



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA
SECCIÓN DE ELECTRÓNICA DEL ESTADO SÓLIDO

“Sobre la estabilidad de capas de $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ depositadas por rotación en un solo paso”

T E S I S

Que presenta

ING. OLAF RAMIREZ ITURBE

Para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

EN LA ESPECIALIDAD DE

INGENIERÍA ELÉCTRICA

Director de la Tesis

Dr. José Arturo Morales Acevedo

Ciudad de México

Abril, 2023

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio del Dr. José Arturo Morales Acevedo del Departamento de Ingeniería Eléctrica y la Sección de Electrónica del Estado Sólido, del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, bajo la dirección del Dr. José Arturo Morales Acevedo y con el financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la asignación de la Beca Nacional 2020-2 para estudios de Maestría, dentro del programa de MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA ELÉCTIRCA inscrito en el Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.

A mi director de tesis: Dr. José Arturo Morales Acevedo, por sus consejos y la forma de compartir el conocimiento a lo largo de mi trabajo y confiarme el correcto desarrollo en las distintas fases del mismo.

A la Ing. Rosa María Sánchez Nava, por su guía durante el desarrollo de mi trabajo, la asistencia técnica en laboratorio y caracterizaciones, en mi transcurso del posgrado.

Al Dr. Gaspar Casados Cruz, por su apoyo en las caracterizaciones para las imágenes de microscopía electrónica de barrido y por los análisis de composición química EDX.

Al Departamento de Física, en particular al Dr. Salvador Gallardo Hernández y la Mtra. Marcela Guerrero por su valioso apoyo en la caracterización de difracción de rayos X.

A mis compañeros del laboratorio de generación, por compartir muchos momentos de trabajo en equipo y las valiosas amistades, deseando tengan excelentes desarrollos profesionales.

Finalmente agradecer a toda la comunidad de la SEES profesores, auxiliares de investigación y técnicos que me apoyaron durante mi estancia en el CINVESTAV.

DEDICATORIA

A la Maestra Tita Luguí Pacheco Colín, por su incondicional apoyo, cariño, y ejemplo sobre la labor científica en diferentes ámbitos, y su incansable espíritu dador de paz y alegrías.

*“...Entonces el hombre
domó el fuego y conquistó la oscuridad y
domará la energía para conquistar la
realidad...”*

Olaf Ramirez Iturbe

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	2
RESUMEN.....	7
ABSTRACT.....	8
ÍNDICE DE FIGURAS.....	9
ÍNDICE DE TABLAS.....	12
OBJETIVO GENERAL.....	13
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
HIPÓTESIS.....	13
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	14
1.1 Materiales con estructura de Perovskita.....	15
1.1.1 Perovskitas del tipo $FAPbI_3$ y $CsPbI_3$	17
1.1.2 Perovskitas del tipo $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$	19
1.2 Métodos de obtención de películas de perovskita.....	21
1.2.1 Técnicas de fabricación de películas: procesos de rotación a uno y dos pasos.....	22
1.2.2.1 Método de un paso.....	23
1.2.2.2 Método de dos pasos.....	23
1.2.2 Depósito por evaporación	23
1.2.3 Sublimación por espacio cercano (CSS o CSVT)	24
CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO.....	26
2.1 Métodos para la caracterización de las películas.....	26
2.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Análisis Químico por Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS).....	26

2.1.2 Difracción de rayos X	27
2.1.3 Espectroscopia UV-Visible de reflectancia difusa.....	29
2.2 Ley de Vegard.....	31
2.2.1 Anchos de banda prohibida en semiconductores con composición atómica variable.....	32
CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	33
3.1 Antecedentes para el desarrollo de los experimentos.....	33
3.2 Reactivos y solventes utilizados	33
3.3 Relación de la variable de control para los experimentos.....	34
3.4 Análisis estadístico en el software para diseño de experimentos.....	35
3.5 Síntesis de polvos precursores.....	37
3.6 Limpieza de sustratos.....	38
3.7 Elaboración de las películas de perovskitas.....	39
3.7.1 Preparación de la solución precursora de la perovskita a depositar.....	39
3.7.2 Depósito de las perovskitas de $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$	40
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
4.1. Caracterización de las películas de $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$	42
4.1.1 Resultados de Reflectancia Difusa por Espectroscopia UV-Visible y Ancho de banda de prohibida (eV).....	42
4.1.2 Degradación de las películas.....	44
4.1.3 Morfología por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	45
4.1.4 Composición por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).....	47
4.1.5 Estructura de las películas por difracción de rayos X (DRX).....	48
4.1.5.1 Estimación del parámetro de red.....	56
4.2 Resultados en el software para Diseño de Experimentos.....	57

