con geometría Bragg-Brentano con pasos de 0.02° (2θ) y una fuente de radiación CuK α promedio de 1.5405982 Å y en un equipo de espectroscopía Raman NT-MDT Ntegra Spectra Raman/AFM en el cual se usó como fuente de excitación un láser verde con una longitud de onda de 530 nm y un tamaño de paso en el número de onda de 2.8 cm⁻¹. La transmitancia óptica se midió en un espectrofotómetro UV-vis Jasco V-670 y los análisis de fotoluminiscencia a través de un espectrofotómetro que cuenta con un láser rojo y otro UV (con longitudes de onda de 635 nm y 430 nm, respectivamente) usados como fuente de excitación. Finalmente, se llevó a cabo la medición del espesor en las capas por perfilometría en un equipo P-16 KLA Tencor. La resistencia de hoja de las capas resultó muy alta dados los espesores utilizados, por lo que se encontraban fuera del rango de medición de decenas de M Ω ·cm.

3.2. Capas selectivas de electrones (ETL)

Éste apartado, se refiere a las capas de TiO_2 como se nombraron anteriormente dependiendo de la concentración molar de TDIPA en la solución; s0 a) 0.03 M y b) 0.275 M, s1 (0.09 M), s2 (0.275 M), s3 y s4 (0.55 M). Se usaron algunos cúmulos esféricos para enfocar el haz del microscopio dada la alta resistividad de las muestras y la acumulación de carga en la superficie, como se observa en la figura 3.2 a) con el rectángulo oscuro en la micrografía correspondiente a la muestra TiO_x _s2_E4.

3.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Generalmente las capas de TiO_x realizadas por la técnica de rotación (s0) tienden a formar capas delgadas y granuladas, como se observa en las figuras 3.1 a) y b). No obstante, éstas capas presentaron una superficie uniforme y homogénea. Las imágenes de SEM se tomaron a 5,000 y 20,000 aumentos correspondientes a 5 μm para la barra de escala en las imágenes de la izquierda y 1 μm para las imágenes de la derecha.

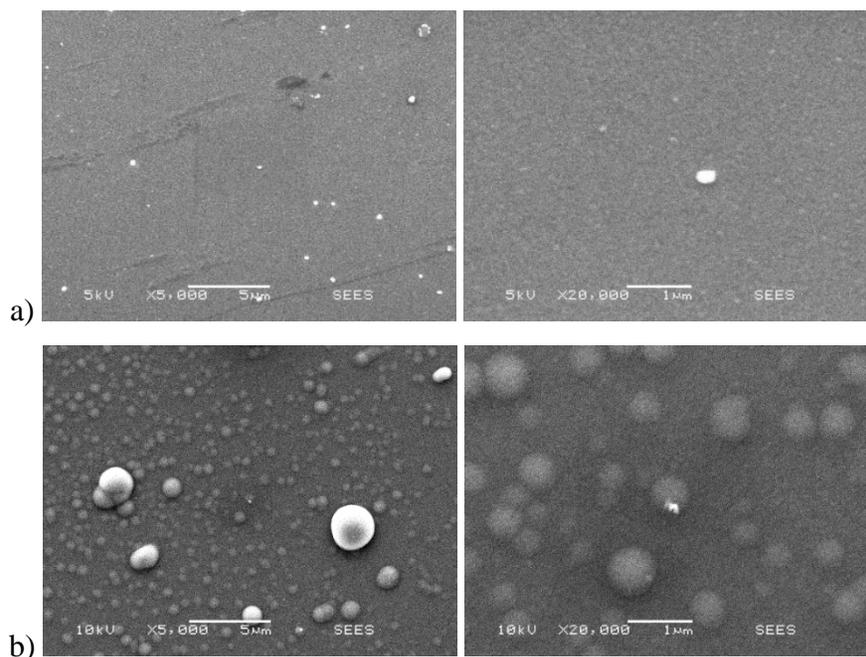


Figura 3.1. Micrografías SEM de la muestra a) s0-TiOx-d_E1 (0.03 M) y b) s0-TiOx-1_E1 (0.275 M) realizadas por la técnica de rotación.

En las micrografías correspondientes a las capas de TiO_x elaboradas por la técnica de rotación se apreció que al incrementar la concentración molar de 0.03 M a 0.275 M, conservando la velocidad de rotación del sistema, aumentaba el espesor de decenas de nanómetros a espesores por encima de 500 nm. No obstante, el incremento en la molaridad

de la solución promueve la formación de micro-estructuras esféricas en la superficie de las capas.

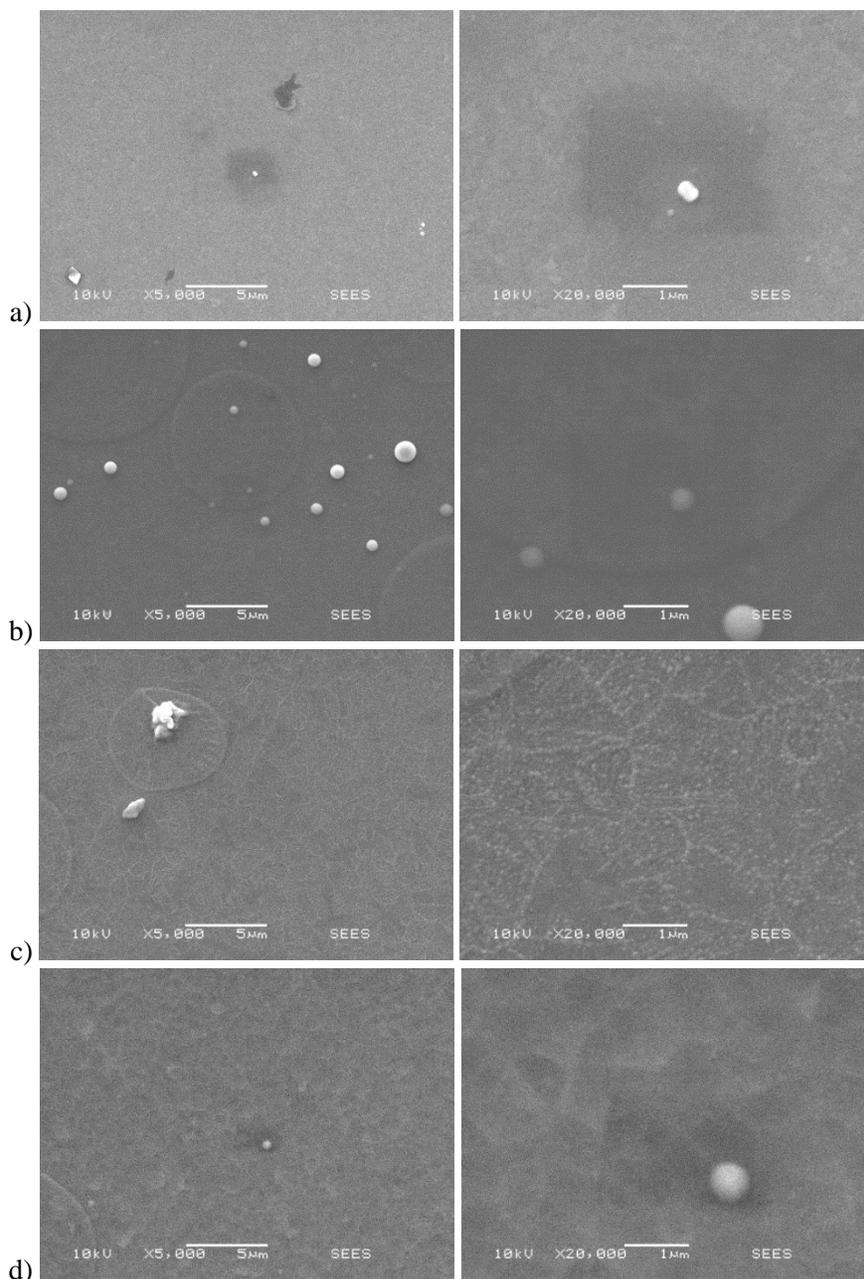


Figura 3.2. Micrografías SEM de las muestras a) TiO_x _s1-2_E4, b) TiO_x _s2_E4, c) TiO_x _s3_E4 y d) TiO_x _s4_E4 elaboradas por rocío químico.

Las micrografías de las capas de TiO_x elaboradas por rocío químico (s1-s4) muestran una superficie homogénea y algunos aglomerados con forma esférica en la superficie. En la figura 3.2 b) TiO_x _s2_E4, se aprecia que el tamaño de gota depositada es mayor a 5 μm . En las capas se observó que a mayor concentración del soluto (TDIPA) se obtiene espesores de

algunas centenas de nanómetros (medidos por perfilometría), mientras que al disminuir la concentración de TDIPA, conservando la altura de depósito, decrece el espesor de la capa. Además de éstos cambios al variar la concentración de TDIPA, se debe considerar el solvente utilizado para la disolución. En contraste a las capas con mayor concentración de TDIPA, las capas de menor concentración presentaron una morfología superficial homogénea y plana con algunos aglomerados como resultado de los parámetros de la técnica de depósito, como lo son; la temperatura usada en el tratamiento térmico (en estaño líquido), presión y distancia de depósito, la humedad relativa y la rápida cristalización de TiO_2 .

Se observó que las muestras con concentraciones de TDIPA (0.275 M) en (TiOx_s2_E4) y 0.55 M (TiOx_s4_E4) disueltas en butanol presentan mejores morfologías superficiales y uniformidad. El butanol disuelve de mejor manera el TDIPA, sin embargo, al tener concentraciones de 0.55 M de TDIPA se promueve la formación de microestructuras piramidales en la superficie. Por otro lado, al usar etanol se obtuvieron capas granuladas y con algunas micro y/o nanopartículas esféricas resultado de los parámetros del rocío y la humedad relativa (~30%) al momento del depósito.

Se realizó el análisis de las micrografías a través del software imageJ donde se ajustaron las esferas en la imagen con áreas circulares. El ajuste en 10 esferas aleatorias de la micrografía de S0-1 arrojó un promedio de área de partícula de $0.390 \mu\text{m}^2$ que corresponde a un radio promedio de 352 nm con una desviación estándar en las áreas de $0.11 \mu\text{m}^2$, con excepción de algunas partículas que presentaron áreas entre 1 y $5 \mu\text{m}^2$. En las micrografías del grupo s1 se observaron algunas partículas con valores de radio promedio de 61.8 nm. En las imágenes SEM del grupo s2 se presentaron pocos aglomerados esféricos que resultaron con un área promedio de $0.238 \mu\text{m}^2$ y una desviación estándar de 96 nm. En el grupo de muestras s3 se apreció la formación dendrítica de las partículas esféricas con tamaños de área promedio de 43.7 nm^2 y una desviación estándar de 25 nm. Finalmente, para el grupo de muestras s4 se presentaron radios de la gota producida por el depósito mayores a 5 μm . Éstas muestras presentaron áreas promedio de 464 nm^2 con una desviación estándar de 367 nm, lo cual se debe a la alta dispersión en las dimensiones de las partículas esféricas en la superficie.

3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los análisis de rayos X se realizaron para conocer la fase de TiO_2 que presentan las capas. Los resultados mostraron que utilizando cualquier método de elaboración, se obtuvieron

reflexiones intensas y características del TiO_2 localizadas en 25.3° , 37.9° , 47.9° y 54.1° y 62.7° (2θ) correspondientes a los planos (101), (004), (200), (105) y (204) de la estructura cristalina tetragonal del TiO_2 en fase Anatasa con grupo espacial $I4_1/amd$, como se muestra en la figura 3.3 y de acuerdo con el ICSD no.: 00-021-1272 de la base de datos ICSD (por sus siglas en inglés; Inorganic Crystal Structure Database). En las capas también se manifestaron líneas de difracción menos intensas (relativamente) de la estructura tetragonal del TiO_2 en fase Rutilo localizadas en 43.6° y 63.5° (2θ), cuyas reflexiones corresponden a los planos (210) y (310), respectivamente, con base en el ICSD no.: 00-021-1276. La fase amorfa del vidrio usado como sustrato introdujo una reflexión muy amplia entre 20° y 30° (2θ).

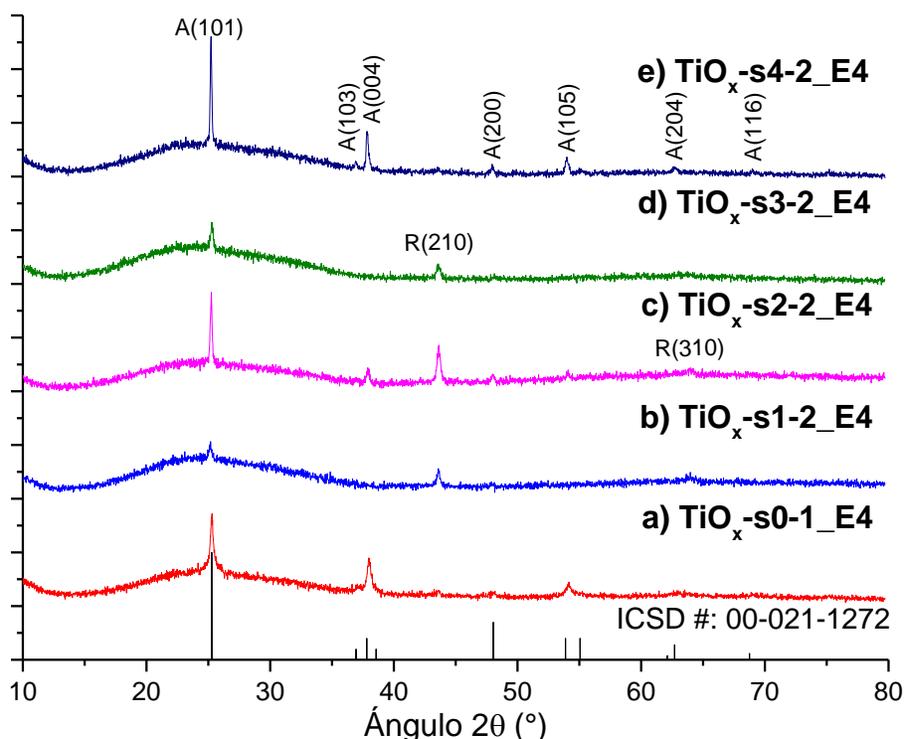


Figura 3.3. Difractogramas de las películas de TiO_2 a) elaboradas por la técnica de rotación y por b), c), d), e) rocío químico.

En los difractogramas se tuvieron corrimientos ligeros de las reflexiones de rayos X menores a 1° (2θ). La presencia de las fases Anatasa y Rutilo produjeron deformaciones en la red; dadas las diferencias estructurales de cada fase y la policristalinidad de las muestras de TiO_2 , como se presenta en la tabla 3.1. No obstante, se obtuvo una buena calidad cristalina y cobertura considerando el espesor de las capas y la pequeña amplitud del ancho medio (FWHM) de las reflexiones de rayos X.

El ensanchamiento de la línea de difracción correspondiente al plano (004) se debió a la cercanía con líneas contiguas de difracción, donde al ser más pequeños los cristalitas promueven el ensanchamiento de los picos y el traslape con el pico en 37.9° (2θ).

Tabla 3.1. Constantes de red obtenidas con la ecuación 2.2 (para la estructura tetragonal presentada en el capítulo anterior), los planos utilizados para su obtención, ángulos de difracción y la desviación absoluta promedio de las constantes de red obtenidas y las reportadas en el ICSD de $a=3.785 \text{ \AA}$ y $c=9.513 \text{ \AA}$.

Grupo de Muestras	Planos (hkl) y ángulos de difracción 2θ ($^\circ$)	Constantes de red (Anatasa) (\AA)	Desviación de las constantes de red (\AA)
s0	(101), 25.30 (200), 48.04	$a = 3.79$ $c = 9.54$	2.5×10^{-3} 13×10^{-3}
s1	(101), 25.18 (200), 47.94	$a = 3.79$ $c = 9.75$	2.5×10^{-3} 12×10^{-2}
s2	(101), 25.24 (200), 48.02	$a = 3.79$ $c = 9.68$	2.5×10^{-3} 8.3×10^{-2}
s3	(101), 25.26 (200), 48.04	$a = 3.79$ $c = 9.65$	2.5×10^{-3} 6.9×10^{-2}
s4	(101), 25.20 (200), 48.04	$a = 3.79$ $c = 9.68$	2.5×10^{-3} 8.3×10^{-2}

Considerando la policristalinidad y la presencia de las fases Anatasa y Rutilo en las capas de TiO_2 se obtuvieron desviaciones pequeñas de la constante de red. Las constantes de red reportadas en el ICSD coinciden de buena manera con las obtenidas en las películas. Se apreciaron mayormente reflexiones correspondientes a la fase Anatasa, por lo que se calcularon los *coeficientes de textura* para conocer, si la hay, la orientación preferencial de los cristalitas presentes en las capas policristalinas.

En la tabla 3.2 se muestran los *coeficientes de textura* obtenidos a partir de las intensidades relativas de las reflexiones de rayos X y sus respectivas orientaciones. Se marcaron los *coeficientes de textura* mayores, los cuales indican la tendencia a orientarse preferencialmente en ese plano cristalino. Los cristalitas de las capas s1 tuvieron la tendencia a orientarse en el plano (105), mientras que en las capas restantes (s0, s2, s3 y s4) se presentó la tendencia a orientarse en la dirección normal al plano (004) de la estructura tetragonal de TiO_2 con fase Anatasa.

Tabla 3.2. *Coefficientes de Textura* de las capas s0-s4 de TiO₂.

Grupo de Muestras	Ángulo 2θ (°)	Plano de difracción (hkl)	Intensidad relativa (I) (%)	Intensidad relativa (I ₀) (%)	Coefficientes de Textura
s0	25.3	(101)	964	100	1.46
	37.9	(004)	552	20	4.17
	48.0	(200)	226	35	1.02
	54.0	(105)	327	20	2.47
s1	25.2	(101)	664	100	1.43
	38.1	(004)	273	20	2.95
	47.9	(200)	289	35	1.78
	54.0	(105)	291	20	3.15
s2	25.3	(101)	1118	100	1.57
	37.9	(004)	415	20	2.91
	48.0	(200)	356	35	1.43
	54.0	(105)	394	20	2.76
s3	25.2	(101)	719	100	1.27
	38.0	(004)	384	20	3.38
	48.2	(200)	401	35	2.02
	54.0	(105)	359	20	3.16
s4	25.2	(101)	1420	100	1.56
	37.8	(004)	646	20	3.55
	48.0	(200)	348	35	1.10
	53.9	(105)	415	20	2.28
	62.8	(204)	354	14	2.78

La manifestación de estructuras piramidales en la superficie de las capas, mayormente del grupo s4, las cuales se presentan en las micrografías 3.2 a), c), d) y la presencia de cristalitas con orientaciones en los planos (105) y (204) de la estructura cristalina tetragonal del TiO₂ en fase anatasa señalan los cambios en la morfología superficial de éste grupo de muestras, los cuales se deben a la contribución que introdujeron los cristalitas con éstas orientaciones cristalográficas.

El tamaño del dominio de difracción coherente (cristalito) se obtuvo de las reflexiones de TiO₂ en fase Anatasa a través de la ecuación de *Debye-Scherrer (D-S)* [1]. En cada una de las reflexiones del difractograma se corrigió el ancho medio restando a éste el ancho medio instrumental ($\beta_{hkl-instrumental}$) del difractograma patrón, usando la relación [2] descrita en los métodos para la caracterización de las capas en el capítulo 2.

Las deformaciones en la red por microtensiones (strain) son producidas por los cristalitas de las fases; Anatasa y Rutilo y se relacionaron con el ensanchamiento de las líneas de difracción de la estructura tetragonal del TiO_2 . Éstas microtensiones se obtuvieron con la relación de *Williamson-Smallman (W-S)* [3]. Por último, se tomó la relación de *Williamson-Smallman* [4] que brinda una aproximación de la densidad de dislocaciones (δ) y la relación para la densidad de cristalitas (X) [5] por unidad de área, aplicadas en las capas de TiO_2 en donde el espesor de la capa varía de 100 a 500 nm.

Con la finalidad de contrastar los resultados del método de *Debye-Scherrer* y la relación de *Williamson-Smallman* usada para estimar el tamaño de cristalito y las microtensiones en la red, respectivamente, se realizó el método de *Williamson-Hall (W-H)* en las capas de TiO_2 . De acuerdo con el método de *W-S* se grafica $4 \cdot \sin\theta$ vs $\beta \cdot \cos\theta$ que relaciona a las microtensiones en el cristal con el ensanchamiento de las líneas de difracción. Sobre ésta gráfica, se realizó un ajuste lineal de los puntos obtenidos por cada línea de difracción; donde la intersección con el eje de las abscisas (Y) corresponde al ancho medio (β) a utilizar para calcular el tamaño del cristalito y la tensión en la red es la pendiente del ajuste.

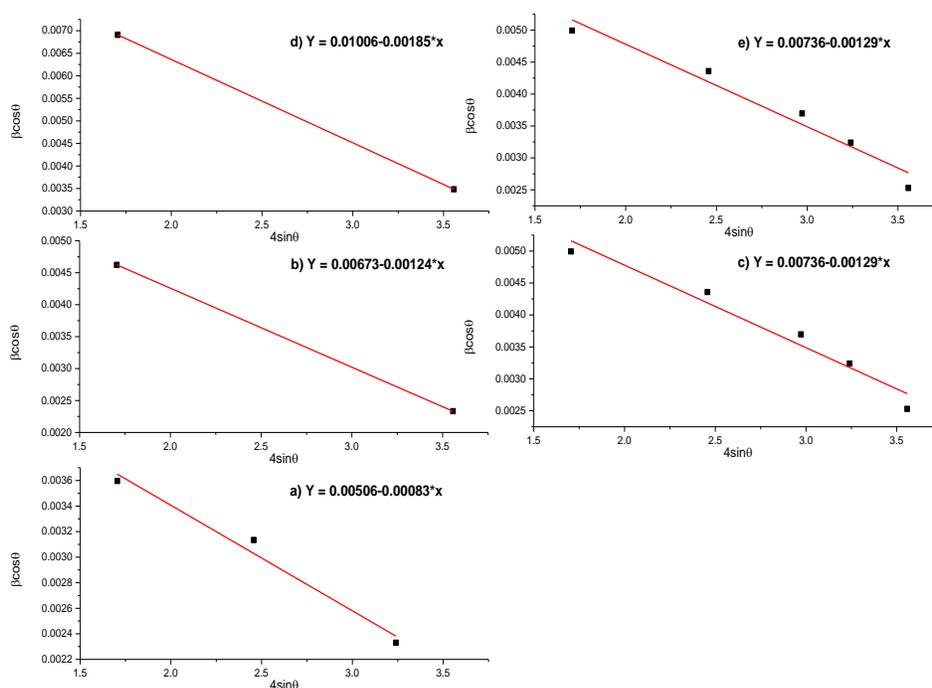


Figura 3.4. Ajuste lineal de la gráfica ($4 \cdot \sin\theta$ vs $\beta \cdot \cos\theta$) de la muestra a) s0, b) s1, c) s2, d) s3 y e) s4 con líneas de fase Anatasa del TiO_2 obtenida a partir de las ecuaciones de *W-H*.

En la tabla 3.3 se presentan los tamaños de cristalito promedio usando la técnica de *Debye-Scherrer* y *Williamson-Hall* en el plano (101) de la estructura tetragonal de TiO_2 en

fase Anatasa que representa a la línea más intensa y con menor ancho medio, así como la desviación estándar del tamaño de cristalito entre éstas técnicas. En la tabla también se muestran los promedios de las microtensiones de la red obtenidas por *Williamson-Smallman* y por *Williamson-Hall* de las reflexiones de la estructura tetragonal del TiO₂ en fase Anatasa.

Tabla 3.3. Se enlistan la desviación estándar promedio (σ ; descrita en la ecuación 3.8) del tamaño de cristalito (τ) y las microtensiones (ξ) en la red cristalina obtenidas por los métodos de *D-S*, *W-S* y *W-H*, respectivamente.

Método Grupo de Muestras	Debye- Scherrer	Williamson - Smallman	Williamson -Hall	Desviación estándar (σ)	
	τ (nm)	$\xi \times 10^{-3}$	τ (nm)	$\xi \times 10^{-3}$	τ (nm)
s0-1	57.0±12	1.45±0.25	46.77±3	-0.83	12.54
s1-2	49.2±4	2.06±0.60	41.20±4	-1.24	4.25
s2-2	43.9±15	1.42±0.75	41.15±4	-1.29	8.10
s3-2	29.2±7	1.88±0.30	30.21±1	-2.02	3.51
s4-2	49.2±3	1.106±0.4	41.5±3	-1.29	11.24

La corrección, considerando el ensanchamiento instrumental, de las líneas de difracción permitió aproximarse a los ensanchamientos propios de la muestra y se apreciaron cambios significativos en los parámetros obtenidos (p.e. incremento de hasta 10 nm en los tamaños de cristalito). La densidad de dislocaciones y cristalitos obtenidos a través de la relación de *W-S* para las muestras preparadas por la técnica de rotación están en un rango de 2.6×10^{14} a $1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, mientras que para las muestras elaboradas por rocío químico el rango está entre de 2.1×10^{14} a $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Por lo tanto, se puede inferir que la densidad de cristalitos en las muestras por rocío tendrá una mayor dispersión. En las muestras s0 la densidad de cristalitos se encuentra entre 1.48×10^{24} a $3.12 \times 10^{25} \text{ cm}^{-2}$, mientras que para las muestras s1-s4 está entre 6.8×10^{23} a $3.7 \times 10^{25} \text{ cm}^{-2}$. El tamaño de cristalito de las líneas de difracción en $\sim 25.3^\circ$ presentaron tamaños entre 40-70 nm. Por otro lado, el tamaño de cristalito de la línea de difracción más intensa de la fase Rutilo localizada en 43.6° fue de 35 ± 6 nm.

Ya que en el método de *Debye-Scherrer* no se consideraron las microtensiones en la red cristalina, se tuvieron diferencias de hasta 10 nm en el tamaño de cristalito obtenido por el método de *W-H*. Valor que se corroboró con la desviación estándar del tamaño de cristalito, en el cual se obtuvieron variaciones de hasta 12 nm. Las microtensiones negativas que presentaron las capas de TiO₂ señalan la compresión de los cristalitos en fase Anatasa. Al comparar las microtensiones obtenidas por el método de *W-S* y *W-H* se tienen diferencias

menores a 5×10^{-4} , lo cual corroboró la correlación de los resultados por ambos métodos. Sin embargo, con el método de *Williamson-Hall* se obtuvo el tipo de tensión presente en la capa, ya sea compresión (-), para valores negativos de la pendiente, o expansión (+) de la red.

Las capas s0-1, s2-2 s4-2 presentaron una mayor policristalinidad, por lo tanto, un mayor número de reflexiones de la fase Anatasa para su análisis. Las constantes de red de la estructura tetragonal del TiO₂ en fase Anatasa de las capas se ajustaron de buena manera a las constantes de red reportadas. El tamaño de los dominios de difracción coherente (cristalitos) de las capas tiene una mayor congruencia cuando, aparte de compararse con otros métodos *D-S*, *W-S* y *W-H*, se complementa con la desviación estándar de los tamaños de cristalito. Los cristalitos de anatasa en las capas están sometidos a la tensión de la red dada su policristalinidad y la presencia de cristalitos en fase Rutilo, por lo cual se tuvieron densidades de dislocaciones considerables. Tomando en cuenta que el espesor de las capas s0 fue 2.5 veces mayor a las realizadas por rocío, se obtuvieron valores de tamaño de cristalito similares, partiendo de las reflexiones de los difractogramas por ambas técnicas. Sin embargo, cuando se utilizó butanol como solvente del TDIPA en la técnica de depósito por rocío químico y dado su espesor (<200 nm) se obtuvieron densidades de cristalito por unidad de área (cm⁻²) menores que la densidad presente en las capas realizadas por la técnica de rotación.

3.2.3. Espectroscopía Raman

En las capas de TiO₂ se presentaron modos de vibración correspondientes solamente a la fase anatasa cuya estructura tetragonal pertenece al grupo espacial *I4₁/amd* y presenta 6 modos vibracionales activos; 3 modos de estiramiento simétrico relacionados al enlace O-Ti-O (modos E_g(1) - E_g(3)), dos modos de flexión simétrica de vibración del O-Ti-O (B_{1g}) y un modo de flexión anti-simétrica de vibración del O-Ti-O (A_{1g}) [6], [7]. En el caso del TiO₂ en fase rutilo con grupo espacial *P4₂/mnm* posee 4 modos vibracionales activos; un modo de estiramiento simétrico (E_g), dos modos de flexión simétrica (B_{1g}) y (B_{2g}) y un modo de flexión anti-simétrica (A_{1g}) [6], los cuales no se presentaron en las capas. En la figura 3.5 se presentan los modos vibracionales de las capas de TiO₂.

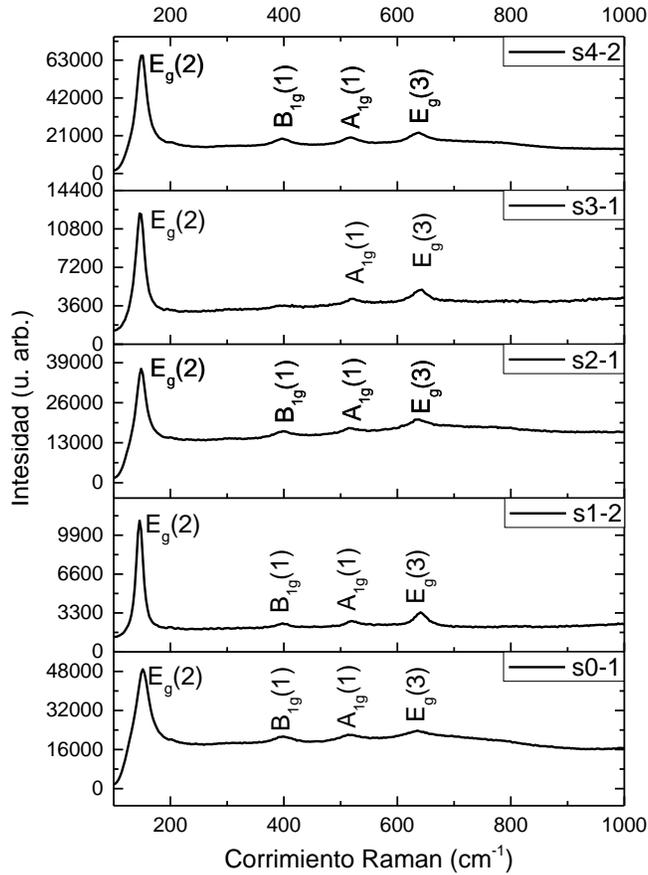


Figura 3.5. Corrimiento Raman de las capas de TiO₂ en fase Anatasa. Se muestran los modos vibracionales en cada una de las capas s0-s4.

En la figura 3.6 se muestra la representación de los modos vibracionales de la fase anatasa que estuvieron presentes en las capas de TiO₂.

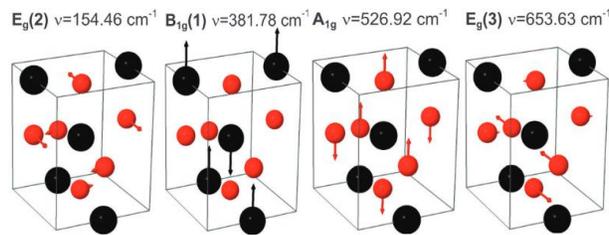


Figura 3.6. Modos vibracionales presentes en las capas de TiO₂ en fase anatasa, imagen tomada del trabajo de O. Frank et al. [6].

Se requieren capas de TiO₂ en fase Anatasa por tener mejores propiedades de transporte (tiempos de vida de la fase rutilo de ~48 ns contra tiempos mayores a 1 μs obtenidos en la fase anatasa [8]) que en la fase rutilo, por lo cual el hincapié en la fase Anatasa del TiO₂. En la tabla 3.4 se muestran los modos vibracionales presentes en los diferentes grupos de capas de TiO₂ (s0-s4).

Tabla 3.4. Modos vibracionales obtenidos por corrimiento Raman para las muestras de TiO₂.

Muestra	Modos de vibración de TiO ₂ en fase Anatasa detectados	Localización (cm ⁻¹)
s0-1	E _g (2), B _{1g} (1), A _{1g} (1) E _g (3)	148.41, 398.02, 513.4, 635.48
s1-2	E _g (1), B _{1g} (1), A _{1g} (1) E _g (3)	145.57, 398.02, 518.90, 640.86
s2-2	E _g (1), B _{1g} (1), A _{1g} (1) E _g (3)	145.57, 398.49, 516.17, 638.17
s3-1	E _g (1), B _{1g} (1), A _{1g} (1) E _g (3)	148.41, 398.10, 518.90, 635.48
s4-2	E _g (1), B _{1g} (1), A _{1g} (1) E _g (3)	148.41, 398.02, 513.44, 638.17

Se comparó la localización de los modos vibracionales E_g(2) del cristal de TiO₂ en fase anatasa con la relación de oxígeno a titanio ([O]/[Ti]) reportada por J. C. Parker and R. W. Siegel [9], donde para capas de TiO₂ estequiométricas la relación de oxígeno a titanio ([O]/[Ti]) es igual a 2. El modo vibracional E_g(2) de las muestras s0, s2, s4 tiende a localizarse en 148.5 cm⁻¹ que corresponde a una relación de [O]/[Ti] de 1.98, mientras que para s1 y s3 los modos E_g(2) se encontraron en 145.5 cm⁻¹ cercano a 1.99 en la relación de [O]/[Ti], como se observa en la figura 3.7. En ésta última, se realizó el ajuste utilizando los valores de número de onda del modo vibracional y la relación [O]/[Ti] con un polinomio de segundo grado ($ax^2+bx+c=0$) que describe de buena manera el comportamiento de los datos graficados. Los valores de las constantes del ajuste polinomial son: a=2500, b=10115 y c=10374.

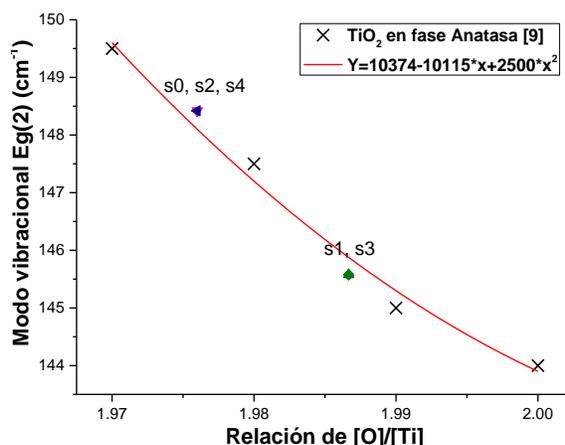


Figura 3.7. Análisis del modo vibracional E_g(2) de las capas de TiO₂ en fase anatasa y la relación de oxígeno a titanio reportado J. C. Parker and R. W. Siegel [9].

La tendencia indicó que el usar butanol como solvente las capas presentaron mayormente reflexiones que pertenecen a la fase Anatasa del TiO_2 , mientras que al usar etanol como solvente se promovió la formación de las fases rutilo y anatasa del TiO_2 , lo cual induce a la incorporación de mayores concentraciones de oxígeno dada la formación de ambas fases y una mejor estequiometría por parte de las capas elaboradas con TDIPA disuelto en etanol. No obstante, en las celdas solares a base de perovskita se requieren capas de TiO_2 en fase anatasa con espesores menores a 100 nm, por lo cual se espera que las capas no sean completamente estequiométricas (TiO_x) [10].

3.2.4. Transmitancia por espectrofotometría UV-vis

La transmitancia de las muestras varió dependiendo del espesor y de la muestra por sí misma. En el rango de longitudes de onda de 400 a 800 nanómetros se apreciaron transmitancias por encima del 40% a excepción del grupo s0, en el cual las muestras tuvieron espesores medidos entre 400 y 600 nm. El borde de absorción en todas las muestras se encontró alrededor de 380 nm cuyo valor en energía corresponde a 3.26 eV.

En los espectros de transmitancia, en la figura 3.8, se apreciaron los efectos del espesor en el porcentaje de transmitancia de las muestras. Para la obtención del espesor de la muestra, aparte del medido por perfilometría, se usó el método de *Manifacier* [11] a través de máximos o mínimos contiguos ($M=1$) del espectro de transmitancia, las longitudes de onda y el índice de refracción (n_r) en la que suceden éstos cambios en el espectro del material. Los espesores de las capas resultaron de 100 a 600 nm, donde las muestras más gruesas estuvieron relacionadas con las soluciones de mayor concentración molar de TDIPA y tiempo de depósito.

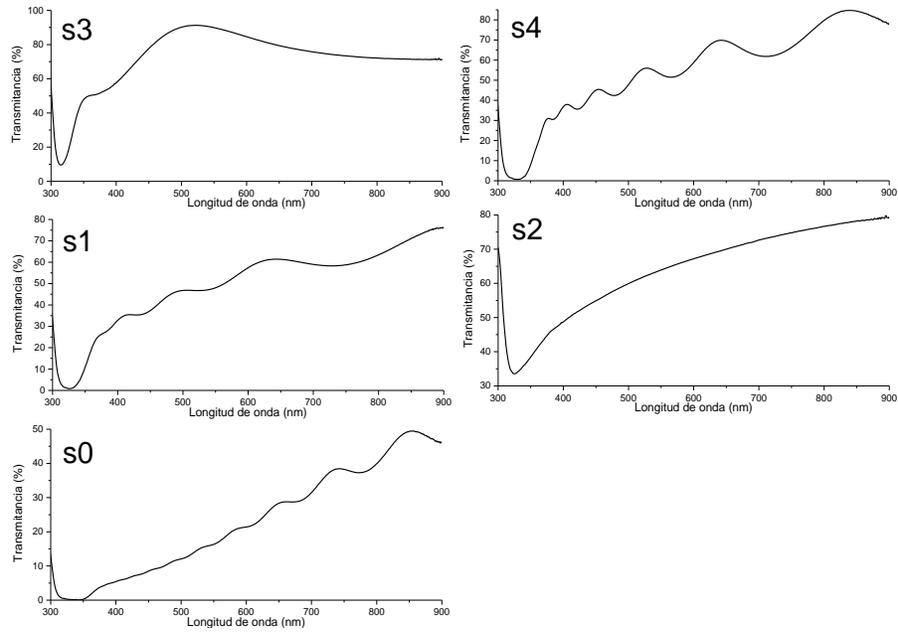


Figure 3.8. Espectros de transmitancia obtenidos de las capas de TiO_2 .

Se utilizaron los datos de transmitancia para hacer los gráficos de $Tauc$ (se muestran en la figura 3.9). Los valores de energía extraídos de los gráficos de $Tauc$ indicaron que el ancho de banda prohibida de energía está en 3.2 eV, dado el borde de absorción de las capas. En las gráficas se tuvieron anchos de banda prohibidos similares a lo reportado en la literatura [12] y correspondientes al TiO_2 .

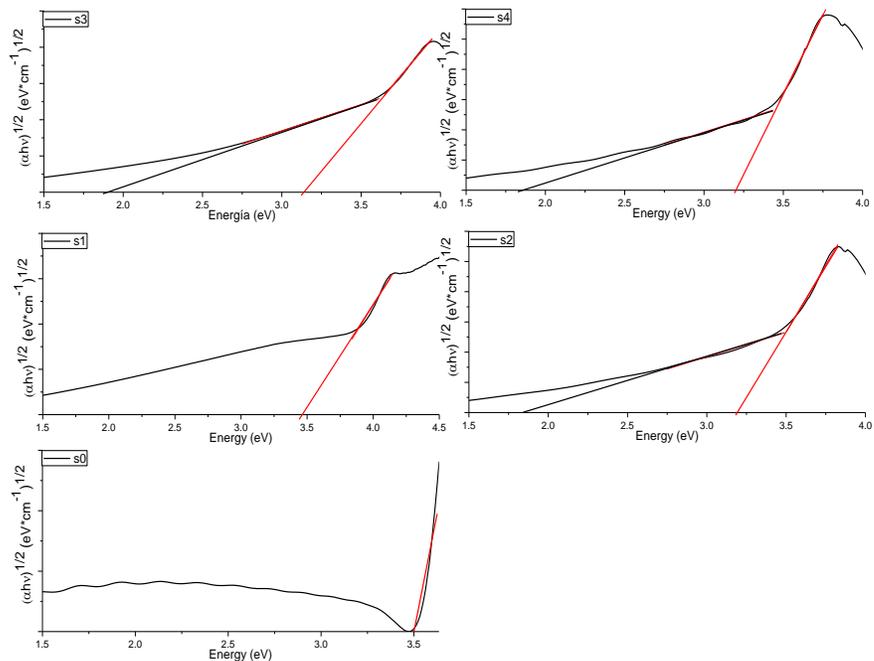


Figura 3.9. Gráficos de $Tauc$ obtenidos de los espectros de transmitancia de las capas de TiO_2 .

En los gráficos de Tauc de las muestras s2, s3 y s4, se apreció una segunda pendiente de absorción. Se realizó un ajuste lineal a ésta pendiente extra, cuya intersección resultó en valores de energía entre 1.75 – 1.85 eV. Ésta segunda transición corresponde al nivel de energía introducido por las vacancias de oxígeno en 1.8 eV por debajo de la banda de conducción [13], produciendo un nivel profundo que actúa como centro de recombinación de los pares $e^- - h^+$ como se muestra en la figura 3.10.

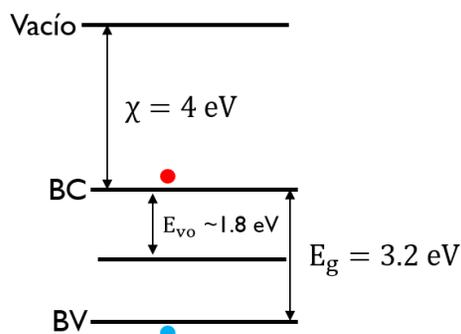


Figura 3.10. Ancho de energía prohibida del TiO₂ en fase Anatasa. Se incluyen la afinidad electrónica (χ) y el nivel introducido por las vacancias de oxígeno (E_{vo}).

En la tabla 3.5 se enlistan los valores de ancho de banda prohibida y de espesor de las muestras obtenidas por el método de *Tauc* y *Manifacier*, respectivamente. En la tabla se agregó la localización del nivel debido a las vacancias de oxígeno.

Tabla 3.5. Dispersión de los anchos de banda prohibida y del espesor obtenido por el método de *Manifacier*.

Grupo de muestras	Ancho de banda (E_g) de TiO ₂ (eV)	Nivel de vacancias de Oxígeno (E_{vo}) (eV)	Espesor por <i>Manifacier</i> (nm)
s0	3.40±0.12	-	695.2
s1	3.30±0.10	-	390.6
s2	3.15±0.05	1.85±0.01	-
s3	3.13±0.02	1.87±0.03	133.5
s4	3.16±0.04	1.84±0.02	540.8

Los resultados de las caracterizaciones de las capas de TiO₂ permitieron contrastar a los parámetros de obtención, la morfología superficial, la estructura y el espesor ideales para la capa selectiva de electrones. Por lo tanto, se estandarizó el método de rocío químico utilizando un determinado solvente (butOH), presión de N₂ (20 psi), molaridad de TDIPA (0.275 M) en la solución, distancia (12 cm) y tiempo de depósito (30 segundos). Se obtuvieron espesores de 36±2 nm, los cuales al ser comparados con los valores de espesor medidos por perfilometría de 44±3 nm presentan diferencias menores a 8 nm.

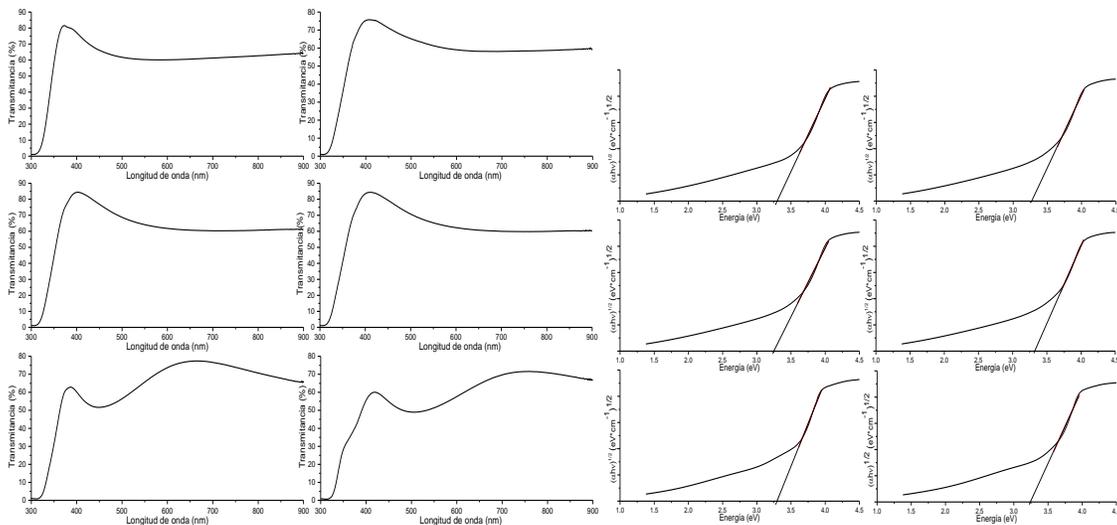


Figura 3.11. Transmitancia y gráficos de $Tauc$ de capas de TiO_2 elaboradas con el método estandarizado de rocío químico.

En la figura 3.11 se presentan las muestras que fueron obtenidas por rocío químico utilizando el método estandarizado. Éstas muestras presentaron transmitancias promedio por encima de 60% y espesores por debajo de 50 nanómetros. En los gráficos de $Tauc$ se obtuvo la transición que corresponde al ancho de banda prohibida (E_g) del TiO_2 en fase anatasa que las capas presentaron en 3.25 ± 0.05 eV, sin embargo no se apreció claramente la segunda transición correspondiente al nivel de vacancias de oxígeno que se encuentra alrededor de 1.8 eV por debajo de la banda de conducción [13].

3.3. Capas de perovskita de haluros metal-orgánicos (PHMO)

Con el fin de facilitar el análisis de las capas de perovskita realizadas se nombró prskt0 al grupo de capas elaboradas con $PbI_2:MAI$ (1:1 M). Partiendo de ésta capa, se incrementó la concentración de $[MAI]$ y se disminuyó la concentración molar de $[MAI]$ en pasos de 0.25 M, por lo que prskt1 es el nombre para las capas elaboradas usando PbI_2 (1M): MAI (0.75 M) + MAI (0.25M), prskt2 para las capas elaboradas usando PbI_2 (1M): MAI (0.5 M) + MAI (0.5M), prskt3 al usar PbI_2 (1M): MAI (0.25 M) + MAI (0.75M) y por último, prskt4 es el nombre para las capas elaboradas usando solo PbI_2 y MAI en una relación de 1:1 M.

3.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías de las capas, en la figura 3.12, presentaron morfologías superficiales similares. Como se aprecia en la figura 3.12, las películas mostraron la formación de

microestructuras que parecen barras alargadas. Las capas obtenidas con una mayor concentración de MACl en la solución precursora presentaron una mejor cobertura superficial que aquellas con concentraciones menores de cloro en la solución precursora.

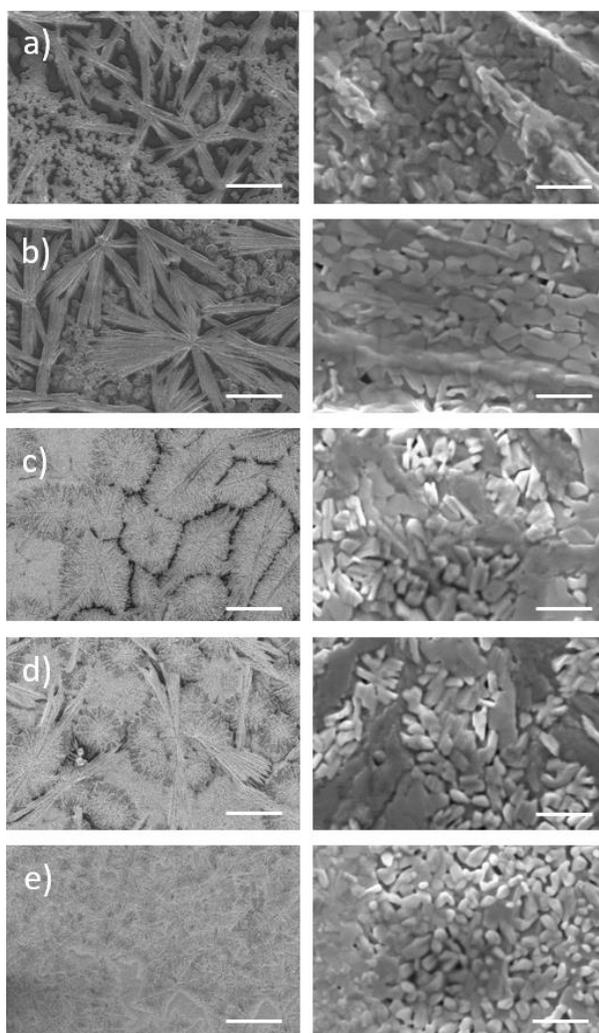


Figure 3.12. Imágenes de SEM de las muestras $\text{MAI}_{1-x}+\text{MACl}_x:\text{PbI}_2$ para una concentración molar “x” en la solución igual a a) 0, b) 0.25, c) 0.5, d) 0.75 y e) 1 M. Las barras de escala de la izquierda representan $50\ \mu\text{m}$ y $1\ \mu\text{m}$ para las imágenes de la derecha.

También se observó que para concentraciones altas de cloro en la solución las películas presentaron mejor compactibilidad. Por otro lado, al incrementar la concentración de MAI en la solución se manifestaron micro-estructuras con apariencia de flores compuestas de barras delgadas de material, congruente con las morfologías superficiales que presentan las capas de PbI_2 y MAPbI_3 en la literatura [14]. Para las muestras con concentraciones mayores de MAI se observó una buena coalescencia de los cristalitas, sin embargo, al utilizar concentraciones mayoritarias de MAI en la solución se promovió en éstas capas la

manifestación de micro-estructuras con forma de flores, lo cual induce la disminución en la cobertura superficial. La presencia de cloro en la solución precursora mejoró la cobertura superficial en los arreglos con forma de flores.

Mediante el software de imageJ en las muestras prkst0 de MAPbI_3 , donde se tuvieron áreas de las barras alargadas (ajustadas a paralelogramos) resultando en áreas promedio de $310 \mu\text{m}^2$ con una desviación estándar de 68 nanómetros. Éstas muestras presentaron tamaños del área del aglomerado de $0.100 \mu\text{m}^2$ con una desviación estándar de $0.060 \mu\text{m}^2$. En el caso de las capas del grupo prkst1 el área promedio del arreglo tetraedral (barras alargadas) fue de $110.4 \mu\text{m}^2$ con una desviación estándar de $31 \mu\text{m}^2$. En éstas muestras se presentó un área promedio de los aglomerados de $0.192 \mu\text{m}^2$ con una desviación estándar de $0.054 \mu\text{m}^2$. Al aumentar la concentración de cloro en la solución el tamaño del cúmulo incrementó como puede observarse en las micrografías de las muestras de prkst2 de donde fueron extraídos las áreas promedio de 5.23mm^2 con una desviación estándar de 1.67mm^2 , lo cual deja claro el incremento en la cobertura de la capa. Por otro lado, en el grupo de muestras prkst4 la cobertura de la capa es casi total por lo cual se optó por medir las áreas oscuras, que bien podrían tener el depósito de una capa muy fina. Éstas presentaron un área promedio de $1.31 \mu\text{m}^2$ con una desviación estándar de $0.29 \mu\text{m}^2$. No obstante, no se pudo obtener el tamaño de los aglomerados de los grupos de muestras prkst3 y prkst4 ya que se tuvo la formación de cristalitas de perovskita más pequeños sobre una capa ya formada de perovskita, como se aprecia en las micrografías de las capas de éstos grupos.

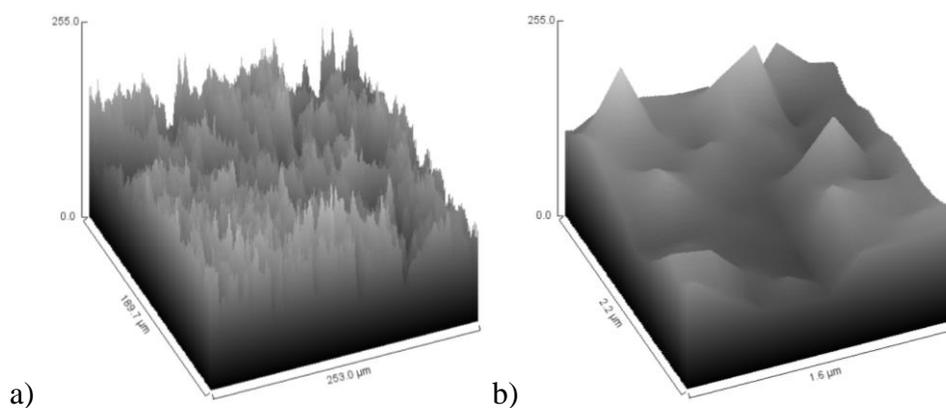


Figura 3.13. Morfología superficial de las capas prkst0 y prkst4, respectivamente.

En la figura 3.13, se presenta una reconstrucción de la superficie de las muestras del grupo a) prkst0 y b) prkst4 con el software de imageJ. Ésta imagen fue el resultado de la reconstrucción de la micrografía partiendo de los valores en los ejes de las ordenadas y

abscisas extraídos y donde la coordenada z representa los cambios en el contraste (escala de grises) correspondientes a los cambios morfológicos en la superficie con valores de $z = 0$ bits (negro) hasta 255 bits (blanco). En ésta figura se apreció la marcada diferencia morfológica y de cobertura que hay entre las muestras con y sin cloro, indicando a la introducción de cloro como benéfica para el mejoramiento de la cobertura en las capas de perovskita.

3.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

En los gráficos de difracción de rayos X se presenta la evolución de las líneas de difracción conforme se incrementó la concentración de MAcl en la solución precursora, como se aprecia en la figura 3.14. Los difractogramas presentaron principalmente dos líneas intensas de difracción localizadas en 14.102° y 28.393° (2θ) correspondientes a los planos (002) y (220), respectivamente, de la estructura cristalina tetragonal del MAPbI_3 con grupo espacial $I4cm$ y constantes de red $a = 8.859 \text{ \AA}$ y $c = 12.65 \text{ \AA}$, datos tomados del PDF no.: 01-083-7582.

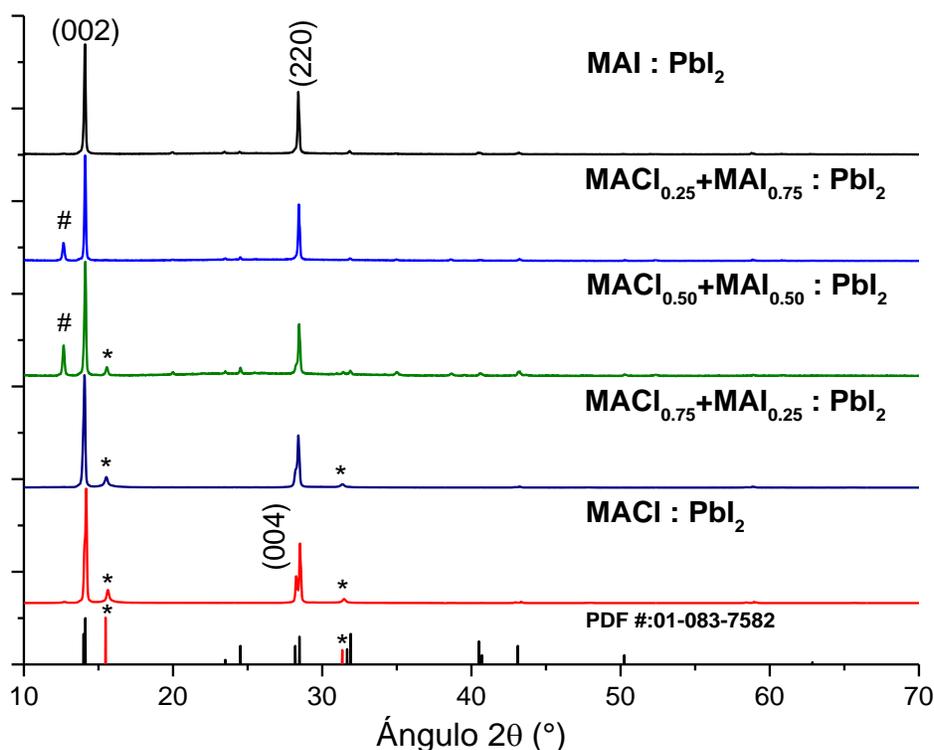


Figura 3.14. Conjunto de difractogramas resultado de variar las concentraciones de MAcl y MAI en la solución. Las líneas rojas con un asterisco corresponden a las líneas de difracción de perovskita de triclورو $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ (*) y con el símbolo numérico se refiere al PbI_2 residual (#).