4.2.1 Resultados promedio de las variables de respuesta.....	60
4.3 Análisis de la composición “x” en la muestra vs “xs” en la solución.....	61
4.3.1 Cumplimiento de la Ley de Vegard y los anchos de banda prohibida.....	62
4.3.2 Aproximación para el parámetro de red de las películas de perovskitas.....	63
CONCLUSIONES.....	65
TRABAJO A FUTURO.....	66
REFERENCIAS.....	67
ANEXO.....ra.....	7

0

RESUMEN

Los materiales tipo perovskita, en particular el Triyoduro de Metilamonio Plomo (MAPbI_3), con un ancho de banda prohibida aproximadamente de 1.57 eV, han permitido la fabricación de celdas solares con alta eficiencia en años recientes, pero se tiene el problema de su alta inestabilidad térmica. Por ello se han realizado trabajos para obtener materiales más estables, destacando el Triyoduro de Formamidinio Plomo (FAPbI_3), con un ancho de banda prohibida del orden de 1.43 eV y con buenas características morfológicas. Por el tamaño de la molécula de formamidinio FA ($\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$), este material no es lo suficientemente estable, transformándose la fase perovskita en una fase delta (fase hexagonal) que no es perovskita. Su ancho de banda prohibida puede aumentar a 2.43 eV, después de una hora de exposición al medio ambiente, convirtiéndolo en un material no apropiado para absorber el espectro solar. Uno de los posibles elementos empleados como catión en materiales perovskita es el Cesio (Cs), el cual es un átomo de menor dimensión que la molécula de FA, por lo que se espera que la mezcla de ambos (FA y Cs) ayude a estabilizar estructuralmente el material.

En el presente trabajo se decidió combinar el catión formamidinio FA con Cs, obteniendo capas finas de entre 110 a 160 nm de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$, mediante el proceso de rotación en un solo paso, para mejorar la estabilidad química de la película de perovskita, esperando lograr valores de ancho de banda prohibido apropiados para su aplicación en celdas solares. Para esto se diseñó la serie de experimentos a realizar usando la relación de concentración entre los precursores de CsI (Yoduro de Cesio) y el FAI (Yoduro de Formamidinio) como la variable de control, $V_c = \text{CsI}/\text{FAI}$, relacionada con el cambio de ancho de banda prohibida, tamaño de cristalito, porcentaje atómico de Cs en las muestras y el parámetro de red, para conocer así las diferentes características de las películas obtenidas.

Es importante mencionar que en este trabajo, se ha logrado obtener materiales perovskita más estables respecto a los reportados en la literatura ya mencionados y que en particular el valor para $V_c = 0.5$ es la que presenta mayor estabilidad, ya que dura más de un mes visualmente de color oscuro y cuyas características morfológicas así como el ancho de banda prohibida, la vuelven un material absorbente adecuado para su uso posterior en celdas solares.

ABSTRACT

Perovskite-type materials, in particular Methylammonium Lead Triiodide (MAPbI₃), with a bandgap of approximately 1.57 eV, have allowed the fabrication of solar cells with high efficiency in recent years, but there is the problem of their high thermal instability. Therefore, work has been carried out to obtain more stable materials, highlighting the Formamidinium Lead Triiodide (FAPbI₃), with a bandgap of about 1.43 eV and with good morphological characteristics. Due to the size of the formamidinium FA molecule (NH₂CH=NH₂⁺), this material is not stable enough, transforming the perovskite phase into a delta phase (hexagonal phase) which is not perovskite. Its forbidden bandwidth can increase to 2.43 eV after one hour of exposure to the environment, making it an unsuitable material for absorbing the solar spectrum. One of the possible elements used as a cation in perovskite materials is Cesium (Cs), which is a smaller atom than the FA molecule, so it is expected that the mixture of both (FA and Cs) will help to structurally stabilize the material.

In the present work, it was decided to combine the formamidinium cation FA with Cs, obtaining thin layers of between 110 to 160 nm of Cs_xFA_(1-x)PbI₃, using the one-step rotation process, to improve the chemical stability of the perovskite film, hoping to achieve forbidden bandwidth values appropriate for its application in solar cells. For this, the series of experiments to be performed was designed using the concentration ratio between CsI (Cesium Iodide) and FAI (Formamidinium Iodide) precursors as the control variable, $V_c = CsI/FAI$, related to the change of forbidden band gap, crystallite size, the atomic percentage of Cs in the samples and lattice parameter, to know the different characteristics of the obtained films.