En los difractogramas de la figura 3.14 también se presentaron líneas atribuidas a la manifestación de cristalitas de perovskita de MAPbCl_3 con estructura cristalina cúbica y un

espacio de grupo de simetría *Pm-3m*. Éstas líneas de difracción del tricloruro de plomo metilamonio representan a los cristallitos orientados en los planos (100) y (200), correspondientes a los picos localizados en 15.55° y 31.34° (2θ), los cuales se tomaron de la base de datos cristalográficos abierta (COD) con entrada #7231905. La constante de red “*a*” para ésta fase de perovskita cúbica fue de 5.687 \AA . Para las capas preparadas con la mezcla de haluros de metilamonio (MAI y MACl), la presencia de cloro en la solución precursora da lugar a la formación de MAPbCl_3 [15], aunque Stone et al. sugieren que éstas líneas de difracción son debidas a la fase $\text{MA}_2\text{PbI}_3\text{Cl}$ resultado de la mezcla de PbCl_2 y MAI [16]. De acuerdo con Stone et al., se tiene la transformación de $\text{MA}_2\text{PbI}_3\text{Cl}$ a MAPbI_3 como consecuencia del tratamiento térmico. No obstante, en éste trabajo se usaron como precursores de perovskita al PbI_2 , MAI y el MACl y se obtuvo principalmente MAPbI_3 .

Se realizó un ajuste con una función *Voigt* a la línea de difracción en $\sim 14^\circ$ que resultó en el traslape de las líneas de difracción localizadas en 13.99° y 14.12° (2θ) correspondientes a los planos (002) y (110), respectivamente. En la figura 3.15 b) se observa que al incrementar la concentración de cloro en la solución los difractogramas de las capas resultantes presentaron el apantallamiento de la reflexión en 31.85° (2θ) perteneciente al MAPbI_3 debido a la amplia reflexión en 31.34° (2θ) relacionada al MAPbCl_3 . En la tabla 3.6 se presenta una comparación de las constantes de red obtenidas de perovskita tetragonal (MAPbI_3) y de perovskita cúbica (MAPbCl_3), así como la desviación de éstos valores con respecto a los reportados para éstas perovskitas.

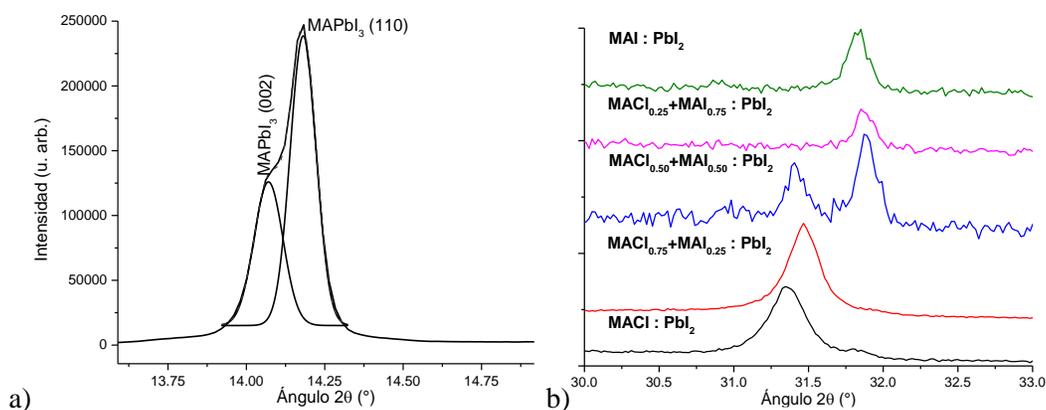


Figura 3.15. Traslape de las líneas de difracción por su cercanía en a) $\sim 14^\circ$ y b) 31.5° (2θ).

Los valores de constantes de red se presentan en la tabla 3.6. En ambas fases de perovskita se obtuvo una desviación menor a 0.06 \AA , lo cual corroboró la presencia de

perovskita con estructura tetragonal, y al introducir MACl se manifestó perovskita con estructura cúbica en las capas.

Tabla 3.6. Parámetros de red de las estructuras cristalinas de perovskita tetragonal y cúbica con respecto a la concentración molar de MACl (x) en la solución precursora.

Perovskita y conc. de MACl (x)	Planos (hkl) y ángulos de difracción 2θ (°)	Constantes de red (Å)	Desviación de las constantes de red (Å)
MAPbI ₃ (x=0)	(002), 14.09 (220), 31.85	a = 8.88 c = 12.57	1.8x10 ⁻² 5.7x10 ⁻²
MAPbI ₃ (x=0.25)	(002), 14.10 (200), 31.85	a = 8.88 c = 12.57	1.8x10 ⁻² 5.7x10 ⁻²
MAPbCl ₃	(100), 15.49	a = 5.72	2.3x10 ⁻²
MAPbI ₃ (x=0.5)	(002), 14.12 (200), 31.87	a = 8.87 c = 12.57	9.9x10 ⁻³ 5.7x10 ⁻²
MAPbCl ₃	(100), 15.55	a = 5.69	7.7x10 ⁻³
MAPbI ₃ (x=0.75)	(002), 14.18 (200), 31.85	a = 8.83 c = 12.59	1.7x10 ⁻² 4.2x10 ⁻²
MAPbCl ₃	(100), 15.61	a = 5.67	7.7x10 ⁻³
MAPbI ₃ (x=1)	(002), 14.08 (200), 31.83	a = 8.83 c = 12.59	1.7x10 ⁻² 4.2x10 ⁻²
MAPbCl ₃	(100), 15.52	a = 5.70	9.2x10 ⁻³

Con la finalidad de conocer la orientación preferencial o la tendencia a orientarse de los cristalitas de perovskita tetragonal (MAPbI₃), si la hay, se obtuvieron los factores de textura con la ecuación 2.3. En la tabla 3.7 se presentan los coeficientes de textura, los planos y ángulos de difracción correspondientes. En la tabla se remarcó el coeficiente de textura mayor, el cual indicó la tendencia de los cristalitas de perovskita tetragonal a orientarse en ese plano. En las capas los cristalitas de MAPbI₃ presentaron la tendencia a orientarse en el plano (002) que es paralelo al sustrato, mientras que los cristalitas de perovskita orientados en la familia de planos {hk0} resultaron perpendiculares al mismo.

Tabla 3.7. Coeficientes de textura para los planos difractados por rayos X de la estructura de perovskita tetragonal con respecto a la concentración molar de MACl (x) en la solución precursora.

Perovskita y conc. de MACl (x)	Ángulo de difracción 2θ (°)	Orientación cristalina (hkl)	Coefficientes de textura
MAPbI ₃ (x=0)	14.1021	(002)	5.408
	28.3939	(220)	2.802
	31.8506	(114)	0.351
MAPbI ₃ (x=0.25)	14.1021	(002)	5.589
	20.0048	(200)	0.167
	28.4545	(220)	2.734
	31.8506	(310)	0.321
	43.2315	(330)	2.384
MAPbI ₃ (x=0.5)	14.1223	(002)	5.744
	20.0048	(200)	0.545
	28.4545	(220)	2.413
	31.8708	(310)	0.629
	43.2518	(330)	8.802
MAPbI ₃ (x=0.75)	14.1829	(002)	5.685
	28.5152	(220)	2.694
	31.8506	(310)	0.045
	43.2518	(330)	1.880
MAPbI ₃ (x=1)	14.1829	(002)	5.632
	28.5152	(220)	2.077
	31.8506	(310)	1.395

Los resultados del ajuste lineal a las gráficas obtenidas por *W-H*, figura 3.16, se presentan en la tabla 3.8 donde se aprecia la policristalinidad de las capas y la tendencia de los cristalitos a orientarse en el plano (002) de la estructura de perovskita tetragonal, a excepción del grupo de muestras con una concentración molar de MACl de 0.5 M las cuales son aún más policristalinas.

Se ajustó nuevamente el ensanchamiento de la línea de difracción restando el ensanchamiento instrumental con la relación 2.5. Ésto con el propósito de obtener la desviación estándar del tamaño de cristalito por *Debye-Scherrer (D-S)*, las microtensiones en la red cristalina por *Williamson-Smallman (W-S)* y compararse con la desviación estándar del tamaño de cristalito y tensión obtenidas a través del método de *Williamson-Hall (W-H)*. Los resultados están resumidos en la tabla 3.8.

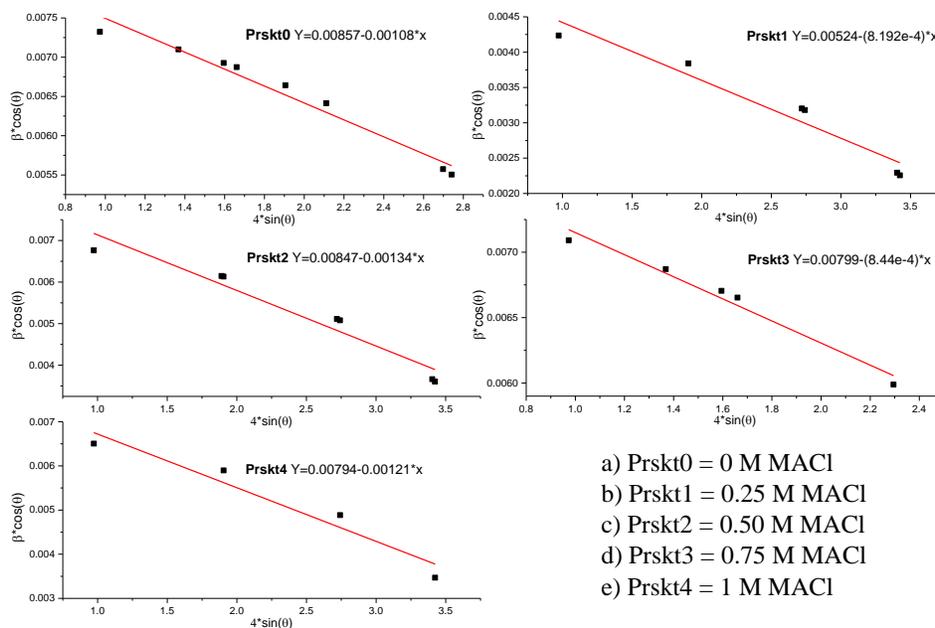


Figura 3.16. Ajuste lineal de la gráfica $4 \cdot \sin \theta$ vs $\beta \cdot \cos \theta$ de los grupos de muestras a) prkst0, b) prkst1, c) prkst2, d) prkst3 y e) prkst4 con reflexiones de la fase de perovskita tetragonal del MAPbI_3 obtenidas a partir de las ecuaciones de $W-H$.

El tamaño de cristalito de las líneas de difracción con un ancho medio menor llegó a presentar tamaños de cristalito por encima de 70 nm. El tamaño de cristalito de la fase de perovskita tetragonal presentó una ligera disminución, mientras que aumentaba el tamaño de cristalito de la fase de perovskita cúbica conforme se incrementó la concentración de MACl en la solución.

Tabla 3.8. Desviación estándar de los tamaños de cristalito obtenidos por $D-S$, la tensión obtenida por $W-S$ y comparados con el resultado de la desviación estándar del tamaño de cristalito y la tensión de la red obtenidos por $W-H$.

Método	Debye-Scherrer	Williamson-Smallman	Williamson-Hall	Desviación estándar (σ)	
Grupo de Muestras	τ (nm)	$\xi \times 10^{-3}$	τ (nm)	$\xi \times 10^{-3}$	τ (nm)
prskt0	45.0±5	1.25±0.45	18.86±3	-1.08	16.57
prskt1	44.8±5	1.45±0.80	23.77±3	-1.16	19.14
prskt2	39.7±10	1.02±0.70	24.10±7	-1.30	15.83
prskt3	41.3±3	1.42±0.75	19.11±2	-1.29	16.30
prskt4	46.1±4	0.90±0.35	23.90±4	-1.21	14.04

La desviación estándar que se realizó a los tamaños de cristalitos de las capas presenta dispersiones de hasta 20 nm en su valor, ésto es debido a la policristalinidad de las capas y las dispersiones en el tamaño de cristalito obtenido de cada línea de difracción de los

difractogramas. La densidad de dislocaciones obtenida a través de la relación de W-S (2.7) en las capas de perovskita presentaron valores que oscilan entre 1.89×10^{14} y $2.70 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, dada la naturaleza de la película policristalina de la capa con espesor de $300 \pm 50 \text{ nm}$.

No obstante, en todas las capas de perovskita con el ajuste en el ancho medio de las líneas de difracción más intensas, se presentaron tamaños de cristalito de $70 \pm 5 \text{ nm}$ que brindan densidades de cristalitos por debajo de $7 \times 10^{23} \text{ cm}^{-2}$. Éstos valores indicaron la policristalinidad de las muestras, la densidad de dislocaciones relacionada con los defectos en la red cristalina y la tendencia de los cristalitos a orientarse en el plano (002). Por otro lado, el tamaño de cristalito promedio por *D-S* fue de $50 \pm 3 \text{ nm}$, tomando la línea de difracción más intensa de MAPbCl_3 localizada en 15.5° (2θ).

Los cambios en los valores de constantes de red obtenidos se atribuyeron a la presencia de cristalitos de perovskita tetragonal y cúbica. La tensión en la red cristalina llegó a su máximo cuando se tuvo una concentración equimolar de los precursores de metilamonio (0.5:0.5 M). La presencia de los cristalitos de perovskita cúbica, posterior al tratamiento térmico de las capas, produjo tensiones en la red cristalina por compresión (tensión con signo negativo) debido a la presencia de ésta fase. Las constantes de red de ambas fases de perovskita tienden a acoplarse, provocando la compresión de constante *c* de la estructura tetragonal. Ésto concuerda con la tendencia de los cristalitos de MAPbI_3 a orientarse en el plano (002), mientras que al incrementar la concentración de cloro en la solución éstos aumentan la tendencia de los cristalitos a orientarse en dirección normal al plano (110) de perovskita, cuyas reflexiones se traslapan al usar concentraciones en la solución precursora de 0.75 y 1 M de MACl , como se observa en la figura 3.15 a). Ésto último indicaría el acoplamiento del plano formado por las constantes de red *a-b* y *a-c* de la estructura tetragonal con la estructura cúbica, como se muestra en la figura 3.17.

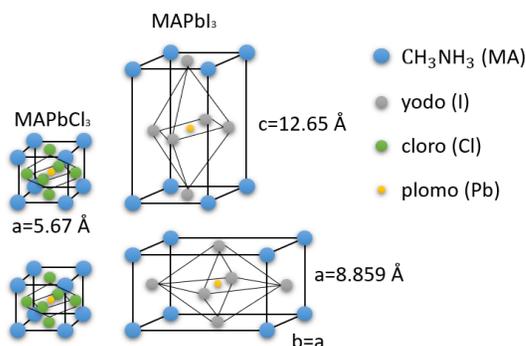


Figura 3.17. Estructuras cristalinas de la fase de perovskita cúbica (MAPbCl_3) y tetragonal (MAPbI_3).

De acuerdo con la regla de Ostwald-Volmer [17]; la fase de tri-cloruro de plomo metilamonio o la fase cúbica ($\text{MA}_2\text{PbI}_3\text{Cl}$) propuesta por Stone et al. [16] cristalizará primero ya que tiene una densidad menor. El tratamiento térmico causó la transformación de la fase cúbica de perovskita a la fase tetragonal de perovskita como es descrito por P. Pistor et al. y A. Binek et al. [18], [19], respectivamente.

La composición de la mezcla de fases de perovskita resultante dependió de la concentración de cloro en la solución precursora y el tiempo que se trató térmicamente. Posiblemente, la coexistencia de éstas dos fases provocó desajustes en la red cristalina y los defectos causados por su acoplamiento promovieron las diferentes morfologías superficiales, que se aprecian en la figura 3.13. Las películas realizadas con mayores concentraciones de MACl en la solución precursora mejoraron la morfología superficial y cobertura.

3.3.3. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

Las concentraciones atómicas (% at.) de los elementos presentes en las capas son obtenidas a través de mediciones por espectroscopía de energía dispersiva (EDS). El análisis se enfocó solo en las concentraciones atómicas de plomo, yodo y cloro. Las concentraciones atómicas se enlistan en la tabla 3.9. Para todas las muestras se analizaron dos zonas (A1 y A2). La zona A1 es más brillante y tomada de las fronteras del aglomerado (barras alargadas) que conforman flores y la zona A2 presentó color y morfología superficial uniforme.

En la tabla 3.9 se presentan los resultados obtenidos por EDS para las películas de perovskita. En las películas elaboradas sin la introducción de cloro en la solución inicial ($\text{prskt0} = \text{MAI}:\text{PbI}_2$) mostraron en ambas zonas una relación de 1:4 de $\text{Pb}:\text{I}$, lo cual está relacionado a la formación de MAPbI_3 y adicionalmente al PbI_2 residual. Para las películas de prskt1 obtenidas con la solución precursora; $\text{MACl}_{0.25}+\text{MAI}_{0.75}:\text{PbI}_2$, se observó una baja concentración de cloro, de acuerdo con la baja concentración molar de MACl en la solución precursora. La relación de yodo a cloro es de aproximadamente 11:2 y para yodo a plomo cercana a 3:1 que correspondería a la estequiometría esperada para MAPbI_3 .

Tabla 3.9. Resumen de los porcentajes atómicos de yodo, plomo y cloro en dos regiones (A1 y A2) en las capas de perovskita.

Grupo de muestras de perovskita	Elemento	Energía (keV)	Porcentaje atómico (%)	Error (%)
MAI:PbI₂ (A1)	Pb	2.342	21.76	2.10
	I	3.936	78.23	1.70
MAI:PbI₂ (A2)	Pb	2.342	22.92	2.02
	I	3.936	77.07	1.63
MACl_{0.25}+MAI_{0.75}:PbI₂ (A1)	Pb	2.342	21.89	1.82
	I	3.936	66.07	2.50
	Cl	2.621	12.03	0.52
MACl_{0.25}+MAI_{0.75}:PbI₂ (A2)	Pb	2.342	20.47	1.69
	I	3.936	69.51	2.30
	Cl	2.621	10.01	0.47
MACl_{0.50}+MAI_{0.50}:PbI₂	Pb	2.342	21.71	1.66
	I	3.936	66.12	2.40
	Cl	2.621	12.15	0.44
MACl_{0.75}+MAI_{0.25}:PbI₂ (A1)	Pb	2.342	20.87	3.18
	I	3.936	60.04	4.37
	Cl	2.621	19.07	0.90
MACl_{0.75}+MAI_{0.25}:PbI₂ (A2)	Pb	2.342	21.04	6.16
	I	3.936	65.30	8.44
	Cl	2.621	13.65	1.74
MACl:PbI₂ (A1)	Pb	2.342	20.31	1.96
	I	3.936	50.44	2.74
	Cl	2.621	29.24	0.56
MACl:PbI₂ (A2)	Pb	2.342	20.10	1.82
	I	3.936	53.23	2.52
	Cl	2.621	26.67	0.52

Las capas de prskt2 con la relación equimolar de los precursores del haluro de metilamonio (0.5 M de MAI/ 0.5 M de MAI = 1) presentaron una relación atómica de yodo a plomo cercana a 3:1, de acuerdo con la formación de MAPbI₃ y de PbI₂ residual. En éste caso la relación atómica de I:Cl es de 5:1. En las capas de prskt3 (MACl_{0.75}+MAI_{0.25}:PbI₂), la zona A1 y más brillante presentó mayores concentraciones de cloro en comparación a la zona A2. Por lo tanto, la fase primigenia de la solución depositada presentó una transición de fase a través de la segregación de cloro durante el tratamiento térmico, lo cual explicaría la presencia cristalitas de dos fases de perovskita; MAPbI₃ y MAPbCl₃ en las capas. La competencia de los precursores por reaccionar y la transformación de fase de la solución [20] tuvieron un rol muy importante en la distribución del cloro en las capas.

En el grupo de capas prskt4 (MAI:PbI₂) se presentó una relación atómica de Pb:I de 2:5, la cual indica la presencia de MAPbI₃ y adicionalmente, una mayor concentración de MAPbCl₃ en las capas. Por otro lado, en la superficie y fronteras de grano de las capas (nombradas como zonas A1 en EDS) se presentó una mayor concentración de [Cl], lo cual sugiere la segregación de la perovskita a base de cloro y la transformación de ésta fase cúbica a la fase tetragonal del MAPbI₃ como propone Stone et al. [16]. Ésto también corresponde con un ligero incremento en la concentración del haluro de plomo (PbI₂).

3.3.4. Espectroscopía Raman

Con el propósito de profundizar en las propiedades estructurales de las fases de perovskita presentes en las capas, se realizó adicionalmente el análisis por espectroscopía Raman. En todos los espectros Raman de las películas de perovskita que se muestran en la figura 3.18, se presentaron bandas intensas relacionadas a los modos vibracionales del PbI₂ [21] y MAPbI₃ [22]. La energía de los fonones que produce el MAPbI₃ es muy cercana a la energía de los fonones que produce el arreglo octaedral del Pb-I [23], por lo cual, éstos presentaron modos de vibración muy cercanos en el espectro de corrimiento Raman.

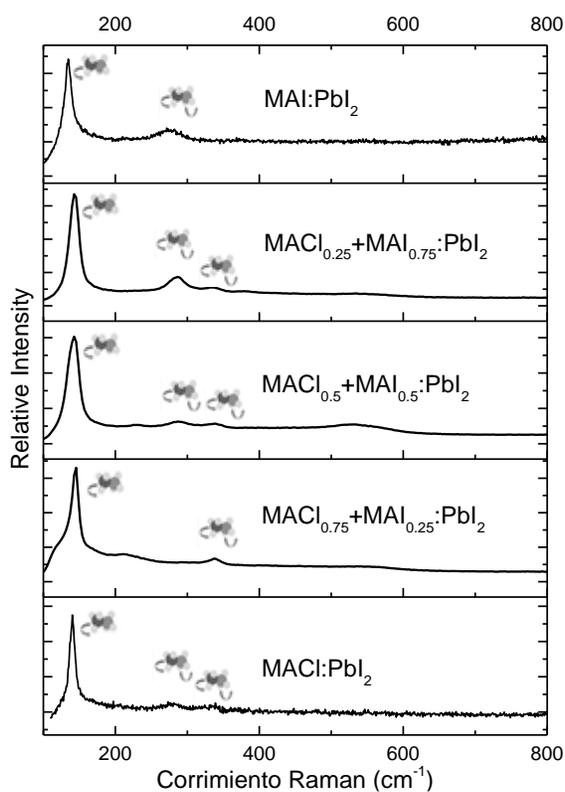


Figura 3.18. Espectroscopía Raman de las muestras de perovskita (prskt0-prskt4).

El espectro Raman, en la figura 3.18, mostró solo modos vibracionales atribuidos a la excitación de los cationes de metilamonio (MA^+) los cuales se encuentran encerrados por arreglos octaedrales PbX_6 ($\text{X}=\text{I}, \text{Cl}$). En la porción analizada de las capas se encontró un modo vibracional intenso entre $134\text{-}140\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la excitación de los modos de “libración” de la subred de cationes de metilamonio [22], [23]. En las capas también se manifestaron dos modos de vibración adicionales localizados en 270 cm^{-1} y 340 cm^{-1} , ambos correspondientes a modos torsionales de la subred de cationes de metilamonio en el arreglo de perovskita [24], [25].

La evolución de los modos torsionales en los espectros Raman de las capas se vuelve evidente conforme se incrementó la concentración de cloro (a través de la introducción de MACl) en la solución precursora, dado el desvanecimiento del primer modo torsional y la consolidación del segundo modo torsional a mayores energías, como se aprecia en los espectros Raman de la figura 3.18. Éste comportamiento se relacionó con los cambios morfológicos que experimentan las películas al incrementar la concentración de cloro en la solución precursora [19].

En la figura 3.18, se observó también un modo vibracional entre $550\text{ y }600\text{ cm}^{-1}$ que no está reportado para perovskitas de haluros metal-orgánicos, sino para PbI_2 [21] cuya intensidad incrementó para muestras con mayores concentraciones de PbI_2 sin reaccionar. Ésto último sucede en las muestras con concentración de 0.25 M y 0.5 M de MACl en la solución precursora.

Los modos vibracionales presentes en las películas de perovskita se resumen en la tabla 3.10. Los cambios en los modos vibracionales, así como la modificación en la composición de la mezcla de fases de perovskita en las capas se relacionó directamente a la introducción de cloro en la solución precursora como lo describe S. T. Williams et al. [26]. En la tabla 3.10 se enlistan los modos vibracionales que se manifiestan en los espectros Raman de las capas de perovskita.

Tabla 3.10. Modos de vibración presentes en las capas de perovskita.

Muestra	Modo vibracional Libración de MA ⁺ (cm ⁻¹)	Torsional de MA ⁺ (cm ⁻¹)	PbI ₂ [21] (cm ⁻¹)
Prskt0 (MAI : PbI ₂)	134.66	273.14	-
Prskt1	145.57	286.69, 336.96	500 - 600
Prskt2	145.57	230.51, 286.69, 339.79	500 - 600
Prskt3	148.41	210.76, 336.96	-
Prskt4 (MACl : PbI ₂)	140.27	281.36, 338.99	-

3.3.5. Transmitancia por espectrofotometría UV-vis

Los espectros de transmitancia óptica UV-vis se presentan en la figura 3.19. El borde de absorción en todos los casos estuvo alrededor de ~766 nm. Como se ha mencionado anteriormente, en las capas se tuvieron dos compuestos de perovskita por lo que el ancho de banda corresponde a un ancho de banda de energía prohibido efectivo. El ancho de banda efectivo en las capas se encontró en 1.61 eV, similar a lo reportado en la literatura [27], como se aprecia en las gráficas de Tauc y se considera que se tiene la contribución del MAPbCl₃ en concentraciones menores a 6%.

En los espectros de transmitancia se observó otro borde de absorción alrededor de 570 nm, atribuido a la presencia de PbI₂ en las capas. La presencia de PbI₂ en las películas no es necesariamente perjudicial, ya que éste puede ayudar a la pasivación de defectos interfaciales en celdas solares, como es reportado por T. J. Jacobsson et al. [28].

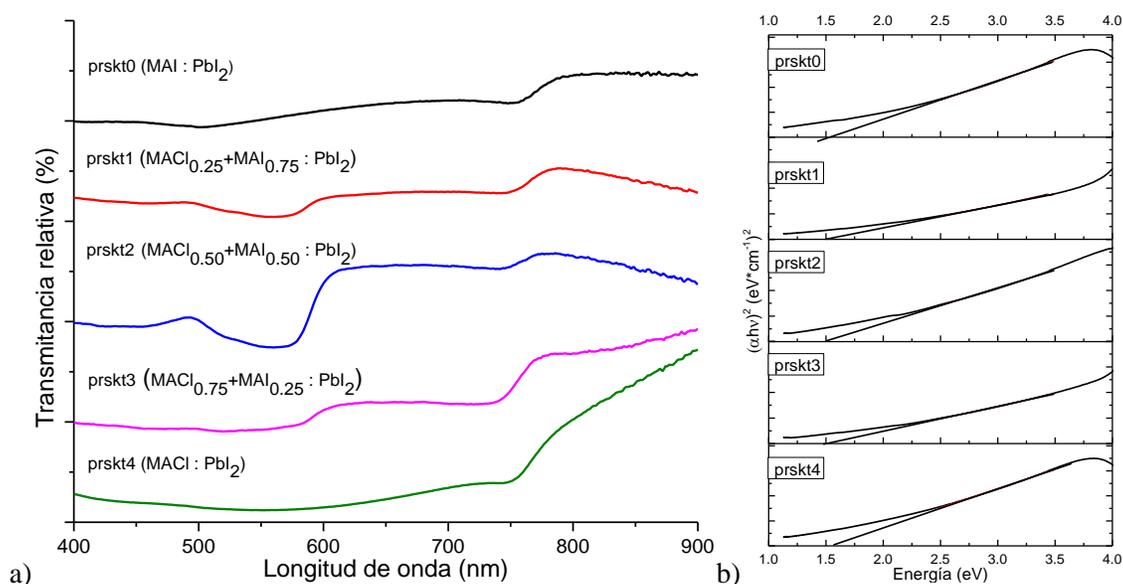


Figura 3.19. a) Transmitancia y b) gráficas de Tauc de las capas de prskt0-prskt4.

En la figura 3.20 se aprecia la variación en el ancho de banda conforme se introduce cloro a través del MACl y se enlistaron los resultados en la tabla 3.11. La variación en el ancho de banda efectivo está relacionada a la presencia de compuestos con cloro en las capas, como se cuantificó por EDS. El ancho de banda efectivo sugiere una concentración de MAPbCl₃ de ~6% en las capas. La presencia de compuestos con cloro también parece mejorar la estabilidad químico-térmica, ya que éstas capas presentaron una degradación más lenta al ser expuestas a condiciones de laboratorio por algunos días e inclusive semanas.

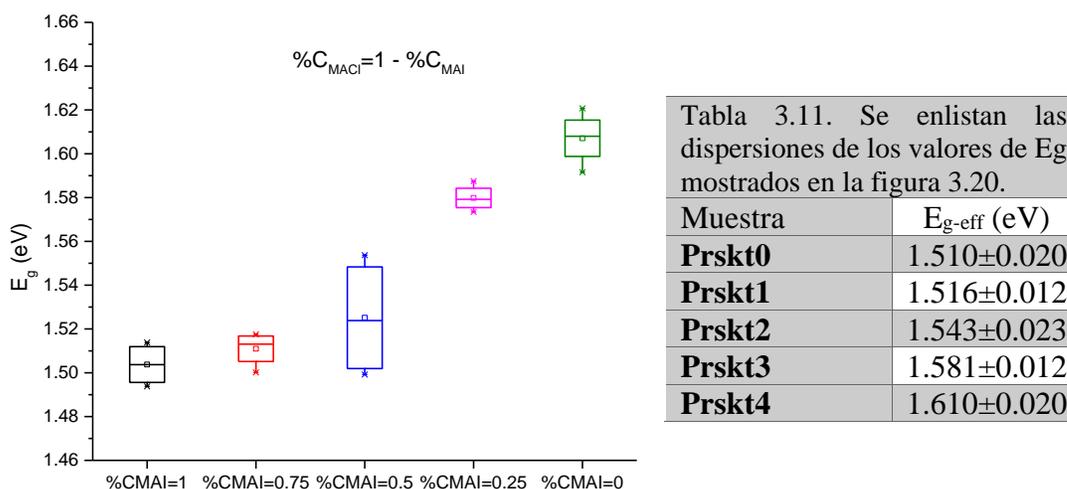


Figura 3.20. Gráfica de la variación del Eg como función de la introducción de MACl en la solución precursora.

Con los resultados de anchos de banda de energía prohibida efectivo se obtuvo una relación empírica entre las propiedades obtenidas y la variación de la concentración de MACl ($C_{MACl}=1-C_{MAI}$). Se estableció una relación empírica entre la concentración de MACl y el ancho de banda efectivo (E_{g-eff}) asumiendo la siguiente dependencia cuadrática:

$$E_{g-eff} = a_0 + a_1 * C_{MACl} + a_2 * (C_{MACl})^2$$

Los valores de los coeficientes resultaron de: $a_0=1.51$, $a_1=0.02$ y $a_2=0.08$ (eV), los cuales fueron calculados introduciendo los valores de concentración y su correlación con el Eg; solucionando las matrices de 3x3 resultantes, como se explicó en la metodología experimental en el capítulo 2. La relación empírica se ajustó de buena manera con los resultados experimentales obtenidos y con base en éstos se obtuvo una variación del ancho de banda efectivo entre 1.51 a 1.61 eV dependiendo de la concentración de MACl como se reportó en nuestro estudio [29].

En películas policristalinas de perovskita se presentaron cristalitas orientados en diferentes planos y defectos intrínsecos y extrínsecos. Éstos defectos cristalinos promovieron la manifestación de estados localizados o colas de banda dentro del ancho de banda prohibida del material. Para la obtención de las energías de Urbach o colas de banda (E_u) se usó la regla empírica de Urbach [30].

En la gráfica de E vs $\ln(\alpha)$, que se muestra en la figura 3.21, en la región de energías bajas y cercano al borde de absorción, se presenta una parte exponencial de la curva que corresponde a las colas de banda del material. Se ajustó linealmente ésta región y se extrajo de la pendiente el valor correspondiente a la energía de Urbach. En la tabla 3.12 se enlistan los resultados promedio de las muestras, el parámetro de bondad (o que tan bueno es el ajuste) y finalmente el error de éste.

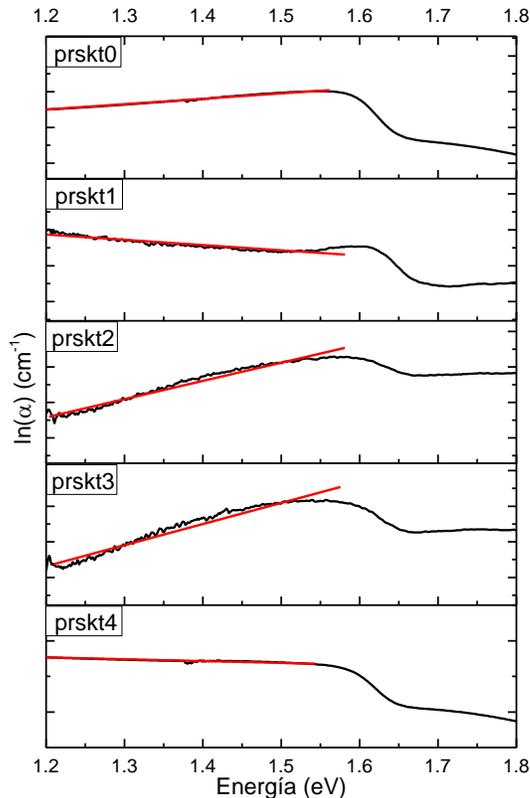


Tabla 3.12. Resumen de las energías de cola de banda obtenidas a través de la regla empírica de Urbach.

Grupo de muestras	E_u (eV)	R^2 del ajuste	Error ($\times 10^{-3}$)
prskt0	0.100 ± 0.020	0.975	0.65
prskt1	0.150 ± 0.050	0.943	3.54
prskt2	0.280 ± 0.010	0.971	3.10
prskt3	0.220 ± 0.040	0.958	4.73
prskt4	0.026 ± 0.005	0.988	0.51

Figura 3.21. A la izquierda los ajustes lineales de las gráficas de Energía vs $\ln(\alpha)$ y a la derecha la tabla 3.12.

En los ajustes lineales a las curvas (E vs $\ln(\alpha)$) se extrajeron los valores de los estados localizados que se encuentran entre 26 meV y 300 meV de la banda de conducción, los cuales reflejaron la buena calidad cristalina y la alta policristalinidad de las capas, respectivamente [30]. Las energías menores a 250 meV indicaron la presencia de estados localizados

producidos por intersticios de Pb (Pb_i), mientras que para los estados localizados con energías por debajo de 150 meV corresponden a anti-sitios de MA en sitios de yodo (MA_I) como se reportó en el trabajo de W.-J. Yin et al. sobre defectos puntuales en PHMOs [31]. No obstante, las capas que se elaboraron con la mezcla MAI+MACl presentaron mayor dispersión en los resultados, así como estados localizados con energía mayores. En la figura 3.22 se ilustran los niveles que producen los intersticios (Pb_i), los anti-sitios (MA_I , Pb_I , I_{MA} , I_{Pb}) y las vacancias (V_{Pb}) en las PHMO.

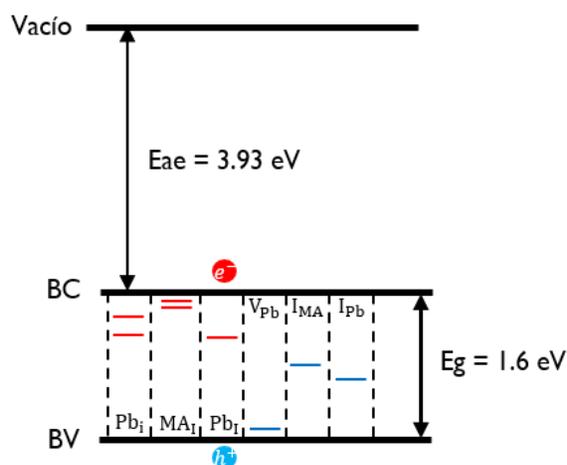


Figura 3.22. Diagrama de bandas de energía del $MAPbI_3$ donde se muestran los niveles producidos por los defectos puntuales, los cuales se indican en cada columna punteada tomados del trabajo de W.J. Yin et al. [31].

La concentración de cloro en la solución tuvo un rol importante en la capa ya que al tener 1 M de concentración de MACl las capas tienden a mostrar energías de cola de banda menores, lo cual sugeriría una mejor calidad cristalina. Ésto corresponde con la disminución de la intensidad relativa en la línea de difracción del PbI_2 , aunque al hacer $W-H$ se aprecia un incremento ligero de las microtensiones por compresión de la red, atribuido a la manifestación de cristalitas cúbicas de perovskita de triclóruo. No obstante, su presencia mejora la coalescencia de los cristalitas y promueve una cobertura superficial uniforme, lo cual se apreció en las micrográficas tomadas por SEM.

3.3.6. Fotoluminiscencia (PL)

Las mediciones de fotoluminiscencia (PL) en las capas de perovskita ($PbI_2:MACl$) se muestran en la figura 3.23. En las mediciones de PL de las capas se presentó un pico intenso cuyo máximo se localizó a una longitud de onda de 766 ± 1 nm, con un valor de energía de 1.616 ± 0.002 eV, el cual se encuentra dentro de una transición óptica entre 1.5 y 1.6 eV

reportada para MAPbI₃ [27]. Los picos de fotoluminiscencia presentaron altas intensidades a temperatura ambiente (300 K). Por otro lado, a bajas temperaturas (13 K) las señales de PL presentaron mayor intensidad relativa y la reducción del ruido en la señal. Las señales de PL de las capas de perovskita se ajustaron con una función *Voigt* (que es una deconvolución de las componentes *Gaussianas* y *Lorentzianas*) para una sola señal. Éstas presentaron un ajuste con r^2 de 0.999 ± 0.001 y no se apreciaron hombros en el pico de PL, descartando el análisis para múltiples picos en las señales; en la búsqueda de alguna banda atribuida a defectos.

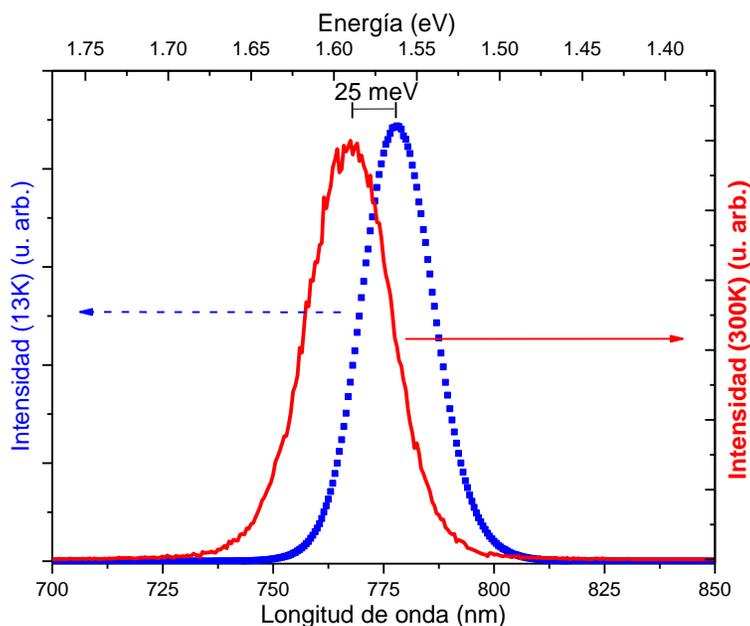


Figura 3.23. Espectro de fotoluminiscencia de las capas de MAPbI₃-Cl.

Los picos a diferentes temperaturas que se muestran en la figura 3.23 se atribuyeron a los excitones libres y se despreció la presencia de excitones enlazados, como reporta K. Wu et al. [32]. Adicionalmente, se compararon los espectros de PL tomados a temperatura baja (13 K) con los tomados a temperatura ambiente (300 K), donde se presentó un corrimiento en el azul de 25 meV en la localización del pico excitónico de PL en los espectros a 300 K. Éste corrimiento indica un cambio en el ancho de banda prohibido producido por la inclinación o el cambio de ángulo (*tilting*) de la estructura octaédrica de las PHMO (PbX₆) cuya hibridación de orbitales atómicos produce el ancho de banda de éste tipo de perovskitas, dejando de lado la débil aportación al E_g por parte del catión de MA [33].

3.4. Capas selectivas de huecos (HTL)

En éste tema se compararon las características morfológicas, estructurales y ópticas de las capas de P3HT y PEDOT:PSS.

3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las capas de PEDOT:PSS y P3HT, como se muestran en la fig. 3.24. Ambas micrografías presentaron morfologías superficiales compactas y con buena cobertura. La alta resistividad de las capas (espesor menor a 150 nm) provocó que la muestra se cargue por los electrones incidentes en la superficie y se oscurezca la capa. La morfología de la superficie de las capas poliméricas muestra ligeras variaciones, sin embargo, no se apreciaron hoyos (pinholes) en éstas capas poliméricas.

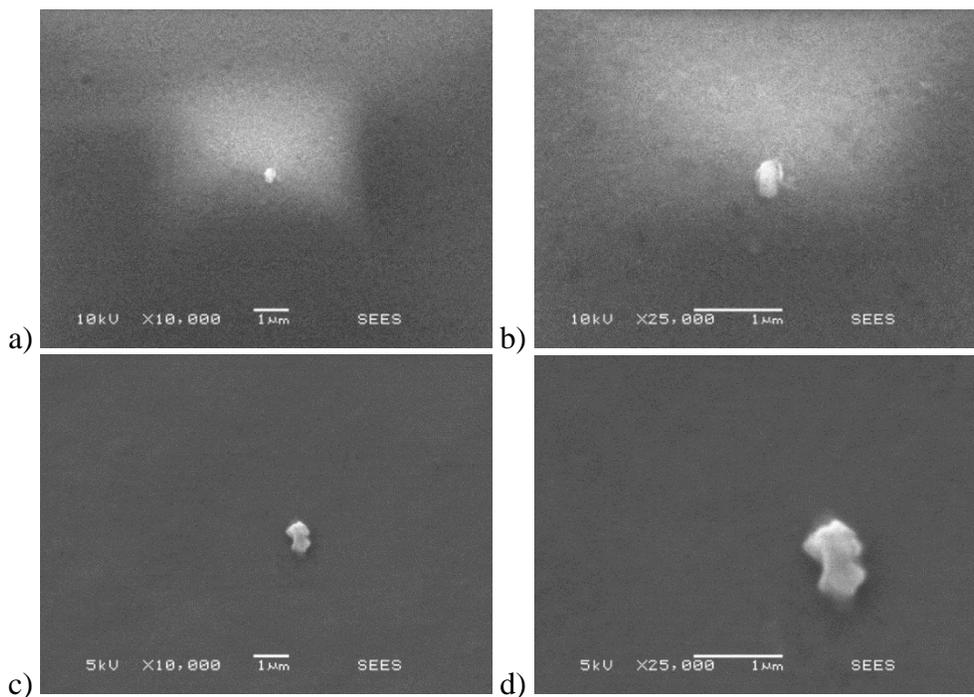


Figura 3.24. Micrografías de SEM con la morfología superficial de las capas a),c) P3HT y PEDOT:PSS b), d) realizadas con aumentos de 10000x y 25000x.

3.4.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Se profundizó el estudio superficial de las capas poliméricas conductoras a través de la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM). Las películas de P3HT, en contraste a las capas de PEDOT:PSS presentaron la formación de arreglos nanométricos o aglomerados aislados de material. No obstante, en las capas se tuvo una buena cobertura superficial como se aprecia en la figura 3.25.

Por otro lado, se observó que en ambos casos se presenta la cobertura completa de la capa y en la superficie mayormente se apreciaron aglomerados o clusters, los cuales parecen alineados a la fuerza centrífuga que aplica la rotación en el equipo cuando se depositó la solución precursora. Éstas formaciones en la superficie muestran el apilamiento de las cadenas poliméricas de estructura lamelar.

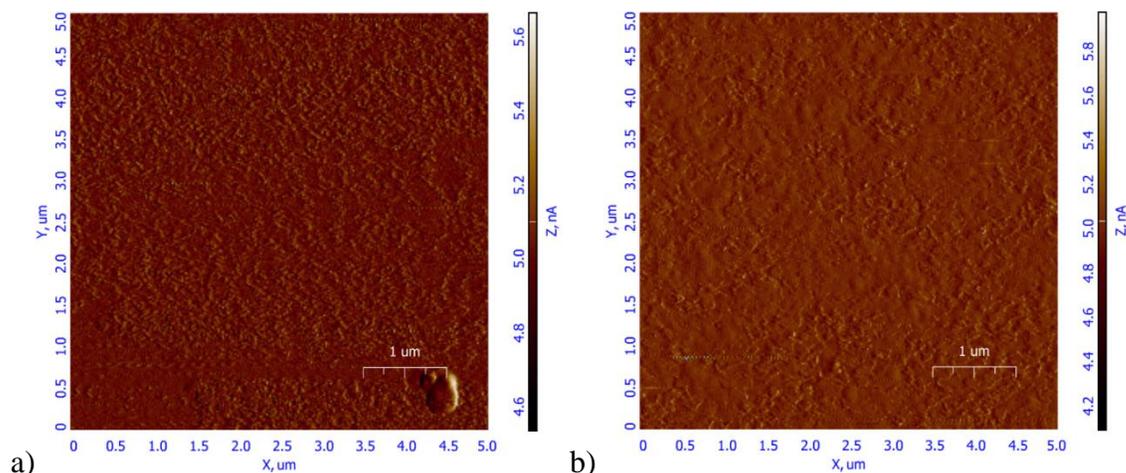


Figura 3.25. Análisis superficial por AFM de las capas de a) PEDOT:PSS y b) P3HT.

En las capas de P3HT se obtuvo una buena cobertura superficial, a pesar de no haber sido tratado térmicamente y presentaron la formación de aglomerados micrométricos. En la tabla 3.13, se presentan la rugosidad promedio y la rugosidad media cuadrática del PEDOT:PSS y del P3HT. A pesar de la buena cobertura del PEDOT:PSS y P3HT, las capas de P3HT presentaron menores rugosidades promedio en comparación a las rugosidades que presentó el PEDOT:PSS.

Tabla 3.13. Se resumen la media cuadrática y el promedio de la rugosidad medida en diferentes áreas de las capas.

Grupo de muestras	Rugosidad (RMS) (nm)	Rugosidad promedio (nm)	Tamaño de aglomerado promedio (nm)
PEDOT:PSS	56.26	49.22	300
P3HT	8.23	6.19	275

La baja rugosidad de los aglomerados de P3HT formados en la superficie podría disminuir la corriente de fuga una vez formado el dispositivo fotovoltaico, como menciona Y. Zhou et al. [34] en su trabajo sobre celdas solares poliméricas. Las capas de PEDOT:PSS cuentan con tamaños de aglomerado entre 230 y 320 nm, en contraste con los tamaños de aglomerado del P3HT que tuvieron valores entre 100 nm y 1 μm. Los tamaños de aglomerado

del P3HT promueven cambios abruptos en la morfología, por ejemplo; valles de 200 nm en la superficie de la capa.

La falta de uniformidad del PEDOT:PSS, tomando como referencia el modelo de la estructura bifásica de éste (compuesto por PEDOT y PSS), es debido al bajo grado de orden estructural de éste material lamelar; ya que intercala monocapas de PEDOT y PSS dando lugar a que el PSS promueva el desorden estructural en el arreglo monoclinico del PEDOT.

3.4.3. Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 3.26 a) y b) se presentan los difractogramas de ambos polímeros. En ambos, se presentaron picos previamente asociados con PEDOT:PSS y P3HT [35]–[37]. La amplia línea de difracción que se manifestó alrededor de $\sim 25^\circ$, mostrada en la figura 3.26 a) corresponde a la separación del apilamiento en la estructura lamelar de PEDOT:PSS con un valor de 3.5 \AA , como se muestra en la figura 3.27 a) y similar al reportado por X. Wang et al [35]. Las líneas de difracción reportadas para el P3HT están orientadas en planos (h00) debido al espaciamento de la cadena del alquilo (con una formula general; C_nH_{2n+1}) y debidos al apilamiento o interacciones de los enlaces $\pi - \pi^*$ de las cadenas poliméricas, ilustradas en la figura 3.27 b) y mencionadas en el estudio de R. G. S. Goh et al. [38], las cuales en éste trabajo presentaron valores de $\sim 3.7 \text{ \AA}$. La línea de difracción entre 22 y 26° (2θ) asociada al plano (010) es causada por el apilamiento de los anillos de tiofeno, aunque es apantallada por el fondo introducido por el sustrato de vidrio amorfo.

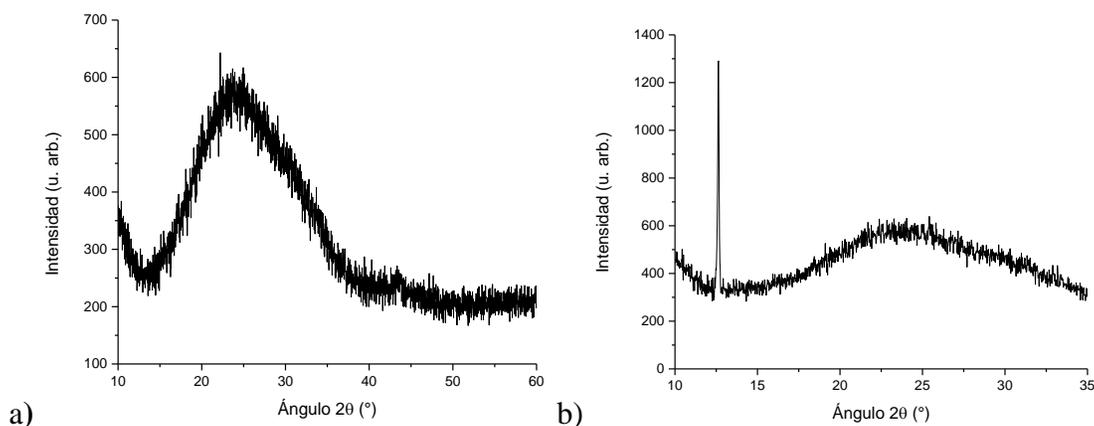


Figure 3.26. Difractogramas de las capas de a) PEDOT: PSS y b) P3HT.

El pico intenso del P3HT localizado en $\sim 12^\circ$ (2θ) muestra que una fracción de los planos conjugados π del P3HT en el difractograma de la figura 3.26 b) están orientados en el plano (200), lo cual indica la orientación paralela al sustrato del arreglo lamelar. Lo cual resulta

de suma importancia dado que como se reportó en el estudio de V. R. Nikitenko et al., las movildades más altas se han obtenido cuando las moléculas tienden a tener una orientación preferencial de tal manera que la dirección del apilamiento intermolecular $\pi - \pi^*$ es paralelo al sustrato [39].

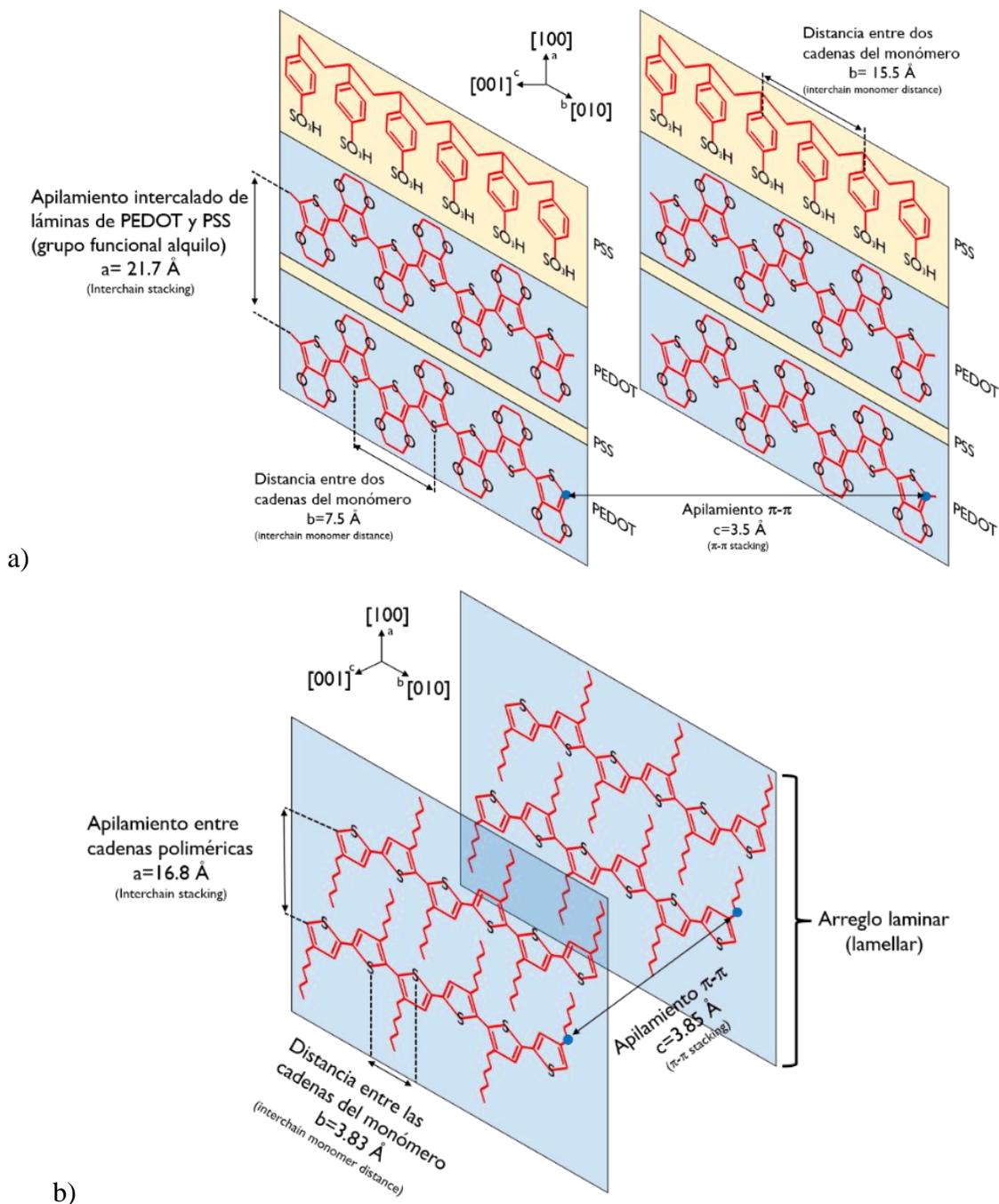


Figura 3.27. Se presentan los arreglos laminares y los parámetros estructurales de a) PEDOT:PSS [35], [41], [42] y b) P3HT [43], tomando los parámetros de las referencias.