It is important to mention that in this work, it has been possible to obtain more stable perovskite materials concerning those reported in the literature already mentioned and that in particular, the value for $V_c = 0.5$ is the one that presents greater stability, since it lasts more than one month visually of dark color and whose morphological characteristics as well as the forbidden bandwidth, make it a suitable absorbing material for its later use in solar cells.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Gráfica del comportamiento de las eficiencias de las celdas solares investigadas en función de los años (NREL, 2022).....	15
Figura 2. Estructura de un material tipo perovskita ABX_3 que muestra (a la izquierda) los sitios octaédricos BX_6 y (derecha) la geometría cuboctaédrica AX_{12} (Kim, Im, & Park, 2014).....	16
Figura 3. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) para el $FAPbI_3$, fase alfa negra, (Targhi et al., 2018).....	18
Figura 4. Espectro de difracción de rayos X (DRX) de la película delgada de $CsPbI_3$ en fase negra, con picos asignados a una red cúbica (Eperon et al., 2015).....	19
Figura 5. Difractogramas de rayos X para películas delgadas de perovskita con tratamiento térmico: a) películas de $FAPbI_3$ y b) películas de $CsFAPbI_3$ (Haris et al., 2021).....	21
Figura 6. Métodos de depósito de uno y dos pasos para obtener una película de perovskita (Chen et al., 2020).....	22
Figura 7. (a) Sistema de co-evaporación para depositar películas de perovskita. (b) Películas de $CsPbI_3$ fabricadas mediante co-evaporación y microestructura (SEM) (Huang et al., 2021).....	24
Figura 8. a) Ilustración del proceso de evaporación flash. b) Ilustración del proceso de sublimación en espacio cerrado (Li et al., 2015).....	24
Figura 9. Difracción de rayos X producida por un cristal (Crouch et al., 2018).....	27
Figura 10. Tipos de Reflexión: a) Reflexión especular y b) Reflexión irregular (Prunenda, 2012).....	29
Figura 11. Interfaz de inicio para Design Expert.....	35
Figura 12. Definición de las respuestas para el análisis de los resultados experimentales.....	36

Figura 13. Resumen del diseño general del experimento y su porcentaje de confianza.....	36
Figura 14. Tabla general para el análisis de las respuestas del diseño de experimentos.....	37
Figura 15. Pesado de los precursores PbI, CsI y FAI.....	39
Figura 16. Disolución en DMF/DMSO 90 min a 65 °C.....	40
Figura 17. Cámara de guantes con atmósfera de N ₂ y humedad relativa menor al 20 %.....	40
Figura 18. Sustrato de vidrio corning en la cámara de centrifugado y con la solución de la perovskita.....	41
Figura 19. a) Sustratos depositados en caja Petri con la solución de perovskita y b) tratamiento térmico para los sustratos.	41
Figura 20. Gráficos para un experimento por cada V _c , en azul se indica el valor promedio de las 3 repeticiones para el ancho de banda prohibida de: a) V _c = 0, b) V _c = 0.5, c) V _c = 1 y d) V _c = 2.	43
Figura 21. Relación del ancho de banda prohibida promedio para la muestra de CsPbI ₃	44
Figura 22. Imagen SEM de la vista superior de la película de perovskita de CsPbI ₃	45
Figura 23. Imágenes SEM de la vista superior de las películas de perovskita a) V _c = 0, b) V _c = 0.5, c) V _c = 1 y d) V _c = 2.....	46
Figura 24. Espectros de difracción de rayos X para: a) película fresca y b) película a las 48 horas, V _c = 0.	49

Figura 25. Espectros de difracción de rayos X para: a) película fresca y b) película a las 48 horas, $V_c = 0.5$	51
Figura 26. Espectros de difracción de rayos X para: a) película fresca y b) película a las 48 horas, $V_c = 1$	53
Figura 27. Espectros de difracción de rayos X para: a) película fresca y b) película a las 48 horas, $V_c = 2$	55
Figura 28. Resultados del desarrollo experimental en el programa Design Expert.....	57
Figura 29. Variación del ancho de banda prohibida con relación a V_c	58
Figura 30. Variación del % atómico de Cs en las muestras con relación a V_c	59
Figura 31. Variación del tamaño de cristalito en las muestras con relación a V_c	59
Figura 32. Variación del parámetro de red en las muestras con relación a V_c	60
Figura 33. Porcentaje atómico de Cs en la solución vs Porcentaje atómico de Cs en la muestra para el $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$	62
Figura 34. Anchos de banda prohibida promedios y porcentaje atómico de Cs en las muestras de $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$	63
Figura 35. Gráfica de los promedios para los parámetros de red y el porcentaje atómico de Cs en las muestras.....	64