Se obtuvieron los tamaños del arreglo polimérico a través del ancho medio (FWHM) con la ecuación de *Debye-Scherrer*; los cuales resultaron de ~ 8.5 nm para PEDOT:PSS y de 40 ± 15 nm para P3HT. En el difractograma de PEDOT:PSS se manifestó una línea de difracción amplia localizada en 43.3° , la cual podría corresponder a la formación superficial de óxido de grafeno (GO) [40], resultado de la oxidación de la superficie. Las microtensiones entre las capas del arreglo laminar resultado de su apilamiento se obtienen a través de la relación de *Williamson-Smallman*. El valor de la microtensión al PEDOT:PSS que resultó con un valor de 1.26×10^{-2} , mientras que para las capas de P3HT la se tienen microtensiones que rondan en 3.52×10^{-3} . Lo cual indica menores microtensiones producidas por el apilamiento laminar del P3HT en contraste con el arreglo laminar del PEDOT:PSS de hasta un orden de magnitud.

3.4.4. Espectroscopía Raman

En la figura 3.28 a) y b) se presentan los espectros Raman de las capas de PEDOT:PSS y P3HT, respectivamente. En los espectros se observaron los modos vibracionales típicos de las muestras e inclusive se llegó a observar un modo correspondiente al PSS lo que corroboran la formación del arreglo PEDOT:PSS [44]. Los modos vibracionales correspondientes al PEDOT:PSS están localizados en; 1272 cm^{-1} atribuido al modo de estiramiento de los anillos pentagonales de tiofeno que son parte del monómero que conforma al PEDOT:PSS, como se muestra en la figura 3.28 a), el modo en 1383 cm^{-1} debido al estiramiento simétrico del carbono con enlace σ , el modo en 1452 cm^{-1} correspondiente a la vibración simétrica del carbono con doble enlace (enlace π) $C\alpha = C\beta$ y por último, el modo localizado en 1524 cm^{-1} resultado de la vibración asimétrica del carbono con enlace π ($C\alpha = C\beta$) [44], [45]. Los modos de vibración del PSS están localizados en 1000 y 1100 cm^{-1} [44]. El hecho de apreciar claramente los modos vibracionales del PSS concuerda con la alta resistividad de la capa, donde para capas menores a 100 nm se corroboró que presentan resistividades del orden de mega-ohms $\cdot\text{cm}$ ($\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$).

Los modos de vibración típicos del P3HT [46] se presentaron en las capas, como se muestra en la figura 3.28 b). El modo de vibración simétrico del carbono con enlace π ($C = C$) se localizó en 1449 cm^{-1} , en 1380 cm^{-1} se manifestó el modo de estiramiento del carbono con enlace sigma intra-anillo de tiofeno que también forma parte del P3HT y por último se tuvo el modo debido a la deformación del anillo de tiofeno en 723 cm^{-1} . Se hizo un ajuste

para múltiples picos en una banda amplia localizada entre 1150 cm^{-1} y 1240 cm^{-1} [46]. La deconvolución de ésta banda permitió identificar el modo debido al doblamiento del enlace C – H cuando se presenta el modo de estiramiento C – C inter-anillo de tiofeno localizado en 1170 cm^{-1} y al modo de estiramiento del enlace sigma inter-anillo (C – C) del monómero en 1204 cm^{-1} .

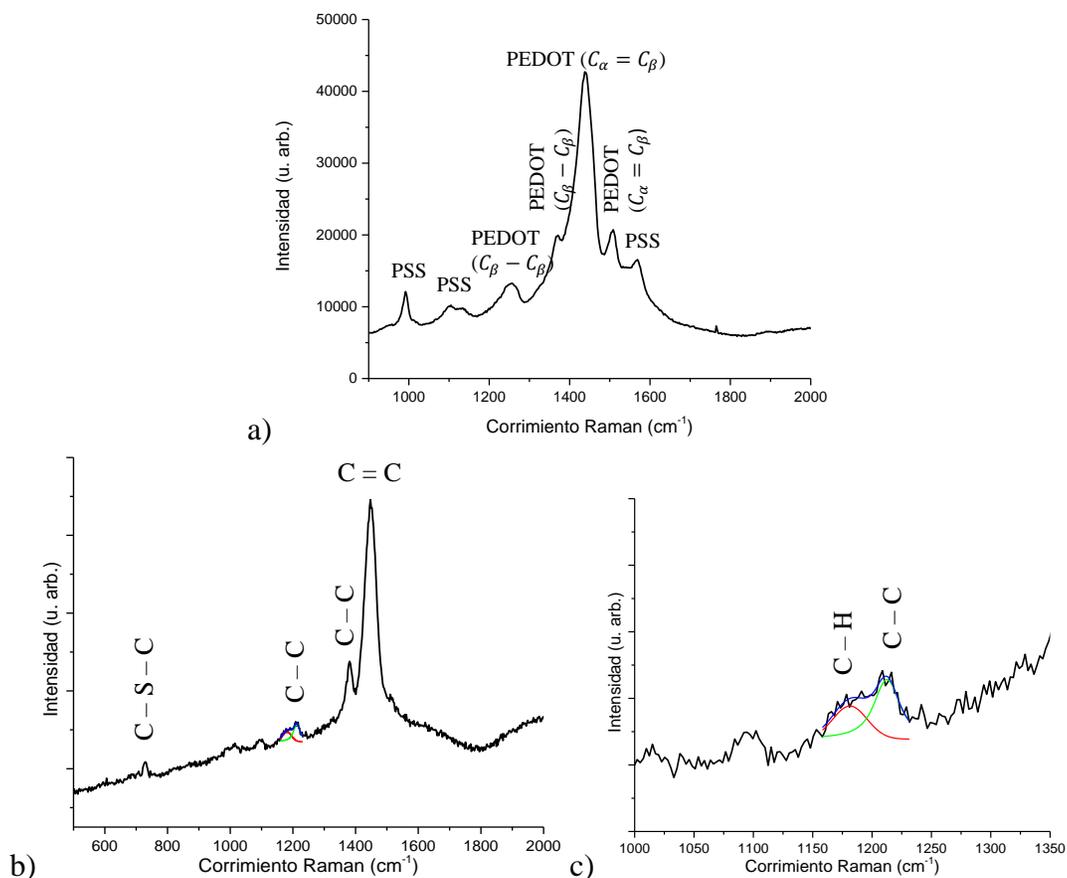


Figure 3.28. Se muestran los espectros Raman de las capas de a) PEDOT:PSS y b) P3HT, respectivamente y finalmente en c) se presenta la deconvolución de la señal entre 1250 y 1300 cm^{-1} con dos picos de función Voigt.

La manifestación de los modos de vibración debidos al estiramiento simétrico del anillo del monómero en 1449 cm^{-1} y el estiramiento del arreglo estructural en 1380 cm^{-1} en el P3HT y por parte del PEDOT:PSS en 1452 cm^{-1} por la vibración simétrica del carbono y en 1524 cm^{-1} por la vibración asimétrica del carbono con enlace π es de suma importancia dado que éstos modos de vibración son susceptibles a la deslocalización de los electrones que comparten a través de en sus enlaces π permitiendo la extensión de la conjugación del polímero y contribuyendo en la conductividad que tendrá el sistema conjugado [47].

3.4.5. Transmitancia por espectrofotometría UV-vis

En el rango visible de los espectros de transmitancia de las capas de PEDOT:PSS, en la figura 3.29 a), se obtuvo una transparencia por encima del 80%. La disminución de la transmitancia fue debida a la transición en la sub-banda que introdujo el bipolaron (en química; son monómeros compuestos por dos polarones de carga positiva en éste polímero conjugado) y el efecto de la absorción por parte de los portadores de carga libre en éste polímero [44]. El ancho de banda de energía prohibida del PEDOT:PSS, obtenido por los gráficos de *Tauc*, indicó una transición cercana a 1.6 eV, cuyo valor ya ha sido previamente reportado para éste material [48].

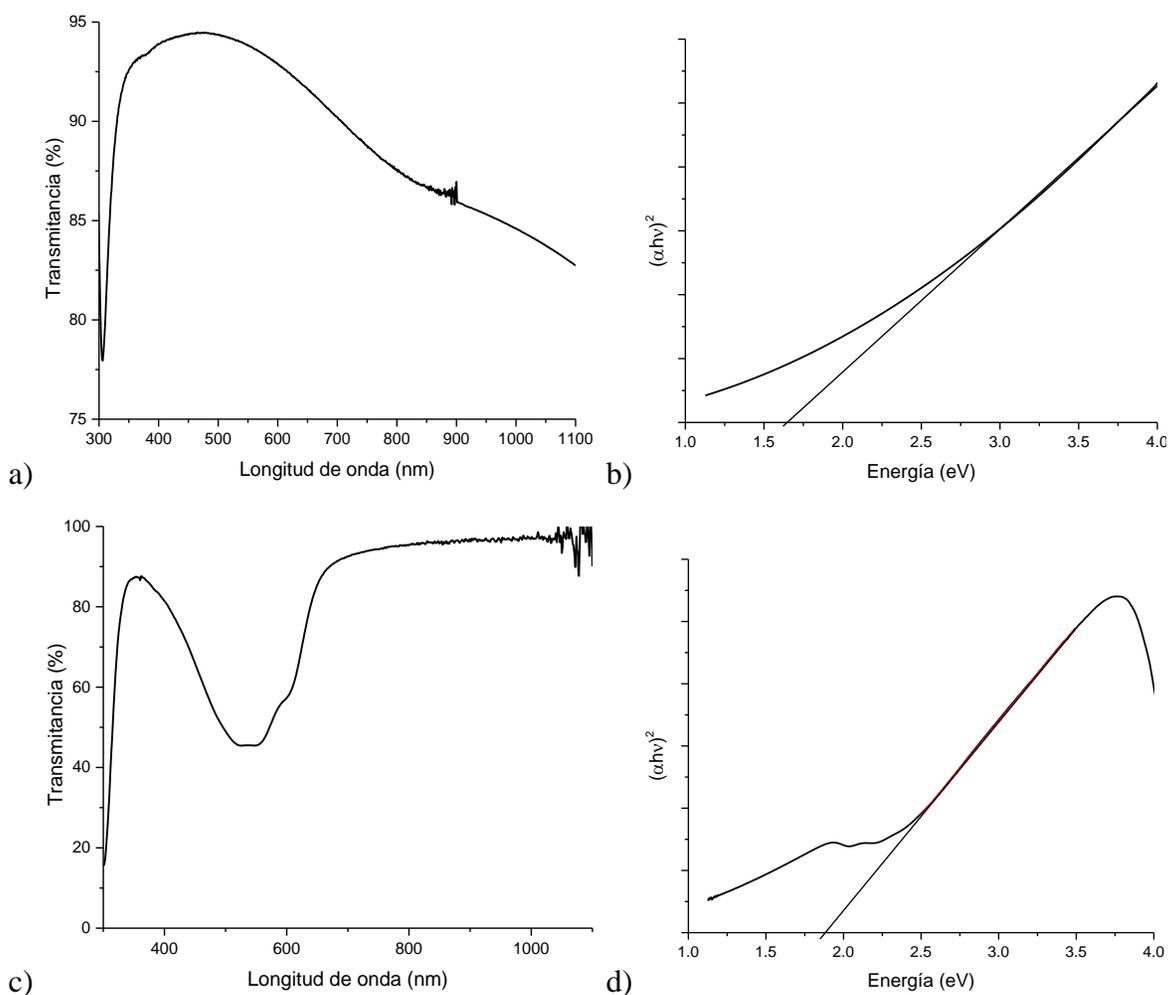


Figure 3.29. Espectro de transmitancia en la región UV-vis y los gráficos de Tauc de a), b) PEDOT:PSS y c), d) P3HT, respectivamente.

En el caso de los espectros de transmitancia del P3HT, en la figura 3.29 c) se observaron varios hombros en el espectro entre 500 y 650 nm, lo cual indica un buen ordenamiento del

arreglo laminar y correlacionado a transiciones electrónicas $\pi - \pi^*$ [46]. La banda en ~ 520 nm corresponde a la absorción por la extensión del sistema conjugado y la banda en 606 nm atribuida a las interacciones en la cadena [49]. El borde de absorción del P3HT se encontró alrededor de 650 nm lo que corresponde con el ancho de banda prohibido reportado entre 1.9-2.2 eV [50]. El hecho de que éste material absorba parte del espectro visible no es necesariamente malo ya que protege a la capa de PHMO de energías mayores al E_g de éste último, dada la susceptibilidad de la fase estructural del PHMO a la temperatura y radiación UV.

Conclusiones parciales del capítulo

En éste capítulo se presentaron los resultados obtenidos de las caracterizaciones micro- y estructurales, ópticas y de concentración atómica (solo en las capas de perovskita). Las capas selectivas de electrones presentaron superficies planas, no obstante, se observó la tendencia a la manifestación de aglomerados en la superficie ante la variación en la concentración molar de la solución y de los parámetros de depósito como; la temperatura, tiempo y distancia de la fuente de material. Considerando espesores menores a 100 nm para la ETL; el tamaño de cristalito y la densidad de dislocaciones que se presentaron en las capas demuestran la buena calidad cristalina de las mismas.

Las capas de perovskita de haluros metal-orgánicos presentaron el mejoramiento de las características morfológicas, estructurales y ópticas conforme se incrementaba la concentración de MACl en la solución precursora de la capa. A su vez, la variación de la concentración de cloro en la solución modificó el ancho de banda de las PHMO hasta en una décima de eV. Se varió la concentración de MACl en la solución y se analizaron los cambios en el valor del E_g a través de una ecuación cuadrática que se ajustó de buena manera con los valores experimentales de E_g obtenidos y los cuales indican la baja concentración de perovskita de cloro (< 6%) dada la baja solubilidad sólida del Cl en la estructura tetragonal del MAPbI_3 . La remanencia de la fase cúbica en la capa promovió una duración mayor de la estructura de perovskita en las capas, como burdamente indica el cambio de coloración de éstas (de un café oscuro a un amarillo opaco).

En las capas de polímeros semiconductores (PEDOT:PSS y P3HT) se obtuvieron superficies granuladas. No obstante, las capas de P3HT se presentaron con mejores

propiedades estructurales (DRX y Raman) y superficiales (tamaño de aglomerado y rugosidad). Las capas de PEDOT:PSS y P3HT presentaron algunos modos de vibración relacionados con el anillo de tiofeno, lo cual indica su buena calidad cristalina. Las capas de P3HT a diferencia de las de PEDOT:PSS no requieren de un tratamiento térmico para el reacomodo del PEDOT y el PSS, por lo cual se tiene un paso menos para su obtención. En las conclusiones de la tesis se profundiza más acerca de lo que se obtiene en éste estudio.

Referencias

- [1] A. L. Patterson, "The scherrer formula for X-ray particle size determination," *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 10, pp. 978–982, 1939, doi: 10.1103/PhysRev.56.978.
- [2] V. Mote, Y. Purushotham, and B. Dole, "Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles," *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 1, pp. 2–9, 2012, doi: 10.1186/2251-7235-6-6.
- [3] S. K. Ghosh, T. Bera, O. Karacasu, A. Swarnakar, J. G. Buijnsters, and J. P. Celis, "Nanostructured MoS_x-based thin films obtained by electrochemical reduction," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 5, pp. 2433–2442, 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2010.10.065.
- [4] G. K. Williamson and R. E. Smallman, "III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray Debye-Scherrer spectrum," *Philos. Mag.*, vol. 1, no. 1, pp. 34–46, 1956, doi: 10.1080/14786435608238074.
- [5] O. Nwakanma, P. Reyes, and S. Velumani, "Electrical, structural, and topographical properties of direct current (DC) sputtered bilayer molybdenum thin films," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 18, pp. 15671–15681, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9165-2.
- [6] O. Frank, M. Zikalova, B. Laskova, J. Kürti, J. Koltai, and L. Kavan, "Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18)," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 42, pp. 14567–14572, 2012, doi: 10.1039/c2cp42763j.
- [7] T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, "Raman spectrum of anatase, TiO₂," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 7, no. 6, pp. 321–324, 1978, doi: 10.1002/jrs.1250070606.
- [8] Y. Yamada and Y. Kanemitsu, "Determination of electron and hole lifetimes of rutile and anatase TiO₂ single crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 13, 2012, doi: 10.1063/1.4754831.
- [9] J. C. Parker and R. W. Siegel, "Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO₂," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 9, pp. 943–945, 1990, doi: 10.1063/1.104274.
- [10] H. Li *et al.*, "Carbon Quantum Dots/TiO_x Electron Transport Layer Boosts Efficiency

- of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells to 19%,” *Nano Lett.*, vol. 17, no. 4, pp. 2328–2335, 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b05177.
- [11] J. C. Manificier, J. Gasiot, and J. P. Fillard, “A simple apparatus for the determination of the optical constants and the thickness of absorbing thin films,” *Opt. Commun.*, vol. 9, pp. 1002–1004, 1976, doi: 10.1016/S0030-4018(01)01123-3.
- [12] S. Di Mo and W. Y. Ching, “Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite,” *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 19, pp. 13023–13032, 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.51.13023.
- [13] F. C. Marques and J. J. Jasieniak, “Ionization potential and electron attenuation length of titanium dioxide deposited by atomic layer deposition determined by photoelectron spectroscopy in air,” *Applied Surface Science*, vol. 422, pp. 504–508, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.06.062.
- [14] M. F. Mohamad Noh *et al.*, “High-humidity processed perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 21, pp. 10481–10518, 2020, doi: 10.1039/d0ta01178a.
- [15] S. Colella *et al.*, “MAPbI_{3-x}Cl_x mixed halide perovskite for hybrid solar cells: The role of chloride as dopant on the transport and structural properties,” *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 22, pp. 4613–4618, 2013, doi: 10.1021/cm402919x.
- [16] K. H. Stone *et al.*, “Transformation from crystalline precursor to perovskite in PbCl₂-derived MAPbI₃,” *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 93458, p. 7, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-05937-4.
- [17] W. Ostwald, “Studies of the formation and transformation of solid substances,” *Z. Phys. Chem.*, vol. 22, pp. 289–330, 1897.
- [18] P. Pistor, J. Borchert, W. Fra, R. Csuk, and R. Scheer, “Monitoring the Phase Formation of Coevaporated Lead Halide,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, pp. 3308–3312, 2014, doi: 10.1021/jz5017312.
- [19] A. Binek *et al.*, “Control of Perovskite Crystal Growth by Methylammonium Lead Chloride Templating,” *Chem. - An Asian J.*, vol. 11, no. 8, pp. 1199–1204, 2016, doi: 10.1002/asia.201501379.
- [20] S. Aharon, B. El Cohen, and L. Etgar, “Hybrid lead halide iodide and lead halide bromide in efficient hole conductor free perovskite solar cell,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 30, pp. 17160–17165, 2014, doi: 10.1021/jp5023407.

- [21] W. M. Sears, M. L. Klein, and J. A. Morrison, "Polytypism and the vibrational properties of PbI₂," *Phys. Rev. B*, vol. 19, no. 4, pp. 2305–2313, 1979, doi: 10.1103/PhysRevB.19.2305.
- [22] P. Pistor, A. Ruiz, A. Cabot, and V. Izquierdo-Roca, "Advanced Raman Spectroscopy of Methylammonium Lead Iodide: Development of a Non-destructive Characterisation Methodology," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. April, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1038/srep35973.
- [23] B. W. Park, S. M. Jain, X. Zhang, A. Hagfeldt, G. Boschloo, and T. Edvinsson, "Resonance Raman and excitation energy dependent charge transfer mechanism in halide-substituted hybrid perovskite solar cells," *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, pp. 2088–2101, 2015, doi: 10.1021/nn507345e.
- [24] G. Grancini *et al.*, "The impact of the crystallization processes on the structural and optical properties of hybrid perovskite films for photovoltaics," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 21, pp. 3836–3842, 2014, doi: 10.1021/jz501877h.
- [25] R. Gottesman *et al.*, "Photoinduced reversible structural transformations in free-standing CH₃NH₃PbI₃ perovskite films," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 12, pp. 2332–2338, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b00994.
- [26] S. T. Williams, F. Zuo, C. C. Chueh, C. Y. Liao, P. W. Liang, and A. K. Y. Jen, "Role of chloride in the morphological evolution of organo-lead halide perovskite thin films," *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 10640–10654, 2014, doi: 10.1021/nn5041922.
- [27] D. Li *et al.*, "Size-dependent phase transition in methylammonium lead iodide perovskite microplate crystals," *Nat. Commun.*, vol. 7, no. 11330, pp. 113301–113308, 2016, doi: 10.1038/pj.2016.37.
- [28] T. J. Jacobsson *et al.*, "Unreacted PbI₂ as a Double-Edged Sword for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 32, pp. 10331–10343, 2016, doi: 10.1021/jacs.6b06320.
- [29] I. Montes-Valenzuela and A. Morales-Acevedo, "Structural and optical properties of metal-organic halide perovskite thin films for varying methylammonium chloride and iodide concentrations in the precursor solution," *Thin Solid Films*, vol. 707, no. May, p. 138067, 2020, doi: 10.1016/j.tsf.2020.138067.
- [30] A. S. Hassanien and A. A. Akl, "Effect of Se addition on optical and electrical

- properties of chalcogenide CdSSe thin films,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 89, pp. 153–169, 2016, doi: 10.1016/j.spmi.2015.10.044.
- [31] W. J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, “Unusual defect physics in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell absorber,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 6, pp. 1–5, 2014, doi: 10.1063/1.4864778.
- [32] K. Wu *et al.*, “Temperature-dependent excitonic photoluminescence of hybrid organometal halide perovskite films,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 41, pp. 22476–22481, 2014, doi: 10.1039/c4cp03573a.
- [33] T. Wang *et al.*, “Indirect to direct bandgap transition in methylammonium lead halide perovskite,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 509–515, 2017, doi: 10.1039/c6ee03474h.
- [34] Y. Zhou *et al.*, “Investigation on polymer anode design for flexible polymer solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 23, pp. 1–4, 2008, doi: 10.1063/1.2945796.
- [35] X. Wang *et al.*, “Enhancement of thermoelectric performance of PEDOT:PSS films by post-treatment with a superacid,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 33, pp. 18334–18340, 2018, doi: 10.1039/c8ra02058b.
- [36] S. A. Gopalan *et al.*, “Mild wetting poor solvent induced hydrogen bonding interactions for improved performance in bulk heterojunction solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 7, pp. 2174–2186, 2014, doi: 10.1039/c3ta13875e.
- [37] W. H. Baek, T. S. Yoon, H. H. Lee, and Y. S. Kim, “Composition-dependent phase separation of P3HT:PCBM composites for high performance organic solar cells,” *Org. Electron.*, vol. 11, no. 5, pp. 933–937, 2010, doi: 10.1016/j.orgel.2010.02.013.
- [38] R. G. S. Goh, E. R. Waclawik, N. Motta, and J. M. Bell, “Influence of dispersed carbon nanotubes on the optical and structural properties of a conjugated polymer,” *Device Process Technol. Microelectron. MEMS, Photonics IV*, vol. 6037, p. 60370Z, 2005, doi: 10.1117/12.638671.
- [39] V. R. Nikitenko, H. Heil, and H. Von Seggern, “Space-charge limited current in regioregular poly-3-hexyl-thiophene,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 4, pp. 2480–2485, 2003, doi: 10.1063/1.1595707.
- [40] F. T. Johra, J. W. Lee, and W. G. Jung, “Facile and safe graphene preparation on solution based platform,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 2883–2887, 2014, doi:

10.1016/j.jiec.2013.11.022.

- [41] V. O *et al.*, “Electronic Transport and Anisotropic Conductivity Behavior on PEDOT:PSS Nanoribbons and Nanostructuring Modification by Atomic Force Microscope Nanoshaving,” *Polym. Sci.*, vol. 03, no. 01, pp. 1–8, 2017, doi: 10.4172/2471-9935.100021.
- [42] S. Kee *et al.*, “Controlling Molecular Ordering in Aqueous Conducting Polymers Using Ionic Liquids,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 39, pp. 8625–8631, 2016, doi: 10.1002/adma.201505473.
- [43] Y. D. Park, “The molecular structures of poly(3-hexylthiophene) films determine the contact properties at the electrode/semiconductor interface,” *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 35, no. 8, pp. 2277–2280, 2014, doi: 10.5012/bkcs.2014.35.8.2277.
- [44] S. H. Chang, C. H. Chiang, F. S. Kao, C. L. Tien, and C. G. Wu, “Unraveling the Enhanced Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films for ITO-Free Organic Photovoltaics,” *IEEE Photonics J.*, vol. 6, no. 4, 2014, doi: 10.1109/JPHOT.2014.2331254.
- [45] H. Lee, Y. Kim, H. Cho, J. G. Lee, and J. H. Kim, “Improvement of PEDOT:PSS linearity: Via controlled addition process,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 30, pp. 17318–17324, 2019, doi: 10.1039/c9ra03040a.
- [46] W. C. Tsoi *et al.*, “The nature of in-plane skeleton Raman modes of P3HT and their correlation to the degree of molecular order in P3HT:PCBM blend thin films,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 25, pp. 9834–9843, 2011, doi: 10.1021/ja2013104.
- [47] N. Ashkenasy, W. S. Horne, and M. R. Ghadiri, “Design of self-assembling peptide nanotubes with delocalized electronic states,” *Small*, vol. 2, no. 1, pp. 99–102, 2006, doi: 10.1002/smll.200500252.
- [48] B. Jewłoszewicz, K. A. Bogdanowicz, W. Przybył, A. Iwan, and I. Plebankiewicz, “2020 - Jewłoszewicz - PEDOT PSS in Water and Toluene for Organic Devices— Technical Approach.pdf,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 565, pp. 1–19, 2020, doi: <https://doi.org/10.3390/polym12030565>.
- [49] W. Wang, C. Chen, C. Tollan, F. Yang, Y. Qin, and M. Knez, “Efficient and controllable vapor to solid doping of the polythiophene P3HT by low temperature vapor phase infiltration,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 10, pp. 2686–2694, 2017, doi:

10.1039/C6TC05544C.

- [50] V. Saini *et al.*, “Structural and optoelectronic properties of P3HT-graphene composites prepared by in situ oxidative polymerization,” *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 5, 2012, doi: 10.1063/1.4751271.

Conclusiones

Capa selectiva de electrones (TiO₂)

El método por rocío químico permitió sintetizar de manera eficiente capas selectivas de TiO₂, mediante la utilización de distintos solventes. El uso de butanol mejoró la disolución del TDIPA y la cristalización de la capa con tamaño de gota mayor a 5 μm, promoviendo además la policristalinidad de las capas, cristalizando mayoritariamente en la fase anatasa. Por otro lado, al utilizar etanol se favoreció la formación de ambas fases rutilo y anatasa. La estandarización del método permitió asimismo la formación de capas policristalinas uniformes y del espesor deseado variando el tiempo del depósito. El método de rocío químico estandarizado consistió en el uso de butOH, presión de N₂ (20 psi), molaridad de TDIPA (0.275 M) en la solución, distancia (12 cm) y tiempo de depósito (30 segundos). Se obtuvieron espesores de 36±2 nm, los cuales al ser comparados con los valores de espesor medidos por perfilometría de 44±3 nm presentan diferencias menores a 8 nm.

Por medio de la caracterización estructural por rayos X se observaron capas de buena cristalinidad y la presencia de un mayor número de líneas de difracción correspondientes a la fase anatasa. Considerando la presencia de la fase rutilo y anatasa en los difractogramas se obtuvo un ligero incremento en el parámetro *c* de la estructura tetragonal del TiO₂ en la fase anatasa. Los *coeficientes de textura* obtenidos muestran la tendencia de los cristalitos en las capas a orientarse en el plano (004), a excepción del grupo de muestras con baja concentración de TDIPA cuyos *coeficientes de textura* muestran la tendencia de los cristalitos a orientarse en el plano (105). Los tamaños de cristalito correspondientes a la fase anatasa fueron de 35±10 nm, la densidad de dislocaciones de 8±5x10¹⁴ y las microtensiones por compresión de 1.5±0.7 x10⁻³.

Las micrografías obtenidas por SEM de las capas selectivas de electrones de TiO₂ presentaron morfologías superficiales planas y compactas.

Los resultados de los espectros Raman presentan solamente la presencia de los modos vibracionales de la estructura tetragonal del TiO₂ en fase anatasa. La localización de los modos vibracionales de la fase anatasa sugieren una deficiencia en la concentración de oxígeno de 0.005% y 0.01% en las capas, lo cual corrobora la existencia de vacancias de oxígeno de tal manera que concuerda con la presencia de la segunda transición en los gráficos

de T_{auc} alrededor de 1.8 eV correspondiente a las vacancias de oxígeno. El valor del borde de absorción de las capas se presentó en los gráficos de T_{auc} con transiciones de 3.27 ± 0.12 eV (longitudes de onda de ~ 380 nm) correspondientes al ancho de banda de energía prohibida del TiO_2 en fase anatasa.

Capa de perovskita de haluros metal-orgánicos (MAPbI₃-Cl)

La elaboración de las capas de perovskita mediante el método de un solo paso por spin-coating, permitió obtener morfologías superficiales de las capas con una codependencia de la concentración de cloruro de metilamonio (MACl), mejorando la cobertura superficial del material al aumentar la concentración de cloro en la solución precursora. El uso de DMF y una pequeña cantidad de DMSO (4:1) mejoraron también la disolución de los polvos y la morfología superficial de la capa. En las capas de MAPbI₃ se observaron microestructuras en forma de barras alargadas que conforman arreglos parecidos a flores recubiertas al incrementar la [MACl]. Los precursores empleados y el método de un solo paso por rotación produjeron capas con tamaños de aglomerados de 350 ± 150 nm.

Los resultados de rayos X corroboran la evolución de las líneas de difracción al incrementar la concentración de [MACl]. Se detectaron líneas intensas pertenecientes a la estructura tetragonal de perovskita (MAPbI₃), la manifestación de PbI₂ así como la presencia de una fase de perovskita cúbica (MAPbCl₃), la cual mejoró la estabilidad químico-térmica de la capa por algunos días. Las constantes de red de la estructura tetragonal del MAPbI₃ presentaron ligeras desviaciones y disminución del parámetro de red a conforme se incrementa la concentración de cloro y la presencia de MAPbCl₃. Los *coeficientes de textura* indican que los cristalitas de MAPbI₃ con estructura tetragonal tienden a orientarse en el plano (002) que es paralelo al sustrato; con tamaños de cristalito de 70 ± 5 nm. En las muestras que tuvieron concentraciones de MACl de 0.75 y 1 M en la solución, se observó en los difractogramas el ensanchamiento y un pequeño hombro en el pico en $\sim 14^\circ$ (2θ) que contiene a la reflexión del plano (002) y donde adicionalmente se apreció una línea de difracción que indica la manifestación de cristalitas orientados en el plano (110) perpendicular al sustrato, relacionados a la transformación MAPbCl₃ a MAPI por el tratamiento térmico. Las capas con concentraciones equimolares de MACl y MAI (0.5 M) presentaron una mayor policristalinidad. Los tamaños de cristalito promedio en las capas fueron de 40 ± 5 nm con

microtensiones de $1.15 \pm 0.15 \times 10^{-3}$. La densidad de dislocaciones en las capas fue de $1.8 \pm 0.9 \times 10^{15}$ de acuerdo con una buena capa policristalina con un espesor de 300 ± 50 nm.

Los resultados de los porcentajes atómicos obtenidos por EDS mostraron una relación directamente proporcional con el incremento de la concentración de MACl en la solución precursora y la concentración de cloro en la capa. La relación de concentración atómica [I]/[Pb] 3.5 ± 0.5 concuerda con la formación de MAPbI₃ y algo de PbI₂ residual, mientras que se aprecia el incremento de la concentración de cloro en la capa cuando en las muestras del grupo prskt1 (0.25 M de MACl) se obtuvo una relación de [Cl]/[I] de 0.2 y ésta incrementó a 0.5 cuando se tienen 1 M de MACl. Se observó una mayor concentración de cloro en las fronteras de grano y superficie lo que indicó la segregación de la fase cúbica de perovskita a las superficies de los aglomerados de cristalitos de MAPbI₃ mejorando su cristalización.

En los espectros Raman de las capas se observaron los modos libracionales y torsionales de la subred de cationes de metilamonio que se encuentran dentro de los arreglos octaedrales PbI₆ pertenecientes al MAPbI₃. La evolución de los modos torsionales se vuelve evidente conforme se incrementa la concentración de cloro en la solución, dada la consolidación del segundo modo torsional en energías mayores. La presencia del PbI₂ en las capas se corroboró con la existencia del pico en $\sim 12^\circ$ (2θ), del modo en 550 cm^{-1} presente en las capas de perovskita con 0.25 M y 0.5 M de MACl en la solución y de la segunda transición en los espectros de transmitancia en el rango UV-vis que presentan las películas.

La contribución de las transiciones observadas en el espectro de transmitancia UV-vis generó un valor de ancho de banda de energía prohibida efectivo de 1.61 eV, cuyo valor y dispersión están relacionados directamente con la concentración de cloro en la solución. Conforme se incrementó la concentración de cloro en la solución el ancho de banda efectivo de 1.5 eV aumentó hasta en 0.1 eV. El ancho de banda efectivo obtenido sugiere una concentración de MAPbCl₃ menor a 6% en las capas de perovskita, dada la baja ocupación permitida (solubilidad sólida) de cloro (menor radio atómico) en sitios de yodo en la estructura tetragonal del MAPbI₃. Los valores de colas de banda para las capas de perovskita sin MACl (prskt0) y de las capas de perovskita sin MAI (prskt4) fueron de 0.1 eV y 0.026 eV, respectivamente. Ésto indica la alta policristalinidad de las muestras del grupo prskt0 y la buena calidad de las capas policristalinas cuando se utilizó solamente MACl y PbI₂ en la solución disuelta en DMF y DMSO. A su vez, nos brindó información de los niveles o bandas

producidas dentro del Eg del PHMO debido a los intersticios de plomo y anti-sitios de MAI, correspondientes a altas y bajas energías de Urbach, respectivamente.

Las mediciones de fotoluminiscencia presentaron un pico intenso cuyo máximo se encuentra en 766 ± 1 nm, con un valor en energía de 1.61 ± 0.002 eV, el cual corresponde a la transición de excitones libres. El corrimiento en el azul de 25 meV que se presenta en la comparación del espectro de PL a 13 K con el medido a 300 K fue debido al cambio de ángulo o inclinación del octaedro de PbI_6 , el cual está limitado por la presencia de cristalitas de $MAPbCl_3$, dada la casi nula contribución del catión de MA en la estructura de bandas del $MAPbI_3$. Las capas con mayor concentración de cloro en la solución precursora presentaron mejores propiedades y estabilidad químico-térmica que las capas de perovskita sin cloro.

Capa selectiva de huecos (PEDOT:PSS y P3HT)

Las micrografías de las capas de P3HT y PEDOT:PSS presentaron morfologías superficiales similares. En ambos casos se obtuvo la cobertura completa del sustrato y se apreció la formación de aglomerados de material. En las mediciones de microscopía de fuerza atómica se obtuvo un valor de rugosidad promedio de 50 nm para el PEDOT:PSS en contraste de 6 nm para el P3HT. La conformación lamelar del PEDOT y el PSS exige tratamientos térmicos alargados para mejorar el arreglo cristalino de éste polímero conjugado.

Los resultados de los difractogramas presentaron líneas de difracción correspondientes con el arreglo lamelar de las capas de PEDOT:PSS y P3HT. Las líneas de difracción reportadas para el P3HT presentan claramente el espaciamiento y apilamiento de las cadenas de monómeros con anillos de tiofeno. El intenso pico de P3HT muestra que una fracción de los planos conjugados π del P3HT en el difractograma de la figura 3.26 b) están orientados en el plano (200), lo cual indica la orientación paralela al sustrato del arreglo lamelar. En cuyo caso se ha reportado las mejores movilidades para el P3HT.

La manifestación de los modos de vibración debidos al estiramiento simétrico del anillo del tiofeno (1449 cm^{-1}), el estiramiento del arreglo estructural en 1380 cm^{-1} por parte del P3HT, los modos por la vibración simétrica del carbono en 1452 cm^{-1} y la vibración asimétrica del carbono con enlace π en 1524 cm^{-1} por parte del PEDOT:PSS fueron de suma importancia dado que éstos modos de vibración son susceptibles a la deslocalización de los

electrones que comparten a través de sus enlaces π , los cuales contribuyen en la conductividad del polímero.

Las capas de PEDOT:PSS presentaron transparencia al espectro visible y una transición correspondiente a su E_g de 1.6 eV, mientras que las capas de P3HT presentaron bajas transmitancias desde 580 nm hasta 400 nm correspondientes a una transición entre 1.75-1.9 eV. El hombro que se aprecia en el espectro de transmitancia del P3HT indicó que la fase polimérica está ordenada. El hecho de que éste material absorba parte del espectro visible no es necesariamente malo ya que protege a la capa de PHMO de energías mayores al E_g de la misma, dada la susceptibilidad de la estructura tetragonal de éstos PHMO a la temperatura. El P3HT presentó mejores propiedades morfológicas (rugosidad) y estructurales que el PEDOT:PSS aún sin aplicar un tratamiento térmico a éste polímero conjugado.

Conclusiones generales

Las capas de ETL, PHMO y HTL presentaron propiedades interesantes para ser empleadas en celdas solares de perovskita. Las capas compactas de TiO_2 realizadas por rocío químico tienen buenas calidades cristalinas y manifiestan la fase anatasa. En el caso de las capas de perovskita se obtuvo el mejoramiento de la cobertura superficial cuando se introdujo cloro, ya que la segregación de alguna fase de cloro (p.e. $MACl$) a la superficie protege a la capa para la formación de un $MAPbI_3$ con mejores propiedades estructurales y ópticas. Finalmente, se obtuvieron capas de PEDOT:PSS y P3HT, los cuales son utilizados en diferentes arquitecturas de la celda solar. Las capas de P3HT presentaron mejores propiedades estructurales que el PEDOT:PSS aún sin tratamiento térmico. Por otro lado, el PEDOT:PSS presentó una transparencia por encima del 80% al espectro visible. Ambos tienen propiedades interesantes, sin embargo, contrastando los largos tratamientos para el reacomodo estructural del PEDOT:PSS y la relativa facilidad de elaboración del P3HT, hace a éste último un mejor candidato que el PEDOT:PSS para su empleo en celdas solares.

Trabajo a futuro

- Elaboración y caracterización estructural y óptica de capas de perovskita MAPbX_3 , introduciendo Br y reemplazando parte del catión de MA por Cs y FA (formamidinio) para mejorar la estabilidad del material.
- Elaboración y medición de la curva I-V del dispositivo con las capas descritas y su comparación con la adición de Br, Cs y FA en la solución precursora.
- Extracción de parámetros de la celda solar; J_{sc} , V_{oc} , FF, η , R_{sh} y R_s .
- Uso de la dimensionalidad de la estructura de perovskita y mezcla de elementos en la misma para el mejoramiento de la estabilidad de la capa.
- Uso de perovskita 2D como capas pasivantes en las interfaces de la capa 3D de PHMO.

Apéndices

A continuación, se enlistan la asistencia a congresos y los trabajos publicados en revistas con arbitraje obtenidos en éste estudio. Posteriormente, se anexan los artículos con los resultados de éste trabajo.

- Asistencia al XXVI International Materials Research Congress, celebrado en Cancún, México, en el que se presentó el trabajo: “Optical, structural and photoluminescence properties of metal-organic halide perovskite thin films prepared by a single step solution method” en la modalidad de poster.
- Asistencia al 2do Simposio Interdisciplinario de Materiales de la Sociedad Mexicana de Materiales A.C., celebrado en el CINVESTAV Unidad Zacatenco, en el cual se presentó el trabajo: “Anti-solvent use for nanostructured high-stability thin-film hybrid lead perovskites by a single step solution method”, en la modalidad de poster.
- Asistencia al XXVII International Materials Research Congress, celebrado en Cancún, México, en el que se presentó el trabajo: “Study of the properties of mixed methylammonium lead iodide and chloride perovskite thin films obtained by a single step solution method”.
- Artículo en la revista *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, titulado: “Structural, optical and photoluminescence properties of hybrid metal-organic halide perovskite thin films prepared by a single step solution method”. I. Montes-Valenzuela, F. Pérez-Sánchez, & J. A. Morales-Acevedo. *Mater. Sci: Mater. Electron* 29(18), pp. 15404-15410 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9062-8>.
- Artículo en la revista *Thin Solid Films*, titulado: “Structural and optical properties of metal-organic halide perovskite thin films for varying methylammonium chloride and iodide concentrations in the precursor solution”. I. Montes-Valenzuela & J. A. Morales-Acevedo. *Thin Solid Films* 707, 138067, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138067>.



Structural, optical and photoluminescence properties of hybrid metal–organic halide perovskite thin films prepared by a single step solution method

Isaac Montes-Valenzuela¹ · Francisco Pérez-Sánchez² · Arturo Morales-Acevedo¹ Received: 16 November 2017 / Accepted: 5 April 2018 / Published online: 26 April 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

We report an inexpensive single step solution method to produce hybrid organic–inorganic lead iodide perovskite thin films for their application to photovoltaic devices. Using PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ (MACl) as precursors for this single step solution method, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) mixed with a small amount of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ (MAPbCl_3) can be obtained after an annealing process at temperatures around 100 °C for 2 h. The synthesis of the obtained hybrid halide perovskites yields uniform films with reproducible properties. The films were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, UV–Vis spectroscopy and photoluminescence (PL). The XRD measurements confirm the presence of cubic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ perovskite crystallites mixed with tetragonal perovskite crystallites of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in the films with crystallite sizes for the latter around 34.8 nm. Texture analysis indicates that these crystallites have a preferential orientation at the (002) plane. Raman characterization shows the presence of PbI_2 and MAPbI_3 vibrational modes. Photoluminescence at room temperature shows an intense emission peak at 1.61 eV associated to the excitonic transition energy of the hybrid lead iodide perovskites. From optical transmittance measurements we notice that the absorption edge is around 1.61 eV, in good agreement with the photoluminescence results. This effective band gap energy is associated with a small amount of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ (around 6%) mixed with $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ crystallites. We are in the process of optimizing the photoelectronic and structural properties of the films for their application as inexpensive absorbing layers in solar cells.

1 Introduction

Nowadays there is great interest in hybrid lead halides as absorber layers to develop low cost and scalable solar cells due their possibility to reach high energy conversion efficiencies [1–3]. The metal–organic perovskite based solar cells have achieved in short time efficiencies exceeding 22% [4]. Hybrid lead halide perovskites are mainly composed by methyl-ammonium lead halides ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$), where iodine based solar cells has shown perovskite solar cells with the highest efficiencies (> 20%), but also with low chemical stability [5].

With the aim of improving the stability of this absorbing layer the substitution of iodine by bromine or chlorine has been studied by several groups [6–8]. However, despite the increasing chemical stability of chloride or bromide perovskites, the efficiencies obtained using these materials are below 12% [8–10]. Therefore, the introduction of bromine or chlorine or a mixture of halides have demonstrated to improve efficiently the chemical–thermal stability [11–13]. In addition, the mixing of lead halide metal–organic perovskites enhances the charge carrier mobility and diminishes the carrier recombination rates [6, 14, 15], improving the diffusion length. However, a more profound analysis should be realized to elucidate the structural and optical properties in this anomalous semiconductor-like absorbing layer.

An easy and relative inexpensive method to obtain MAPbI_3 ($\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3$) is through a single step spin coated solution method. The easiness for attaining the absorbing layer by spin-coating offers the possibility of large scale solar cell production [16, 17]. The success of this perovskite deposition method has made it a widely used and studied method to produce photovoltaic devices

✉ Arturo Morales-Acevedo
amorales@solar.cinvestav.mx

¹ Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV), Av. Instituto Politécnico Nacional #2508, San Pedro Zacatenco, C.P. 07360, Mexico City, Mexico

² Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), Calle 4 Sur #104, Centro Histórico, C.P. 72000, Heroica Puebla de Zaragoza, Mexico

[18–21]. However, several issues and uncovered aspects of these materials are yet uncertain: temperature influence on the electronic transport [22], moisture and thermal stability [23], organic cation migration [24], light degradation [25], ferroelectricity [26], parasite capacitances [27], adequate selective contacts [28], and band gap blue shift with increasing temperature [29]. Therefore, there is great interest for deepening in their study and developing more stable hybrid lead mixed halide perovskites based solar cells.

In this work, instead of obtaining a pure unstable MAPbI_3 perovskite phase, mixed $\text{MAPbI}_3 + \text{MAPbCl}_3$ thin films were fabricated by a single step solution method using methyl ammonium chloride and lead (di)iodide precursors. With the purpose of understanding the formation of chlorine and iodide perovskite phases ($\text{MAPbI}_3 + \text{MAPbCl}_3$) mixture at low temperature in the presence of moisture, the optical and structural properties were studied. Such a hybrid mixed perovskite material has shown improved stability as compared to pure MAPbI_3 .

2 Film preparation with a single-step solution method

There are various fabrication processes to obtain perovskite absorbing layers. A single step solution method to synthesize hybrid mixed MA-lead halide perovskites is reported here (see Fig. 1). The glass substrates were cleaned in a solution with hydrogen peroxide and sulfuric acid in a 1:3 ratio.

After 10 min the substrates were rinsed with deionized water several times. Then, the corning glasses were put in deionized water followed by ultrasonic agitation for 5 min. This process was repeated twice.

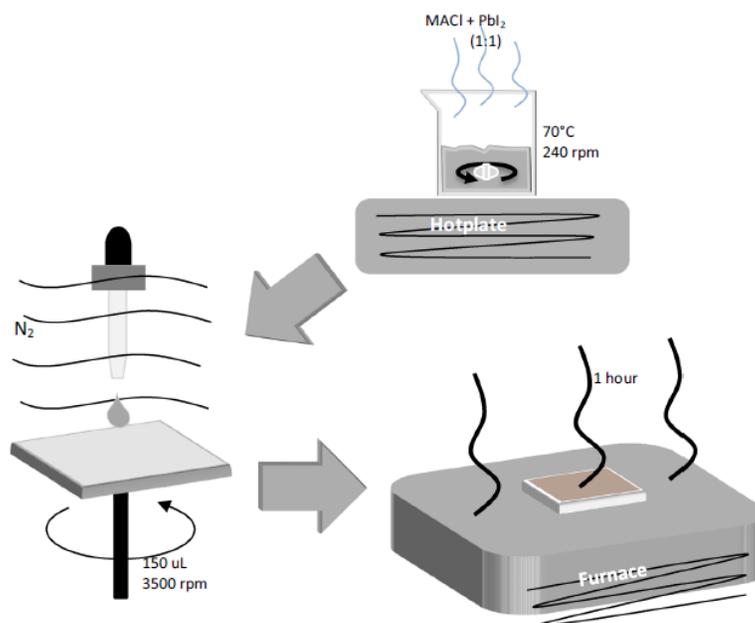
The mixed halide perovskite layers were prepared on the cleaned glass substrates, starting from a solution using PbI_2 and MACl as precursors with a 1:1 molar concentration ratio. A conventional spinner was programmed to do the deposition in three steps. The first one, reached 2500 rpm in 5 s and was kept during 20 s. In the second step, a speed of 3500 rpm was reached and maintained for 15 s. The last step had a duration of 10 s with a speed of 4000 rpm. The purpose of this three-step process was to improve the uniformity of the films.

The white films obtained were submitted to thermal annealing at 100 °C for 2 h under ambient conditions. The films were removed from the spinner and put immediately into an oven at 100 °C. When the films were put in the oven at this temperature their color turned to dark brown, indicating that a solid-state reaction was taking place.

3 Films characterization techniques

The structural properties of the films were characterized by X-ray diffraction using a PANalytical X'Pert Pro Diffractometer system with $\text{Cu K}\alpha$ radiation (wavelength of 1.542512 Å) and also by Raman spectroscopy in a NT-MDT NTEGRA Spectra Raman/AFM system that counts with a green laser

Fig. 1 Single step solution method used to deposit the mixed halide perovskites



as an excitation source ($\lambda = 532$ nm). The optical properties were characterized by transmittance in the UV–Vis range in a Shimadzu UV-2410PC spectrophotometer and by photoluminescence (PL) at 13 and 300 K using a red laser as an excitation source with a wavelength of 632.8 nm. Scanning electron microscopy (SEM) was used to analyze the surface topography present on the films.

4 Results and discussion

The X-ray diffraction results show peaks already reported for the hybrid lead halide perovskite [30–34]. According to the information given by the diffractograms, the films had a mixture of two different crystalline structures: the MAPbI₃ tetragonal phase and the MAPbCl₃ cubic phase.

Four relevant peaks were observed in the X-ray spectra shown in Fig. 2, located at 2θ around 14.07°, 28.45°, 31.44° and 15.57°. The former three lines can be assigned to the (002), (220) and (114) planes of the MAPbI₃ tetragonal phase. The latter intense peak was identified as caused by a cubic MAPbCl₃ phase at the (100) plane [7, 33]. The chlorine atoms promote the formation of a secondary trichloride-based perovskite phase and a slight shift of the MAPbI₃ peaks, as shown in the XRD spectra [33]. Weak lines corresponding to residual PbI₂ at 12.69°, and PbI(OH) and PbCl minor phases at 29.36° and 40.62° and 47.95°, respectively, were also observed, due to an incomplete reaction of the precursors under ambient conditions.

In order to see if there was a preferential orientation for the crystallite structures, the texture coefficients were determined by the following equation [35]:

$$F(hkl) = \frac{P(hkl)}{Po(hkl)}, \quad (1)$$

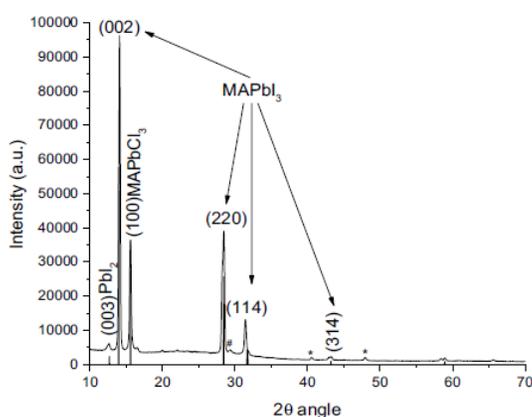


Fig. 2 X-ray diffraction spectra for the MAPbI₃+MAPbCl₃ films. The hash indicates PbI(OH) peaks and the asterisks correspond to PbCl peaks

where $F(hkl)$ is the texture coefficient in the (hkl) direction; $P(hkl)$ is the peak intensity divided by the summation of all the respective peak intensities $P(hkl) = I(hkl) / \sum I(hkl)$ and $Po(hkl)$ is the peak intensity from the powder diffraction data (PDF) divided also by the summation of all the powder peak intensities $Po(hkl) = Io(hkl) / \sum Io(hkl)$. The result of the texture coefficients indicated that we had a preferential orientation of the MAPbI₃ crystallites in the [002] direction, i.e. perpendicular to the c plane of the films. Table 1 shows the texture coefficients and the preferential orientation of the crystallites.

In order to estimate the MAPbI₃ crystallites grain sizes (in the preferential orientation), the Debye–Scherrer equation [36] was used:

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}, \quad (2)$$

where τ is the grain size, and K is the cubic structure shape factor $K = 0.9$; λ is the wavelength of the Cu K α radiation; β is the full width half maximum (FWHM) and θ is the diffraction peak angle. The grain size for the (002) preferential orientation was about 34.8 ± 2.7 nm. In addition, the estimation for the MAPbCl₃ and PbI₂ crystallites was also evaluated, resulting in grain sizes about 30.8 ± 2.7 and 26.1 ± 5 nm, respectively. These small sizes were attributed to the use of amorphous corning glass substrates.

The formation of the trichloride cubic perovskite is attributed mainly to (1) the chlorine presence due to the methylammonium precursor (MACl) during the synthesis and (2) the annealing under ambient conditions (high humidity). Then, the chlorine compound promoted the formation of MAPbCl₃ crystallites and caused the slight shift for the MAPbI₃ XRD peaks [33].

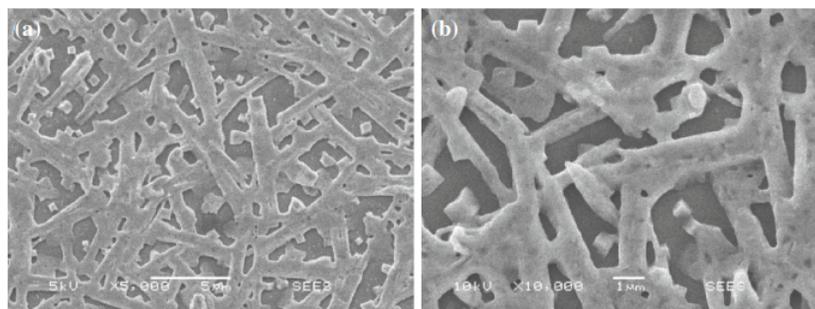
The morphological analysis was carried out through SEM micrographs. The resulting films have the formation of pseudo-cubic and tetragonal micro-structures. The tendency to conform long and rectangular steel beams-like structures is observed in Fig. 3. The annealing temperature and the presence of a certain oxygen concentration plays a fundamental role in the final morphology at the films [37, 38].

Raman intense bands were observed for the prepared films. It seems that more than one vibrational mode overlap, in the range of 100–400 cm⁻¹. These bands can be

Table 1 Texture coefficients for the MAPbI₃ crystallites in the films

Compound	2θ angle (°)	Orientation (hkl)	Texture coefficient (TC)	Normalized TC
MAPbI ₃	14.07	(002)	5.632	1.00
MAPbI ₃	28.45	(220)	2.077	0.369
MAPbI ₃	31.40	(114)	1.395	0.248

Fig. 3 SEM micrographs of MAPbI₃ films



attributed to PbI₂ [39] and MAPbI₃ [25, 40, 41] vibrational modes. In the films (analyzed film area of 10 × 10 μm) two different domains were observed: a bright one, and another which is opaque. The bright zone was called *illumi*, where a large agglomeration of material was observed, while the opaque zone was called *interm* for which a lack of material was noticed. In the *illumi* region, an intense vibrational mode at 139 cm⁻¹ can be seen in Fig. 4a, attributed to the MAPbI₃ libration mode (LM), which is due to the methyl-ammonium cations (MA⁺) [25, 42] vibration. This intense band had the contributions of two vibrational modes at 140 and 156 cm⁻¹, both attributed to MAPbI₃ bands [41, 42]. The manifestation of two additional vibrational modes were observed. The first band is located around 270 cm⁻¹ [43] and the second vibrational mode is around 340 cm⁻¹, both associated to the methyl-ammonium cations torsion (torsional modes TM) attributed to the presence of different domains in the films, as reported by Quarti et al. and other groups [25, 41, 43], suggesting a slight distortion of the tetragonal MAPbI₃ perovskite crystalline structure.