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Molaridades utilizadas para cada nivel de la variable de control V_c	34
Tabla 2. Resultados del tiempo de degradación y anchos de banda prohibida para las diferentes proporciones molares empleadas para cada V_c	45
Tabla 3. Resultados del Análisis Químico por EDS para determinar la concentración atómica (%) de los elementos presentes en las capas de perovskita.....	47
Tabla 4. Resultados del Análisis para: porcentaje atómico de Cs, tamaño de cristalito y el parámetro de red.....	56
Tabla 5. Resultados promedio de las variables de respuesta.....	61
Tabla 6. Porcentaje atómico de Cs en la solución y porcentaje atómico de Cs en la muestra.....	61

OBJETIVO GENERAL

Mejorar la estabilidad química de películas de FAPbI_3 , introduciendo átomos de menor dimensión, como el Cs, en sustitución del catión orgánico FA en el compuesto de la perovskita.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Obtener películas delgadas de perovskita $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ mediante el proceso de rotación (spin-coating) de un solo paso.
2. Caracterizar las películas obtenidas de perovskita, para conocer sus propiedades ópticas, estructurales y morfológicas.
3. Identificar la fase cristalina de las películas de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$.
4. Encontrar la composición óptima (x) que permita aplicar este material en celdas solares.

HIPÓTESIS

La introducción de Cs en el FAPbI_3 permitirá lograr mayor estabilidad química y estructural de películas delgadas de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

En el año 2020, aún cuando las economías mundiales se veían afectadas por la pandemia ocasionada por el Covid-19, las fuentes de energía renovables, principalmente la solar fotovoltaica, siguieron creciendo rápidamente. En la mayoría de los mercados, la energía solar fotovoltaica y la eólica representan ahora las fuentes más económicas de generación de electricidad. Con ello, la tecnología para las energías limpias se ha convertido en un nuevo e importante ámbito de inversión y empleo (IEA, 2021).

La electrificación limpia es el tema dominante de la transformación de la economía energética mundial; sin embargo, con el tiempo, el rápido despliegue continuado en estos ámbitos debe ir acompañado de la innovación en materia de energía limpia. Estas tecnologías son vitales para descarbonizar áreas como la industria pesada y el transporte de larga distancia que no son fácilmente susceptibles de electrificación por una u otra razón, e incluyen baterías avanzadas, electrolizadores de hidrógeno y nuevas tecnologías en el desarrollo de materiales para aplicaciones fotovoltaicas. La construcción de estos pilares adicionales de la nueva economía energética requiere una inversión temprana y sostenida en I+D (Investigación y Desarrollo) sobre energías renovables (IEA, 2021).

Resulta de gran importancia el desarrollo de nuevos materiales que al ser aplicados en dispositivos fotovoltaicos permite obtener eficiencias altas a bajos costos, con lo cual el rápido desarrollo de materiales como lo son los que participan en las celdas de multiunión, de Silicio (Si) multicristalino, o las que en aproximadamente 10 años lograron eficiencias de más del 25 %, como lo son las de materiales de perovskitas, es por estas características y sus técnicas de obtención relativamente a menor precio que las convencionales, el que resulten de interés para su estudio y aplicación en celdas solares. El Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL, por sus siglas en inglés) mantienen un gráfico de las mayores eficiencias de conversión confirmadas para las celdas de investigación de una serie de tecnologías fotovoltaicas Figura 1, trazadas desde 1976 hasta la actualidad (NREL, 2022).