In the opaque region, as can be seen in Fig. 4b, a broad and intense band at low wavenumbers in the range of 100–200 cm⁻¹ in the Raman spectrum was attributed to MAPbI₃ and Pb-I arrangements [25]. This broad peak is composed of at least 3 contributions located at 135 cm⁻¹ [39], 164 cm⁻¹ [40] and 204 cm⁻¹. The former contribution is related to libration modes, based in theoretical calculations made by Quarti et al. [40], while the second band is assigned to PbI₂ vibrational modes [39]. The last contribution is related to the incomplete formation of the MAPbI₃ perovskite and it is highly intense at 218 cm⁻¹ in the analyzed films [25, 40, 41]. However, the additional broadening of this band is attributed to the overlap of two additional vibrational modes of MAPbI₃ located at 204 and 250 cm⁻¹, due to the MA⁺ cation torsion [25]. The Gaussian fittings in Fig. 4b elucidate the location of the vibrational modes. These results are in good agreement with those reported by Quarti et al. [40] and Pistor et al. [25] which performed an extended theoretical and experimental analysis about the MAPbI₃ structural properties using Raman spectroscopy analysis. In this case, vibrational modes related to the

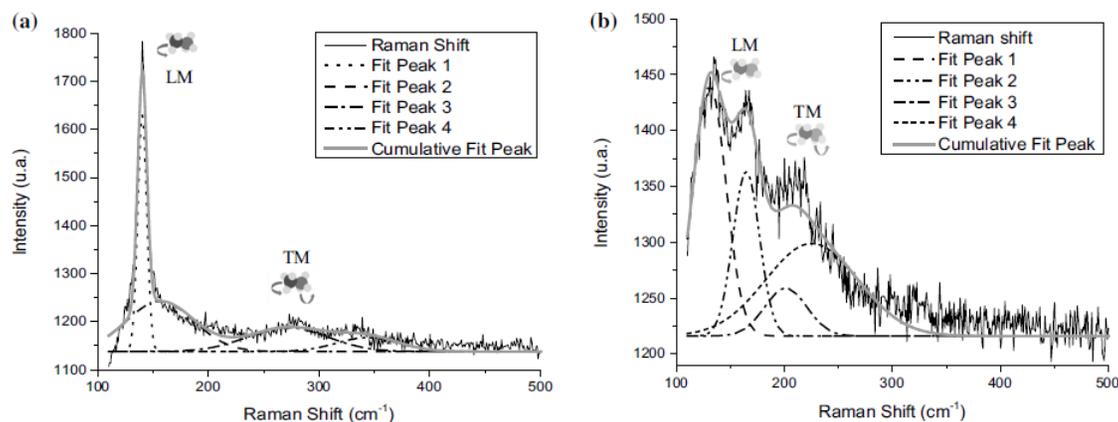


Fig. 4 Raman spectroscopy of the a bright and b opaque zones of the films

MAPbCl₃ are not observed because it is only present in a small fraction in the films, as will be explained below.

For the optical transmittance properties, a behavior which is alike the one reported by other investigation groups [44] is observed. The films are transparent for wavelengths above 800 nm and start to absorb for wavelengths around 766 nm, as shown in Fig. 5a. In the Tauc plot shown in Fig. 5c two lines that intercept the energy axis at two different points are noticed, suggesting the existence of more than one material in the films. The first direct transition occurs at an absorption edge associated to the mixture of tetragonal MAPbI₃ and cubic MAPbCl₃, giving an effective bandgap energy of 1.616 ± 0.118 eV [29, 33, 45]. This effective band gap suggests a MAPbCl₃ concentration of the order of 6% in the films. The second transition at 1.3 eV is attributed to the presence of low order domains (those with a lack of material and uniformity) in the film [32].

Photoluminescence studies of the mixed halide films were also done. For the PL measurements shown in Fig. 6, the only peak maximum occurs at a wavelength of 766 ± 1 nm (1.616 ± 0.002 eV), in accordance with the optical transition reported between 1.5 and 1.6 eV by other researchers for MAPbI₃ [29, 33, 45]. However, for the films reported here

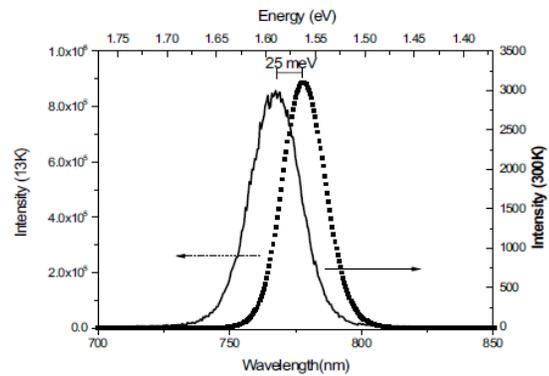


Fig. 6 PL measurements for the mixed halide samples

the existence of an effective band gap energy related to the mixture of metalorganic triiodide and trichloride perovskites is confirmed. The substitution of iodine by chlorine should also increase the band gap energy, however as observed in the X-ray diffraction measurements, a mixture of tetragonal MAPbI₃ and cubic MAPbCl₃ is obtained here. In addition,

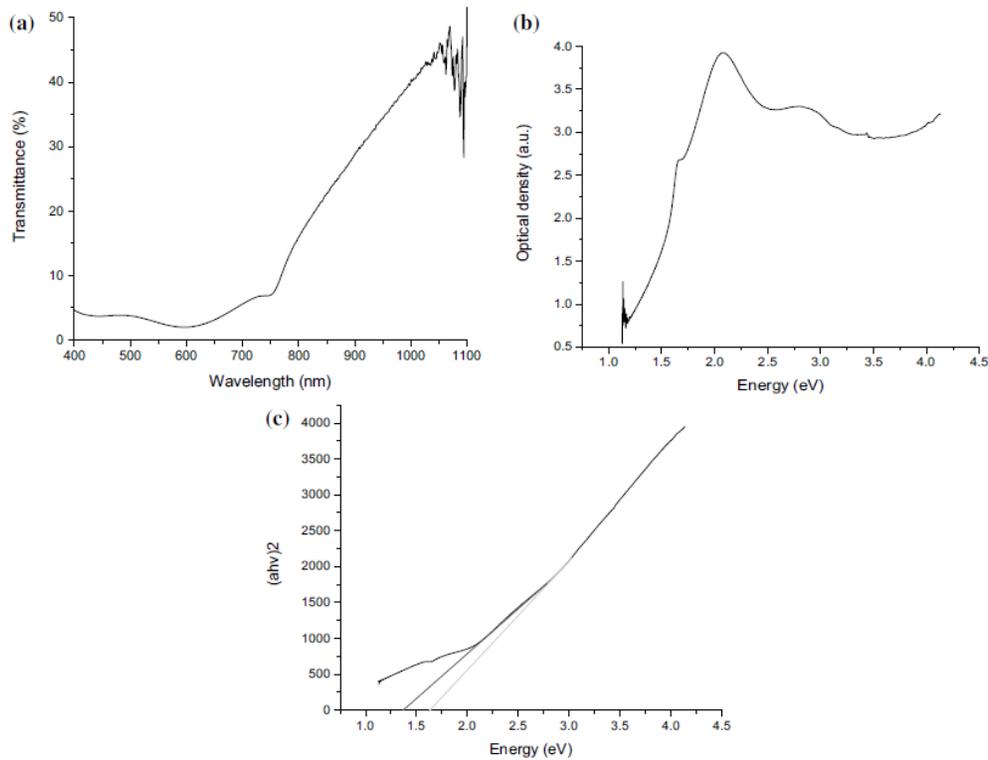


Fig. 5 a Transmittance spectra in the UV–Vis, b optical density, and c the corresponding Tauc's plot for the hybrid films

for low temperature (13 K) as compared to ambient temperature (300 K) measurements, the peak energy increases (blue-shift) around 25 meV, due in part to the known MAPbI₃ orthorhombic to tetragonal phase transition. The manifestation of this anomalous behavior has been already reported for this material [29, 45]. These peaks were attributed to free excitons by Wu et al., neglecting the presence of bound excitons [29]. The slight blue shift, in some tens of meV for these two measurement temperatures can also be attributed to changes in the electronic band structure by lattice distortions provoked by the MA⁺ cations [46].

In summary, these results show the participation of chlorine in the formation of cubic MAPbCl₃ and tetragonal MAPbI₃ mixed phases in the annealed films. The estimated MAPbCl₃ phase concentration is below 6%. These hybrid films did not show much degradation during several weeks as compared with the strong degradation for MAPbI₃ films, which degraded in hours at ambient conditions, after their preparation under similar deposition conditions (using MAI instead of MACl as precursor).

5 Conclusion

We have obtained nanocrystalline lead metalorganic halide thin films with mixed hybrid chlorine and iodine compounds, as corroborated by XRD. Raman analysis confirmed the presence of the perovskites and the vibrational behavior of the MA⁺ cations. Chlorine plays an important role in the perovskite formation and morphology. The presence of MAPbI₃ and MAPbCl₃ perovskites in the films caused an excitonic transition energy around 1.61 eV in the PL spectrum which agreed with the band gap absorption edge, as determined UV–Vis measurements. These hybrid perovskite materials have shown to be more stable than pure MAPbI₃. Therefore, this work should motivate, in a near future, further investigations about the properties of these mixed perovskite films as a function of the chlorine incorporation.

Acknowledgements We would like to acknowledge CONACyT-Mexico for the scholarship support for Mr. I. Montes-Valenzuela. We thank to A. Tavira-Fuentes, M. A. Avendaño-Ibarra, G. Casados-Cruz, C. E. Arellano-Coronel, R. M. Nava-Sánchez and G. Rodríguez-López for their characterizations help and their advice for the one step solution synthesis.

References

- H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.-B. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, *Sci. Rep. Photovolt.* **345**, 542 (2014)
- M. Jacoby, *C&EN* **94**(18), 30 (2016)
- X. Li, D. Bi, C. Yi, J.-D. Décoppet, J. Luo, S.M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *AAAS J. Sci.* (2016). <https://doi.org/10.1126/science.aaf8060>
- Research Cell Efficiency Records, NREL (2017). <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>. Accessed 31 October 2017
- G. Niu, X. Guo, L. Wang, *J. Mater. Chem. A* **3**, 8970 (2015)
- H.B. Kim, I. Im, Y. Yoon, S.D. Sung, E. Kim, J. Kim, W.I. Lee, *J. Mater. Chem. A* **3**, 9264 (2015)
- G. Maculan, A.D. Sheikh, A.L. Abdelhady, M.I. Saidaminov, M.A. Haque, B. Murali, E. Alarousu, O.F. Mohammed, T. Wu, O.M. Bakr, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3781 (2015)
- S.S. Mali, C.S. Shim, C.K. Hong, *NPG Asia Mater.* **7**, 1 (2015)
- X. Zheng, B. Chen, M. Yang, C. Wu, B. Orler, R.B. Moore, K. Zhu, S. Priya, *ACS Energy Lett.* **1**, 424 (2016)
- C.-G. Wu, C.-H. Chiang, S.-H. Chang, *Nanoscale* **8**, 4077 (2016)
- A. Dualeh, P. Gao, S.I. Seok, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Mater.* **26**, 6160 (2014)
- G. Niu, X. Guo, L. Wang, *J. Chem. Mater. A* **3**, 8970 (2014)
- J. You, J. You, L. Meng, T.-B. Song, T.-F. Guo, Y.M. Yang, W.-H. Chang, Z. Hong, H. Chen, H. Zhou, Q. Chen, Y. Liu, N.D. Marco, Y. Yang, *Nat. Nanotechnol.* **11**, 75 (2016)
- N.G. Park, *Mater. Today* **18**(2), 65 (2015)
- S.H. Chang, H.-M. Cheng, S.-H. Chen, K.F. Lin, in *Optical, Excitonic, and Electronic Properties of CH₃NH₃PbI₃ Thin Films and Their Application in Photovoltaics*, ed. by L. Pan, G. Zhu (InTech, Rijeka, 2016), p. 428
- Z. Yang, C.-C. Chueh, F. Zuo, J.H. Kim, P.-W. Liang, A.K.-Y. Jen, *Adv. Energy Mater.* **5**, 1500328 (2015)
- W. Nie, H. Tsai, R. Asadpour, J.-C. Blancon, A.J. Neukirch, G. Gupta, J.J. Crochet, M. Chhowalla, S. Tretiak, M.A. Alam, H.-L. Wang, A.D. Mohite, *Science* **347**(6221), 522 (2015)
- 18R. Kang, J.-S. Yeo, H.Y. Lee, S. Lee, M. Kang, N.S. Myoung, S.-Y. Yim, S.H. Oh, D.-Y. Kim, *Nano Energy* **27**, 175 (2016)
- C.-C. Chen, Z. Hong, G. Li, Q. Chen, H. Zhou, Y. Yang, *J. Photonics Energy* **5**, 057405 (2015)
- N. Lin, J. Qiao, H. Dong, F. Ma, L. Wang, *J. Mater. Chem. A* **3**, 22839 (2015)
- B. Jiao, X. Zhu, W. Wu, H. Dong, B. Xia, J. Xi, T. Lei, X. Hou, Z. Wu, *Nanoscale* **8**, 11084 (2016)
- C. Barone, F. Lang, C. Mauro, G. Landi, J. Rappich, N.H. Nickel, B. Rech, S. Pagano, H.C. Neitzert, *Nat. Sci. Rep.* **6**, 34675 (2016)
- T.A. Berhe, W.-N. Su, C.-H. Chen, C.-J. Pan, J.-H. Cheng, H.-M. Chen, M.-C. Tsai, L.-Y. Chen, A.A. Dubale, B.-J. Hwang, *Energy Environ. Sci.* **9**, 323 (2016)
- A.D. Wright, C. Verdi, R.L. Milot, G.E. Eperon, M.A. Pérez-Osorio, H.J. Snaith, F. Giustino, M.B. Johnston, L.M. Herz, *Nat. Commun.* **7**, 11755 (2016)
- P. Pistor, A. Ruiz, A. Cabot, V. Izquierdo-Roca, *Sci. Rep.* **6**, 35973 (2016)
- A. Filippetti, P. Delugas, M.I. Saba, A. Mattoni, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**(24), 4909 (2015)
- L.K. Ono, S.R. Raga, S. Wang, Y. Kato, Y. Qi, *J. Mater. Chem. A* **3**, 9074 (2015)
- G. Yang, H. Tao, P. Qin, W. Ke, G. Fang, *J. Mater. Chem. A* **4**, 3970 (2016)
- K. Wu, A. Bera, C. Ma, Y. Du, Y. Yang, L. Li, T. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 22476 (2014)
- P. Pistor, J. Borchert, W. Fränzel, R. Csuk, R. Scheer, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**(19), 3308 (2014)
- E.L. Unger, A.R. Bowring, C.J. Tassone, V.L. Pool, A. Gold-Parker, R. Cheacharoen, K.H. Stone, E.T. Hoke, M.F. Toney, M.D. McGehee, *Chem. Mater.* **26**(24), 7158 (2014)
- T. Oku, in *Crystal Structures of CH₃NH₃PbI₃ and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells*, ed. by L.A. Kosyachenko (InTech, Rijeka, 2015), p. 84

33. S. Collela, E. Mosconi, P. Fedeli, A. Listorti, F. Gazza, F. Orlandi, P. Ferro, T. Besagni, A. Rizzo, G. Calestani, G. Gigli, F.D. Angelis, R. Mosca, *Chem. Mater.* **25**(22), 4613 (2013)
34. R. Sedighi, F. Tajabadi, S. Shahbazi, S. Gholipour, N. Taghavinia, *ChemPhysChem* **17**(15), 2382 (2016)
35. H.R. Moutinho, M.M. Al-Jassim, D.H. Levi, P.C. Dippo, L.L. Kazmerski, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 1251 (1998)
36. A.L. Patterson, *Phys. Rev.* **56**(10), 978 (1939)
37. S. Yuan, Z. Qiu, H. Zhang, H. Gong, Y. Hao, B. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 033904 (2016)
38. Q. Zhou, Z. Jin, H. Li, J. Wang, *Sci. Rep.* **6**, 21257 (2016)
39. W.M. Sears, M.L. Klein, J.A. Morrison, *Phys. Rev. B* **19**(4), 2305 (1979)
40. C. Quarti, G. Grancini, E. Mosconi, P. Bruno, J.M. Ball, M.M. Lee, H.J. Snaith, A. Petrozza, F.D. Angelis, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**(2), 279 (2014)
41. G. Grancini, S. Marras, M. Prato, C. Giannini, C. Quarti, F.D. Angelis, M.D. Bastiani, G.E. Eperon, H.J. Snaith, L. Manna, A. Petrozza, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**(21), 3836 (2014)
42. B.W. Park, S.M. Jain, X. Zhang, A. Hagfeldt, G. Boschloo, T. Edvinsson, *ACS Nano Lett.* **9**(2), 2088 (2015)
43. R. Gottesman, L. Gouda, B.S. Kalanoor, E. Haltzi, S. Tirosh, E. Rosh-Hodesh, Y. Tischler, A. Zaban, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**(12), 2332 (2015)
44. Y. Jiang, M.A. Green, R. Sheng, A. Ho-Baillie, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **137**, 253 (2015)
45. D. Li, G. Wang, H.-C. Cheng, C.-Y. Chen, H. Wu, Y. Liu, Y. Huang, X. Duan, *Nat. Commun.* **7**, 11330 (2016)
46. Y. Zhou, Z.-J. Yong, K.-C. Zhang, B.-M. Liu, Z.-W. Wang, J.-S. Hou, Y.-Z. Fang, Y. Zhou, H.-T. Sun, B. Song, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**(14), 2735 (2016)



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Thin Solid Films

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tsf

Structural and optical properties of metal-organic halide perovskite thin films for varying methylammonium chloride and iodide concentrations in the precursor solution



Isaac Montes-Valenzuela, Arturo Morales-Acevedo*

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN - Electrical Engineering, Avenida IPN #2508, 07360 CdMx, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Hybrid Halide Perovskites

X-Ray Diffraction

Raman Spectroscopy

ABSTRACT

Methylammonium lead iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) and chloride ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$) hybrid compounds when mixed are attractive materials for their possible application to highly efficient solar cells. In principle, the optoelectronic properties of these mixed materials may be controlled in a wide range. In addition, the chlorine presence also may help improving the thermal and chemical stability of the material as compared to pure methylammonium lead iodide, which is the main absorber perovskite material for which high cell efficiencies have been reported. With this purpose, in this work, a study of mixed methylammonium lead iodide and chloride perovskite thin films were prepared by a single step method, using PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl} + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ as precursors in a solution under ambient conditions. The ratio of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ to $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ was changed in the precursor solution causing the presence of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and the manifestation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$. The scanning electron microscopy images show improved coalescence of the crystallites when increasing the chlorine precursor correlated with a better superficial coverage in the films. It is also shown that the effective bandgap, as determined by optical measurements, is also changed in the range between 1.5 and 1.6 eV, as a function of the composition in the film. Complementary Electron Dispersive X-ray Spectroscopy and Raman spectroscopy measurements confirmed a variation of the halide compounds present in the films.

1. Introduction

The metal-organic halide (MOHP) perovskites have attracted the semiconductor researcher's attention because of their optical properties such as the bandgap (E_g), which can become close to the ideal E_g for a conventional single junction solar cell [1], the low exciton binding energy [2], the high absorption coefficient [3], and the relatively easy fabrication methods compatible with mass production scalability [4].

The main obstacle for these materials to become viable for application in solar cell modules is to solve the thermal and chemical stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [5]. With the purpose of solving this problem, the organic and halide stoichiometry variation has helped to improve the stability and cell efficiency [6]. In addition, the introduction of several inorganic cations (Cs, Rb) replacing methylammonium (MA) and, similarly, the use of other halides (bromide and chloride), improve the stability, but this also modifies the bandgap [7], as compared to pure $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3).

The organic and inorganic cation modification and the mixture of different halides have allowed the material bandgap engineering from

1.5 eV to 2.8 eV [8]. In this regard, it is expected that chlorine inclusion should help improving the stability of these compounds. However, the use of iodine as the main halide compound is the pathway for obtaining high solar cell conversion efficiencies [9]. Then, in this work, a systematic methylammonium chloride (MACl) and iodide (MAI) molar concentration variation in the precursor solution was performed trying to improve the obtained perovskite stability, while keeping the energy bandgap close to the ideal value. Previous work reported by other authors have studied the effect due to the variation of MAI, reacting with PbI_2 , on the characteristics of the perovskite films obtained [10,11], but there are not complete nor systematic studies when varying the MACl:MAI concentration ratios in the precursor solution, particularly when using a one-step deposition method, as reported here. It is shown that the best precursor solution seems to be the one prepared from pure MACl (i.e. without MAI) mixed with PbI_2 because the best surface coverage and crystalline properties are observed in this case, while the bandgap is only enhanced up to 1.61 eV. In addition, the stability of the films prepared from a solution with MACl is improved as compared to the stability of films prepared from pure MAI in the precursor solution.

* Corresponding author.

E-mail address: amorales@solar.cinvestav.mx (A. Morales-Acevedo).<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138067>

Received 9 November 2019; Received in revised form 7 March 2020; Accepted 21 April 2020

Available online 13 May 2020

0040-6090/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

2. Experimental Procedure and Characterization

2.1. Deposition of the Perovskite thin films by a single step solution method

A relatively easy preparation method was followed by dissolving 1 Mol of the methylammonium halides (MAI+MACl) and the PbI_2 powder precursors in N,N dimethyl formamide – dimethyl sulfoxide (DMF-DMSO) (7:3). The relative MAI concentration was varied when the MOHP precursor solution was prepared, mixing the precursors in the following concentrations: MAI: PbI_2 (1:1 M), $\text{MACl}_{0.25} + \text{MAI}_{0.75}:\text{PbI}_2$ (0.25 + 0.75:1 M), $\text{MACl}_{0.5} + \text{MAI}_{0.5}:\text{PbI}_2$ (0.5 + 0.5:1 M), $\text{MACl}_{0.75} + \text{MAI}_{0.25}:\text{PbI}_2$ (0.75 + 0.25:1 M) and MAI: PbI_2 (1:1 M). The precursor solution was deposited by spin-coating on a corning glass substrate, as previously reported [12]. 100 μl of this precursor solution was dropped on the substrate and subsequently a spinner was turned on at 3000 rpm for 35 seconds. After this, the films were immediately placed on a hot plate previously set at 100°C, for 30 minutes.

2.2. Characterization of the Perovskite films

The films were morphologically observed by means of a JEOL JSM-6360LV scanning electron microscope (SEM) counting with a tungsten tip as the electron source. The electron beam is polarized at 5 kV (to achieve better surfaces images) and magnifications of 500 and 25,000 corresponding to 50 μm and 1 μm scales, respectively. The films were also structurally characterized using a Highscore Pro Bragg-Brentano X-ray diffractometer with an average $\text{CuK}\alpha$ radiation source of 1.5405982 Å, and a Raman NT-MDT Ntegra Spectra Raman/AFM equipment (green laser as excitation source with a wavelength of 530 nm). Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) was used to determine the atomic concentration (%) in the films (in the same JEOL JSM-6360 SEM using 12 kV to increase the measurement precision with a probe current of 1 nA). The optical transmittance (and reflectance) was measured using a UV-vis spectrophotometer (Jasco V-670). The bandgap energies were extracted from the respective Tauc plots.

2.3. Characterization results

2.3.1. Scanning electron microscopy (SEM)

The SEM images in Figure 1 show that all the samples have a similar surface morphology. The films present the formation of long shaped bar-like microstructures, as can be seen in the micrographs displayed in Figure 1.

Films obtained with a higher MACl concentration in the precursor solution show better surface coverage than those with smaller chlorine concentration in the precursor solution. It is also observed that for high chlorine concentrations in the solution, the films show better compactness. On the other hand, more flower-like microstructures appear as the MAI concentration increases in the precursor solution, as reported also by other authors for MAPbI_3 films [13].

For the samples with a larger MAI concentration we observe good crystallite coalescence, but the tendency of MAPbI_3 to crystallize in flower-like structures diminish the surface coverage. On the other hand, with the introduction of more chlorine in the precursor solution the surface coverage is improved, and more leaf-like arrangements are observed in the SEM images.

2.3.2. X-ray diffraction (XRD)

The evolution of X-ray diffraction peaks as the chlorine concentration increases is seen in Figure 2. The diffractograms show two main peaks located at (2θ) 14.102° and 28.393° related to the MAPbI_3 (002) and (220) planes of the tetragonal structure, respectively.

In Figure 2, the presence of the tri-chloride perovskite cubic phase, for the planes oriented in the [100] and [200] direction (2θ at 15.55° and 31.34°, respectively), can also be observed. For the perovskite films

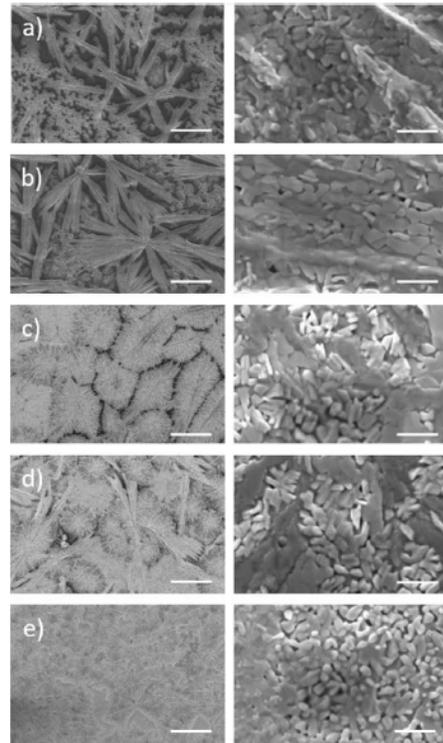


Figure 1. SEM images from the $\text{MAI}_{1-x} + \text{MACl}_x:\text{PbI}_2$ samples for $x =$ a) 0, b) 0.25, c) 0.5, d) 0.75 and e) 1 in the solution. The scale bar represents 50 μm for the left and 1 μm for the right images.

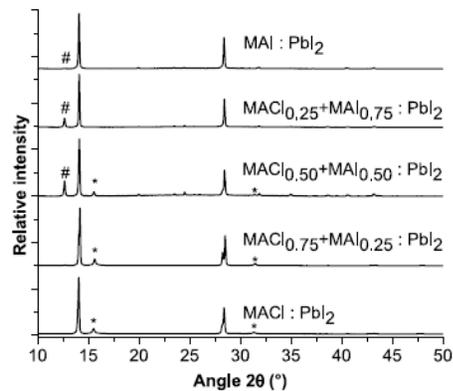


Figure 2. X-ray diffraction for varying MAI and MACl concentrations. The $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ perovskite is indicated with an asterisk (*) and the residual (unreacted) PbI_2 with a hashtag (#).

prepared from the mixed methylammonium halides in the solution, the presence of chlorine in the precursor solution should give place to the formation of MAPbCl_3 [14], but Stone et al. has suggested the formation of $\text{MA}_2\text{PbI}_3\text{Cl}$ before annealing when the precursor solution is formed from PbCl_2 and MAI [15]. According to such a study, there is a transformation from $\text{MA}_2\text{PbI}_3\text{Cl}$ to MAPbI_3 as consequence of the annealing process. However, in this work, as explained before, we start from a solution using PbI_2 and MAI as a Cl precursor and when the Cl content is varied in the precursor solution, we observe a variation of the

Table 1
Texture coefficients for the different MAPbI₃ tetragonal crystallite orientations in the obtained films.

Perovskite	Precursor molar concentrations MACl + MAI:PbI ₂	Angle 2θ (°)	Orientation (hkl)	Texture coefficients (TC)
MAPbI ₃	0 + 1:1	14.1021	(002)	5.408
		28.3939	(220)	2.802
		31.8506	(114)	0.351
	0.25 + 0.75:1	14.1021	(002)	5.589
		20.0048	(200)	0.167
		28.4343	(220)	2.734
		31.8506	(310)	0.321
		43.2315	(330)	2.384
	0.5 + 0.5:1	14.1223	(002)	5.744
		20.0048	(200)	0.545
		28.4545	(220)	2.413
		31.8708	(310)	0.629
		43.2518	(330)	8.802
	0.75 + 0.25:1	14.1829	(002)	5.685
		28.5152	(220)	2.694
31.8506		(310)	0.045	
43.2315		(330)	1.880	
1 + 0:1	14.0535	(002)	5.632	
	28.3993	(220)	2.077	
	31.3453	(114)	1.395	

MAPbCl₃ cubic phase presence in the film. This result also agrees with the variation of the effective bandgap as a function of the chlorine content in the precursor solution, as will be explained below. Therefore, our analysis assumes the formation of some amount of MAPbCl₃ cubic perovskite in the films.