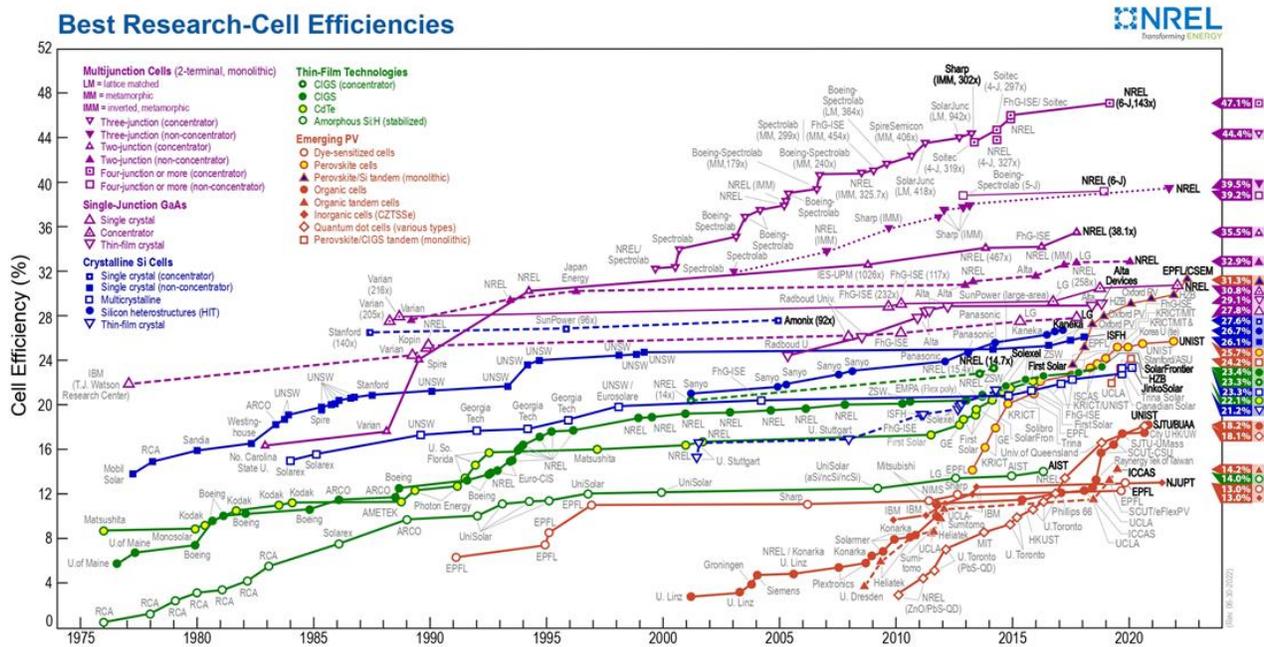


Figura 1. Gráfica del comportamiento de las eficiencias de las celdas solares investigadas en función de los años (NREL, 2022).

El presente trabajo, se centra en el estudio de capas de perovskita obtenidas mediante el proceso de rotación, para analizar sus características como el ancho de banda prohibida, morfología y el tiempo aproximado de degradación, y así saber cuál de las películas obtenidas de acuerdo al diseño de experimentos empleado es la más adecuada para ser utilizada en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

1.1 Materiales con estructura de Perovskita

Las investigaciones sobre celdas solares de perovskita de haluro de plomo, son un área de interés y en expansión de la investigación fotovoltaica. Las rápidas mejoras en la eficiencia de conversión de energía (PCE, por sus siglas en inglés) del 3.8% al 25.8% en poco más de una década han impulsado a las perovskitas híbridas de haluro de plomo procesadas en solución como un material prometedor para la conversión fotovoltaica (Kojima et al., 2009; Min et al., 2021).

El término "perovskita" se atribuye a la estructura cristalina del mineral titanato de calcio (CaTiO_3), descubierto por el mineralogista Gustav Rose en 1839, aunque el nombre fue en honor al mineralogista ruso Conde Lev A. Perovskiy (Chakhmouradian y Woodward, 2014). El término perovskita se utiliza para referirse a varios compuestos que se ajustan a la fórmula general ABX_3 , donde A y B son cationes y X es el anión Figura 2.

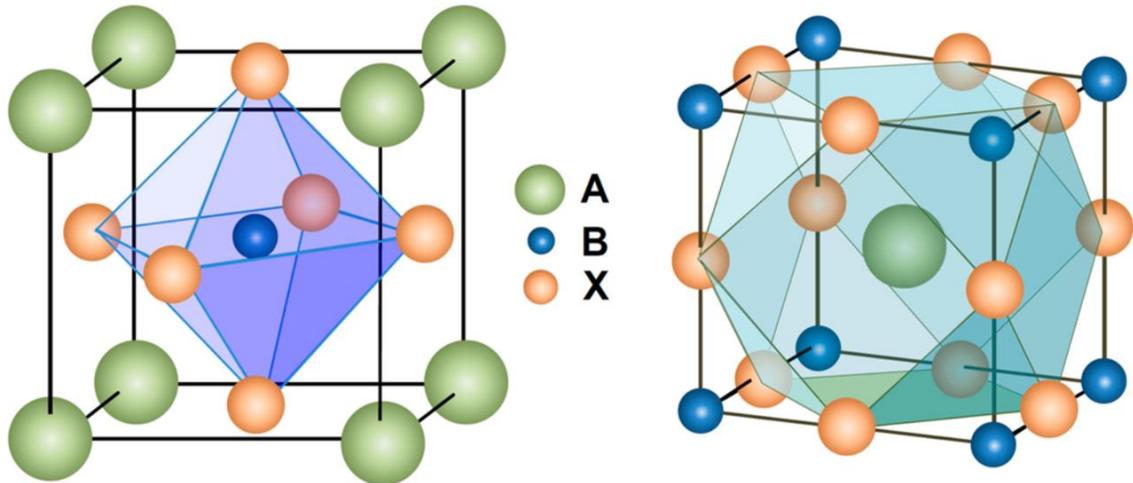


Figura 2. Estructura de un material tipo perovskita ABX₃ que muestra (a la izquierda) los sitios octaédricos BX₆ y (derecha) la geometría cuboctaédrica AX₁₂ (Kim, Im, & Park, 2014).

Los materiales de perovskitas basadas en haluros híbridos metal-orgánicos son objeto de análisis, debido a su aplicación en celdas solares (Elumalai et al., 2016). Esta clase de perovskitas generalmente contienen:

A: un catión orgánico monovalente, que puede ser metilamonio ($\text{MA}^+ = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$), formamidinio ($\text{FA}^+ = \text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$). Las investigaciones recientes emplean un catión inorgánico monovalente como el cesio (Cs^+).

B: un catión metálico divalente, como Pb^{2+} , Sn^{2+} o Ge^{2+} .

X: un anión monovalente de la familia de los haluros: Cl^- , Br^- o I^- .

Los materiales de perovskita, como el triyoduro de metilamonio plomo (MAPbI_3), que tiene un ancho de banda prohibida de aproximadamente 1.57 eV, han permitido la fabricación de celdas solares de alta eficiencia en los últimos años, pero tienen el problema de una elevada inestabilidad térmica y química (Eperon et al., 2014). Por lo tanto, hay que seguir haciendo estudios para obtener materiales más estables. Otro de los materiales tipo perovskita, es el triyoduro de formamidinio plomo (FAPbI_3), que tiene la ventaja de ser un poco más estable, con un mejor ancho de banda prohibida apropiado 1.43 eV, en la fase cúbica (alfa) y con buenas características morfológicas (Pang et al., 2014).

Desafortunadamente, debido al tamaño grande de la molécula del FA, el material no es suficientemente estable y tiende a degradarse presentando una fase hexagonal (delta) en

aproximadamente una hora, expuesta al ambiente (Haris et al., 2021). Esta fase tiene un ancho de banda prohibida de aproximadamente 2.43 eV, que no es apropiado para ser un buen absorbente de la radiación solar (Ma et al., 2017).

Un posible elemento para utilizar como catión en los materiales tipo perovskita es el Cs, que es un átomo de menor dimensión que la molécula de FA, por lo que se espera que su adición ayude a estabilizar el material. En varios experimentos, se han reportado capas de CsPbI₃ con un ancho de banda prohibida de aproximadamente 1.73 eV (Ye et al., 2020). Entonces, se espera que la capa de perovskita Cs_xFA_(1-x)PbI₃ (fase alfa) tenga un ancho de banda prohibida en el rango de 1.43 eV a 1.73 eV, al cambiar x de 0 a 1.

En el presente trabajo, se decidió combinar FA con átomos de Cs, obteniendo Cs_xFA_(1-x)PbI₃, mediante un proceso de recubrimiento por rotación de un solo paso (Haris et al., 2021), buscando la mejora de la estabilidad química del material perovskita. Se pretende demostrar el valor óptimo para x en el compuesto que mejore la estabilidad química durante largos periodos de más de un mes en condiciones ambientales.

1.1.1 Perovskitas del tipo FAPbI₃ y CsPbI₃

Desde los primeros reportes sobre materiales de tipo perovskita aplicados en dispositivos fotovoltaicos en 2009 (Kojima et al., 2009), reportan eficiencias del 3.8 %, se han estudiado diversos métodos de obtención, y en consideración con las tecnologías convencionales de silicio, los materiales son más baratos, y se han realizado investigaciones en diferentes grupos de investigación para lograr capas estables, que duren más tiempo en dispositivos fotovoltaicos, con lo cual a continuación se presentan algunos de los primeros materiales que fueron analizados como capas absorbentes.