In order to see if there is a preferential orientation for the crystallites, the texture coefficients were determined using the following equation [16]:

$$F(hkl) = \frac{P(hkl)}{Po(hkl)} \quad (1)$$

where F(hkl) is the texture coefficient for crystallites in the [hkl] direction; P(hkl) is the peak intensity divided by the summation of all the peaks intensity; $P(hkl) = I(hkl) / \sum I(hkl)$ and Po(hkl) is the relative peak intensity from the powder data (PDF) divided by the summation of all the powder peak intensities; $Po(hkl) = Io(hkl) / \sum Io(hkl)$.

The results, shown in Table 1, indicate that the films are polycrystalline, but the MAPbI₃ tetragonal crystallite planes have a slight tendency to be oriented in the [002] direction, except for the 0.5 + 0.5:1 (MACl + MAI:PbI₂) sample for which the film is even more polycrystalline.

With the aim to estimate the crystallite size at the preferential orientation, the Debye-Scherrer equation was used [17]:

$$\tau = \frac{(K \cdot \lambda)}{(\beta \cdot \cos(\theta))} \quad (2)$$

where τ is the crystallite size and K is the shape factor (typically assumed to be K = 0.9); λ is the wavelength of the Cu K α radiation, β is the full width at half maximum (FWHM) and θ is the diffraction peak angle. Due to the smaller chlorine ionic radii [18] and the smaller lattice constant of the trichloride perovskite phase, strain is expected for the samples with the chlorine perovskite.

The size for crystallites oriented in the (002) plane was 56.9 nm in average. Additionally, the MAPbCl₃ and PbI₂ crystallite sizes were also evaluated, giving 38.61 and 47.65 nm, respectively. The crystallite sizes and the lattice parameters of the prepared films are summarized in Table 2.

Due to the lower MAPbCl₃ phase density in comparison to the MAPbI₃ phase, the trichloride phase crystallizes first, accordingly to the Ostwald-Volmer rule [19]. In addition, the annealing process causes the transformation of the trichloride to the triiodide perovskite phase as

described by Andreas Binek et al. [20]. It is also noticed that the peak at (20) = 31.85° related to MAPbI₃ is screened by the peak at 31.34°, related to MAPbCl₃, when the chlorine precursor concentration increases.

The composition of the resulting compound depends on the chlorine concentration in the precursor solution and the annealing time. Possibly, the lattice mismatch and defects of these two perovskite phases promotes the different surface morphologies which can be seen in the SEM images of Figure 1. The films obtained from the solution with the highest MACl concentration presents an improved film surface morphology [21].

2.3.3. Composition in the films as determined from Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

The atomic (%) concentrations of the present elements were measured by Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The analysis was focused only in the Pb, I and Cl atomic percentages. The atomic concentrations are compiled in Table 3. For all samples, two zones were observed (A1 and A2). The A1 zone was brighter and conformed by flower-like structures and the A2 zone showed a more uniform morphology and color.

Films obtained without any MACl in the starting solution (MAI:PbI₂) show a 1:4 Pb:I ratio in both zones, which is related to the residual PbI₂, in addition to the formation of MAPbI₃. For the films obtained from the MACl_{0.25} + MAI_{0.75}:PbI₂ precursor solution, a low concentration of chlorine is observed, in agreement with the low molar concentration of MACl in the precursor solution. The relation iodine:chlorine is approximately 11:2 and for iodine:lead it is about 3:1 in correspondence with the expected stoichiometry for MAPbI₃. In the case of films obtained from the MACl_{0.5} + MAI_{0.5}:PbI₂ solution, the iodine:lead relation is about 3:1 also in agreement with MAPbI₃ proportion. In this case, iodine and chlorine are present in a 5:1 atomic ratio.

For the films obtained from the MACl_{0.75} + MAI_{0.25}:PbI₂ precursor solution, the A1 zone presents higher chlorine concentrations in comparison with the A2 zone. Thus, the competition and transformation between the iodine and chlorine reactions, at the crystallization moment, seem to play a fundamental role in the film chlorine distribution [22].

For the MACl:PbI₂ precursor solution, the films present a 2:5 ratio of Pb:I due to the higher MAPbCl₃ concentration in addition to the MAPbI₃. Besides, the high chlorine concentration may correspond to the presence of some amorphous MACl in the films after the crystallization process [20]. It also suggests that the lead halide (PbI₂) precursor amount should be increased in order to improve the stoichiometry in the films [23].

2.3.4. Raman spectroscopy

With the aim of a better understanding of the structural properties, Raman spectroscopy was done in addition to X-ray diffraction. In all the films Raman spectra, intense bands related to the vibrational modes of PbI₂ [24] and MAPbI₃ [25] are seen. In this regard, it must be noticed that the methylammonium iodide perovskite phonon energy is very close to the phonon energy due to the Pb-I octahedron arrangement [26]. The Raman spectra shows only the vibrational modes attributed to the excitation of the MA⁺ cations embedded into the PbX₆ (X=I, Cl) octahedral arrangements. In the analyzed portion of the films an intense vibrational mode around 134-140 cm⁻¹ is attributed to MAPbI₃ due to the MA⁺ cations sublattice libration modes [25,26]. In addition, two vibrational modes located at 270 and 340 cm⁻¹ can also be observed, both associated to torsional modes of the methylammonium cations present in the films [27,28]. The evolution of the torsional modes in the films as the MACl concentration in the precursor solution increases becomes evident due to the fading of the first torsional mode and the consolidation of the second torsional mode at bigger energies, as observed in the Raman spectra for different molar concentrations seen in Figure 3. This behavior is related to the morphological changes due to the increasing chlorine concentration in the precursor solution [20]. In

Table 2
Crystallite sizes and lattice parameters for the MAPbI₃-Cl₃ tetragonal and cubic crystallites.

Perovskite	Precursor molar concentrations MACl + MAI:PbI ₂	Lattice parameters (Å)	Angle 2θ (°)	Crystallite size (nm)
MAPbI ₃	0 + 1:1	Tet: a = 8.885 c = 12.57	14.0901	65.04
MAPbI ₃	0.25 + 0.75:1	Tet: a = 8.885 c = 12.57	14.1021 31.8506	45.06
MAPbCl ₃	0.5 + 0.5:1	Cub: a = 5.72	15.4969	27.40
MAPbI ₃	0.5 + 0.5:1	Tet: a = 8.873 c = 12.57	14.1223 31.8708	60.57
MAPbCl ₃	0.75 + 0.25:1	Cub: a = 5.698	15.5575	50.75
MAPbI ₃	0.75 + 0.25:1	Tet: a = 8.835 c = 12.59	14.1829 31.8506	45.94
MAPbCl ₃	1 + 0:1	Cub: a = 5.676	15.6182	37.70
MAPbI ₃	1 + 0:1	Tet: a = 8.911 c = 12.81	14.0843 31.3857	52.45
MAPbCl ₃	1 + 0:1	Cub: a = 5.70	15.5249	41.96

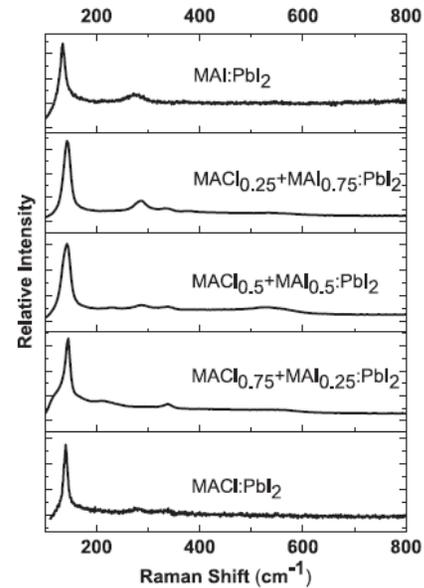
Table 3
Summary of the atomic percentage in each region of the different films.

Perovskite sample	Element	Energy (KeV)	Atomic (%)	Error (%)
MAI : PbI ₂ (A1)	Pb	2.342	21.76	2.10
	I	3.936	78.23	1.70
MAI : PbI ₂ (A2)	Pb	2.342	22.92	2.02
	I	3.936	77.07	1.63
MACl _{0.25} + MAI _{0.75} :PbI ₂ (A1)	Pb	2.342	21.89	1.82
	I	3.936	66.07	2.50
	Cl	2.621	12.03	0.52
MACl _{0.25} + MAI _{0.75} : PbI ₂ (A2)	Pb	2.342	20.47	1.69
	I	3.936	69.51	2.30
	Cl	2.621	10.01	0.47
MACl _{0.50} + MAI _{0.50} :PbI ₂	Pb	2.342	21.71	1.66
	I	3.936	66.12	2.40
	Cl	2.621	12.15	0.44
MACl _{0.75} + MAI _{0.25} : PbI ₂ (A1)	Pb	2.342	20.87	3.18
	I	3.936	60.04	4.37
	Cl	2.621	19.07	0.90
MACl _{0.75} + MAI _{0.25} : PbI ₂ (A2)	Pb	2.342	21.04	6.16
	I	3.936	65.30	8.44
	Cl	2.621	13.65	1.74
MACl : PbI ₂ (A1)	Pb	2.342	20.31	1.96
	I	3.936	50.44	2.74
	Cl	2.621	29.24	0.56
MACl : PbI ₂ (A2)	Pb	2.342	20.10	1.82
	I	3.936	53.23	2.52
	Cl	2.621	26.667	0.52

Figure 3, the presence of one vibrational mode around 550 - 600 cm⁻¹ is observed; this is not related to the hybrid lead halide perovskite, but to PbI₂ [24], becoming more pronounced for samples with higher concentrations of unreacted PbI₂. The latter corresponds to the samples with a lower MACl concentration in the precursor solution (MACl_{0.25} + MAI_{0.75}:PbI₂ and MACl_{0.5} + MAI_{0.5}:PbI₂). The vibrational modes present in the films are summarized in Table 4. These results confirm the modification of the perovskite mixture in the films as the precursor solution is changed, from low to high chlorine composition. These changes in the vibrational modes are clearly related to the increasing content of chlorine in the precursor solution [21].

2.3.5. Transmittance by UV-vis spectrophotometry

The UV-vis optical transmittance spectra and the energy bandgaps extracted from the Tauc plots for the different films studied in this work can be seen in Figure 4 a) and b), respectively. The absorption edge in all cases is around 766 nm. Since we have the mentioned perovskite compounds in the films, the measured bandgap will correspond to an effective bandgap. The effective bandgap for the films is in the range between 1.5 eV and 1.61 eV (see Table 5), as also obtained by other researchers for perovskite compounds [29,30]. This variation is clearly

**Figure 3.** Raman spectra for the different samples: MAI:PbI₂, MACl_{0.25} + MAI_{0.75}:PbI₂, MACl_{0.5} + MAI_{0.5}:PbI₂, MACl_{0.75} + MAI_{0.25}:PbI₂ and MAI:PbI₂.**Table 4**
Raman vibrational modes for the different hybrid lead halide perovskite samples.

Vibrational modes Group	MA + libration (cm ⁻¹)	MA + torsional (cm ⁻¹)	PbI ₂ (cm ⁻¹) ^[22]
MAI : PbI ₂	134.66	273.14	-
MACl _{0.25} + MAI _{0.75} :PbI ₂	145.57	286.69, 336.96	500 - 600
MACl _{0.5} + MAI _{0.5} :PbI ₂	145.57	230.51, 286.69, 339.79	500 - 600
MACl _{0.75} + MAI _{0.25} : PbI ₂	148.41	210.76, 336.96	-
MACl : PbI ₂	140.27	281.36, 338.99	-

related to the variable presence of the chlorine compounds in the films, as quantified by EDS above. The presence of chlorine compounds also seems to provide a better chemical and thermal stability, since very small degradation is observed when the films are exposed to ambient conditions during several days. Another absorption edge observed in the transmittance spectra around 570 nm can be attributed to the PbI₂ present in the films. PbI₂ presence in the films is not necessarily

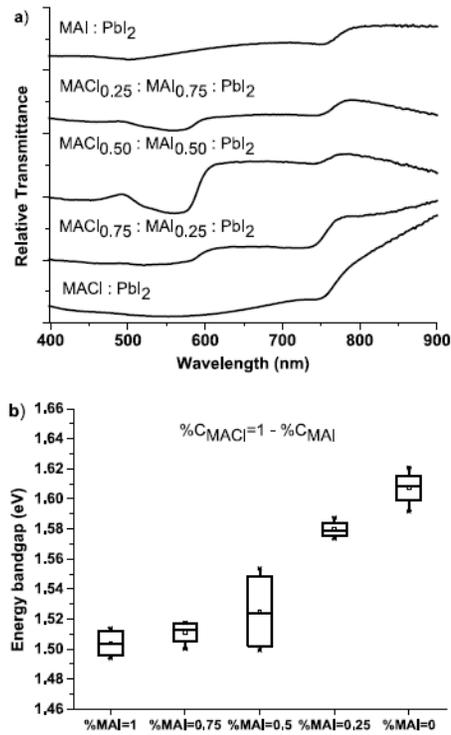


Figure 4. a) Transmittance spectra in the UV-vis and b) graph of the energy bandgap variation as a function of the MAI concentration in the precursor solution as obtained from Tauc plots for several samples.

Table 5
Energy Bandgaps for the MAPbI₃-Cl₃ samples.

Molar concentration of the precursors	$E_{g,eff}$ (eV)
MAcI ₀ + MAI ₁ :PbI ₂	1.510 ± 0.020
MAcI _{0.25} + MAI _{0.75} :PbI ₂	1.516 ± 0.012
MAcI _{0.5} + MAI _{0.5} :PbI ₂	1.543 ± 0.023
MAcI _{0.75} + MAI _{0.25} :PbI ₂	1.581 ± 0.012
MAcI ₁ + MAI ₀ :PbI ₂	1.610 ± 0.020

deleterious because it may help passivating defects in solar cells, as observed by other authors [31,32].

3. Discussion and Analysis of the Results

The experiments explained above show that using a single step spin-on deposition process it is possible to obtain a mixed perovskite layer where we have the presence of MAPbI₃, MAPbCl₃ and some residual PbI₂. The precursor solution is prepared using a mixture of PbI₂ with a fixed molar concentration (1 M), while the halide compounds MAcI and MAI relative concentrations are changed, keeping the total concentration of this mixture constant in relation to the PbI₂ concentration in a 1:1 ratio. In other words, in the precursor solution, the molar concentration of MAcI (C₁) was changed from 0 M up to 1 M while the MAI concentration (C₂) was varied from 1 M down to 0 M, respectively. Then, the results can be seen as a function of either the concentration C₁ or the concentration C₂, because C₁ + C₂ = 1. Let us consider, that the variable in this case is the MAcI concentration (C₁) in the precursor solution. As we increase C₁ in the solution, the MAcI halide reacts with PbI₂ to produce MAPbCl₃ in the layer and its subsequent transformation to MAPbI₃. Then, the observed improved stability is possibly due to the

presence of this tri-chloride compound in the layer. This fact also explains why the effective bandgap determined from the optical measurements change only in the range between 1.51 eV and 1.61 eV, i.e. between the MAPbI₃ bandgap and a slightly shifted value due to a low MAPbCl₃ concentration in the layer. From this point of view, all our results seem to be consistent among them.

It must be noticed that we have an enough number of results to establish an empirical ratio between some of the measured properties and the MAcI concentration variable C₁ in the solution (the MAI concentration is automatically determined by our experimental design, so that C₁ + C₂ = 1). As an example of this, we can establish an empirical relation between the observed effective bandgap E_g and C₁, by assuming a quadratic dependence:

$$E_{g-eff} = a_0 + a_1(C_1) + a_2(C_1)^2 \quad (3)$$

From the results given in Table 5, we can determine the values of the constants in the above equation. The a_0 coefficient should be the effective bandgap for the pure MAPbI₃ perovskite present in the layer, i.e. when there is no chlorine in the film. On the other hand, $a_0 + a_1 + a_2$ should give the maximum bandgap to be obtained when only MAcI is used in the precursor solution reacting with PbI₂ to cause the highest MAPbCl₃ fraction in the layer. The results for a_0 , a_1 and a_2 are: 1.51, 0.02 and 0.08 eV, respectively. In accordance with the above discussion, the bandgap would change from 1.51 eV to 1.61 eV when C₁ varies from 0 to 1 M in the precursor solution. The observed energy bandgap should depend on the material (perovskites) composition so that a relation can also be established for the perovskite fractions in the layer (assuming the Vegard's law is valid), as a function of the MAcI concentration in the precursor solution. For the case of pure MAcI (mixed with PbI₂) in the precursor solution, the observed material bandgap is around 1.61 eV, and then the estimated maximum MAPbCl₃ fraction in these layers should be of the order of only 7.7%.

4. Conclusions

We obtained perovskite films with a mixture of tetragonal MAPbI₃ and cubic MAPbCl₃ perovskite phases. The morphological characteristics are improved for increasing chlorine concentration in the precursor solution. The formation of the tri-chloride and tri-iodide based perovskites was corroborated by the X-ray diffraction data in conjunction with the observation of varying bandgaps extracted from Tauc plots done from the optical measurements. XRD of the samples shows the presence of both MAPbI₃ and MAPbCl₃ perovskites. The tri-chloride variation in the films causes absorption edge spectral shifts. Even though the maximum tri-chloride volumetric fraction in the films is low, it helps improving the stability without significantly modifying the forbidden bandgap, as compared to pure MAPbI₃. XRD shows three main phases present in the films: a residual phase of the PbI₂ precursor, a tetragonal MAPbI₃ phase and as the MAcI concentration increases in the precursor solution, a cubic MAPbCl₃ phase which modifies the films microstructurally and optically. The EDS study corroborates that higher chlorine and lead concentrations in the films are correlated to an improved film morphology and compositional uniformity. The films have good crystallinity quality, as can be seen from the full width half maximums of the vibrational modes due to the MA⁺ sublattice and the slight variation of the lattice parameters determined from the X-ray diffractograms. The optical bandgaps change from 1.5 eV for pure MAI up to 1.6 eV for pure MAcI in the solution. These results indicate that the best properties are obtained from a (1M) MAcI + (1M) PbI₂ precursor solution (i.e. without any MAI precursor), but further work should be done to study the carrier transport properties for the application of these films as absorbing layers in solar cells.

CRediT authorship contribution statement

Isaac Montes-Valenzuela: Investigation, Visualization, Writing - original draft. Arturo Morales-Acevedo: Conceptualization, Methodology, Supervision, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

None.

Acknowledgements

I. Montes-Valenzuela thanks the financial support from CONACyT-Mexico for a Ph. D. scholarship while developing this work. The authors would also like to thank the financial support for this work through a Basic Science Research grant (254112) from CONACyT-Mexico. Finally, we also thank Mr. A. Tavira-Fuentes and F. Alvarado-Cesar for XRD measurements, M. A. Avendaño-Ibarra for Raman measurements and G. Casados-Cruz for SEM and EDS measurements.

References

- W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells, *J. Appl. Phys.* 32 (3) (1961) 510–519 <https://doi.org/10.1063/1.1736034>.
- A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J.T.-W. Wang, S.D. Stranks, H.J. Snaith, R.J. Nicholas, Direct Measurement of the Exciton Binding Energy and Effective Masses for Charge carriers in an Organic-Inorganic Tri-halide Perovskite, *Nat. Phys.* 11 (7) (2015) 582–587 <https://doi.org/10.1038/nphys3357>.
- M.A. Green, Y. Jiang, M. Soufiani, A. Ho-Baillie, Optical Properties of Photovoltaic Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (23) (2015) 4774–4785 <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01865>.
- Z. Yang, S. Zhang, L. Li, W. Chen, Research progress on large-area perovskite thin films and solar modules, *J. Mater. Chem.* 3 (4) (2017) 231–244 <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2017.09.002>.
- A.F. Akbulatov, S.Y. Luchkin, L.A. Frolova, N.N. Dremova, K.L. Gerasimov, I.S. Anokhin, E.Z. Kurmaev, K.J. Stevenson, P.A. Troshin, Probing the Intrinsic Thermal and Photochemical Stability of Hybrid and Inorganic Lead Halide Perovskites, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (6) (2017) 1211–1218 <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b03026>.
- E.L. Unger, A.R. Bowring, C.J. Tassone, V.L. Pool, A. Gold-Parker, R. Cheacharon, E.T. Hoke, M.F. Toney, M.D. McGehee, Chloride in Lead Chloride-Derived Organo-Metal Halides for Perovskite-Absorber Solar Cells, *Chem. Mater.* 26 (24) (2014) 7158–7165 <https://doi.org/10.1021/cm503828b>.
- F. Sani, S. Shafie, H.N. Lim, A.O. Musa, Advancement on Lead-Free Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells: A Review, *Materials* 11 (6) (2018) 1008–1025 <https://doi.org/10.3390/ma11061008>.
- B. Suarez, V. Gonzalez-Pedro, T.S. Rippolles, R.S. Sanchez, L. Otero, I. Mora-Sero, Recombination Study of combined Halides (Cl, Br, I) Perovskite Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (10) (2014) 1628–1635 <https://doi.org/10.1021/jz5006797>.
- G.E. Eperon, S.N. Habisreutinger, T. Leijtens, B.J. Bruijnaers, J.J. van Franeker, D.W. deQuilettes, S. Pathak, R.J. Sutton, G. Grancini, D.S. Ginger, R.A.J. Janssen, A. Petrozza, H.J. Snaith, The importance of Moisture in Hybrid Lead Halide Perovskite Thin Film Fabrication, *ACS Nano* 9 (9) (2015) 9380–9393 <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03626>.
- M.L. Petrus, Y. Hu, D. Moia, P. Calado, A.M.A. Leguy, P.R.F. Barnes, P. Docampo, The Influence of Water Vapor on the Stability and Processing of Hybrid Perovskite Solar Cells Made from Non-Stoichiometric Precursor Mixtures, *Chem. Sus. Chem* 9 (18) (2016) 2699–2707 <https://doi.org/10.1002/cssc.201600999>.
- T. Du, J. Kim, J. Ngiam, S. Xu, P.R.F. Barnes, J.R. Durrant, M.A. McLachlan, Elucidating the Origins of Subgap Tail States and Open-Circuit Voltage in Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Solar Cells, *Advanced Functional Materials* 28 (32) (2018) 1801808 <https://doi.org/10.1002/adfm.201801808>.
- I. Montes-Valenzuela, F. Pérez-Sánchez, A. Morales-Acevedo, Structural, optical and photoluminescence properties of hybrid metal-organic perovskite thin films prepared by a single step solution method, *J. Mater. Sci. Mater. Electron* 29 (18) (2018) 15404–15410 <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9062-8>.
- H. Gao, C. Bao, F. Li, T. Yu, J. Yang, X. Zhou, G. Fu, Z. Zou, Nucleation and crystal growth of the organic inorganic lead halide perovskites under different relative humidity, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 9110 <https://doi.org/10.1021/acami.5b00895>.
- S. Colella, E. Mosconi, P. Fedeli, A. Listorti, F. Gazza, F. Orlandi, P. Ferro, T. Besagni, A. Rizzo, G. Calestani, G. Gigli, F. De Angelis, R. Mosca, MAPb_{3-x}Cl_x Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells; The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties, *Chem. Mater* 25 (22) (2013) 4613–4618 <https://doi.org/10.1021/cm402919x>.
- K.H. Stone, A. Gold-Parker, V.L. Pool, E.L. Unger, A.R. Bowring, M.D. McGehee, M.F. Toney, C.J. Tassone, Transformation from crystalline precursor to perovskite in PbCl₂-derived MAPb₃, *Nat. Comm.* 9 (2018) 3458 <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05937-4>.
- H.R. Moutinho, M.M. Al-Jassim, D.H. Levi, L.L. Kazmerski, Effects of CdCl₂ treatment on the recrystallization and electro-optical properties of CdTe thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (3) (1998) 1251–1257 <https://doi.org/10.1116/1.581269>.
- A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Phys. Rev.* 56 (10) (1939) 978–982 <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751 <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- Z.W. Ostwald, Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper, *Phys. Chem.* 22 (1897) 289 <https://doi.org/10.1515/zpch-1897-2233>.
- A. Binek, I. Grill, N. Huber, K. Peters, A.G. Hufnagel, M. Handloser, P. Docampo, A. Hartschuh, T. Bein, Control of Perovskite Crystal Growth by Methylammonium Lead Chloride Templating, *Chemistry - An Asian Journal* 11 (8) (2016) 1199–1204 <https://doi.org/10.1002/asia.201501379>.
- S.T. Williams, F. Zuo, C.-C. Chueh, C.-Y. Liao, P.-W. Liang, A.K.-Y. Jen, Role of Chloride in the Morphological Evolution of Organo-Lead Halide Perovskite Thin Films, *ACS Nano* vol 8 (10) (2014) 10640–10654 <https://doi.org/10.1021/nn5041922>.
- S. Aharon, B.E. Cohen, L. Etgar, Hybrid Lead Halide Iodide and Lead Halide Bromide in Efficient Hole Conductor Free Perovskite Solar Cell, *J. Phys. Chem. C* 118 (30) (2014) 17160–17165 <https://doi.org/10.1021/jp5023407>.
- T.J. Jacobsson, J.P. Correa-Baena, E.H. Anaraki, B. Philippe, S.D. Stranks, M.E.F. Bouduban, W. Tress, K. Schenk, J. Teuscher, J.-E. Moser, H. Rensmo, A. Hagfeldt, Unreacted PbI₂ as a Double-Edged Sword for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (32) (2016) 10331–10343 <https://doi.org/10.1021/jacs.6b06320>.
- W.M. Sears, M.L. Klein, J.A. Morrison, Polytypism and the vibrational properties of PbI₂, *Phys. Rev. B* 19 (4) (1979) 2305–2313 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.19.2305>.
- P. Pistor, A. Ruiz, A. Cabot, V. Izquierdo-Roca, Advanced Raman Spectroscopy of Methylammonium Lead Iodide: Development of Non-destructive Characterisation Methodology, *Sci. Rep* 6 (2016) 35973 <https://doi.org/10.1038/srep35973>.
- B.W. Park, S.M. Jain, X. Zhang, A. Hagfeldt, G. Boschloo, T. Edvinsson, Resonance Raman and Excitation Energy Dependent Charge Transfer Mechanism in Halide-Substituted Hybrid Perovskite Solar Cells, *ACS Nano* letters 9 (2) (2015) 2088–2101 <https://doi.org/10.1021/nn507345e>.
- G. Grancini, S. Marras, M. Prato, C. Giannini, C. Quarti, F. De Angelis, M. De Bastiani, G.E. Eperon, H.J. Snaith, L. Manna, A. Petrozza, The Impact of the Crystallization Processes on the Structural and Optical Properties of Hybrid Perovskite Films for Photovoltaics, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (21) (2014) 3836–3842 <https://doi.org/10.1021/jz501877h>.
- R. Gottesman, L. Gouda, B.S. Kalanoor, E. Haltzi, S. Tirosh, E. Rosh-Hodesh, Y. Tischler, A. Zaban, C. Quarti, E. Mosconi, F. De Angelis, Photoinduced Reversible Structural Transformations in Free-Standing CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Films, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (12) (2015) 2332–2338 <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b00994>.
- K. Wu, A. Bera, C. Ma, Y. Du, Y. Yang, L. Li, T. Wu, Temperature-dependent excitonic photoluminescence of hybrid organometal halide perovskite films, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (41) (2014) 22476–22481 <https://doi.org/10.1039/C4CP03573A>.
- D. Li, G. Wang, H.-C. Cheng, C.-Y. Chen, H. Wu, Y. Liu, Y. Huang, X. Duan, Size-dependent phase transition in methylammonium lead iodide perovskite microplate crystals, *Nat. Commun* 7 (2016) 11330 <https://doi.org/10.1038/ncomms11330>.
- T. Leijtens, K. Bush, R. Cheacharon, R. Beal, A. Bowring, M.D. McGehee, Towards enabling stable lead halide perovskite solar cells; interplay between structural, environmental, and thermal stability, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 11483 <https://doi.org/10.1039/C7TA00434F>.
- T. Du, C.H. Burgess, J. Kim, J. Zhang, J.R. Durrant, M.A. McLachlan, Formation, location and beneficial role of PbI₂ in lead halide perovskite solar cells, *Sustainable Energy Fuels* 1 (2017) 119 <https://doi.org/10.1039/C6SE00029K>.