Desde los primeros trabajos sobre celdas solares a base de materiales tipo perovskita, se ha utilizado trihaluro de plomo de metilamonio, un semiconductor de tipo perovskita que no absorbe la mayor parte del espectro solar como debería hacerlo una celda solar óptima de una sola unión, ya que está limitada por su ancho de banda prohibida de ~1.55 eV, mientras que el óptimo sería de 1.1-1.4 eV (Eperon et al., 2014). En este caso, los trabajos comenzaron a centrarse en otros materiales para acercarse al óptimo; al sustituir el componente de metilamonio por un catión ligeramente mayor, el formamidinio, que reduce el ancho de banda prohibida del material de

perovskita a ~ 1.48 eV, lo que permite una mayor absorción de luz.

Aunque la perovskita FAPbI_3 ha demostrado ser muy prometedora en el campo de los dispositivos optoelectrónicos, ésta sufre las complicaciones de una transición de fase estructural en condiciones ambientales, desde una fase negra perovskita ($\alpha\text{-FAPbI}_3$) a una fase amarilla no perovskita ($\delta\text{-FAPbI}_3$), con un ancho de banda prohibida de 2.43 eV (Ma et al., 2017). Se ha reportado que el $\alpha\text{-FAPbI}_3$ permite un valor aproximado para el parámetro de red y el volumen de celda considerado de: ~ 6.3620 Å y 257.51 Å³, respectivamente (Targhi et al., 2018). Los espectros de difracción de rayos X de la fase negra, Figura 3, indican una estructura cúbica de perovskita (Targhi et al., 2018).

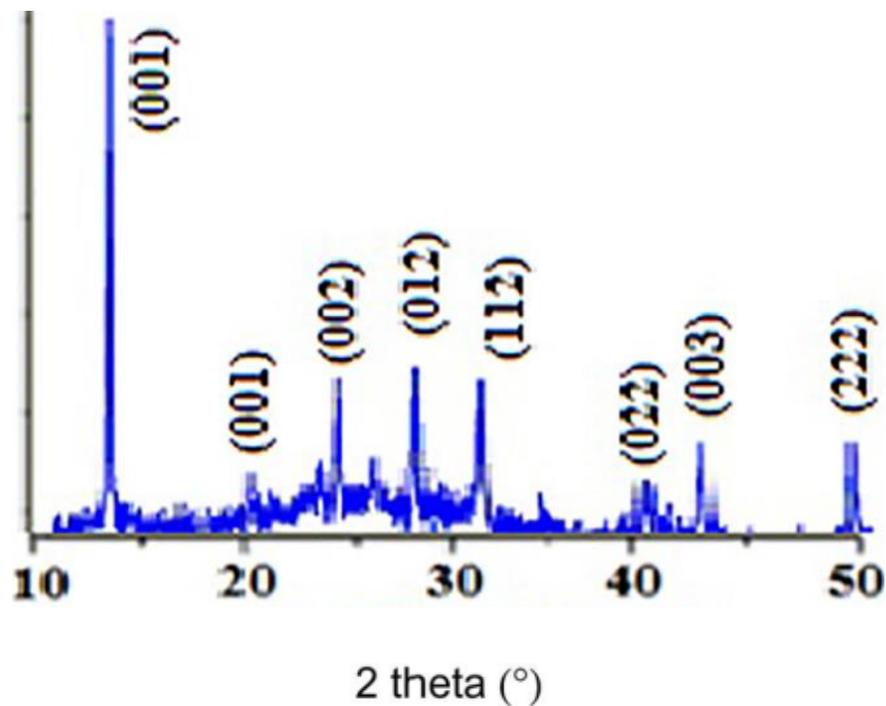


Figura 3. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) para el FAPbI_3 , fase alfa negra, (Targhi et al., 2018).

Por otro lado, y considerando el problema de degradación de los materiales tipo perovskitas antes mencionados, resulta importante resaltar el uso de un catión inorgánico monovalente como el Cs^+ , en lugar del FA, ya que al ser un catión de menor tamaño, se esperaría que esto ayude a mejorar la estabilidad de las películas.

El triioduro de cesio plomo (CsPbI_3), es una perovskita que presenta igualmente una transición a la fase alfa negra cúbica, al ser sometida a un tratamiento térmico de aproximadamente $320\text{ }^\circ\text{C}$ o más, ya que ésta presenta un ancho de banda prohibida de aproximadamente 1.73 eV (Ye et al., 2020), lo cual sufre un cambio estructural en condiciones ambientales a una fase delta amarilla (no perovskita) con un ancho de banda prohibida de 2.8 eV (Eperon et al., 2015).

El espectro de difracción de rayos X de la fase negra, Figura 4, para el CsPbI_3 indican una estructura cúbica tipo perovskita con una constante de red de 6.1769 \AA (Eperon et al., 2015).

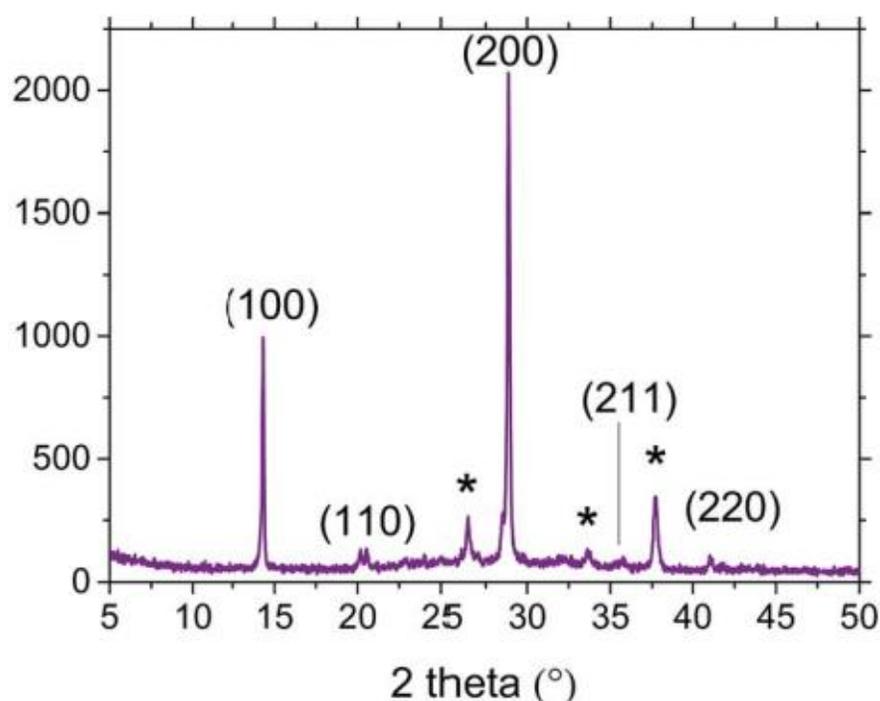


Figura 4. Espectro de difracción de rayos X (DRX) de la película delgada de CsPbI_3 en fase negra, con picos asignados a una red cúbica (Eperon et al., 2015).

1.1.2 Perovskitas del tipo $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$

Las investigaciones en celdas solares de perovskita (CSP) basadas en FA sin fase δ , derivadas de un precursor de materiales perovskita en polvo $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ fabricado a una temperatura moderada de aproximadamente $80\text{ }^\circ\text{C}$, producen un rendimiento competitivo de eficiencia del 17% con un ciclo de histéresis insignificante. Es importante destacar que estas CSP fabricadas muestran una mayor estabilidad y eficiencia en comparación con el FAPbI_3 convencional que exige un procesamiento a alta temperatura (mayor a $150\text{ }^\circ\text{C}$) para la fabricación

de celdas solares (Haris et al., 2021).

En particular, los materiales tipo perovskitas híbridas basadas en α -CsFAPbI₃ han sido consideradas como un candidato prometedor para aplicaciones de celdas solares debido a que se ha demostrado que cuenta con un ancho de banda prohibido que va de los 1.48 a los 1.66 eV dependiendo las diferentes concentraciones efectivas de Cs y FA en las películas (Subedi et al., 2018). Sin embargo, el mecanismo de degradación de estos materiales inducido por la iluminación sigue sin resolverse. Se ha investigado la inestabilidad causada por la iluminación de las perovskitas híbridas α -CsFAPbI₃ utilizando varias tecnologías de análisis de superficies, como la espectroscopia de fotoelectrones XPS, la microscopía electrónica de barrido SEM, y la difracción de rayos X de incidencia rasante XRD (Lu et al., 2020).

Para la preparación de la perovskitas α -CsFAPbI₃ se ha reportado el uso de los precursores: yoduro de formamidina (FAI), yoduro de cesio (CsI) y de yoduro de plomo (PbI₂) disueltos en mezclas de N,N-dimetilformamida (DMF) y dimetilsulfóxido (DMSO) en diferentes composiciones (Lu et al., 2020). Dichas películas de perovskita se prepararon mediante recubrimiento por rotación de un solo paso, sobre diferentes sustratos, sobre vidrio recubierto con óxido de indio dopado con estaño limpio (por sus siglas en inglés ITO), se emplean tratamientos térmicos de las capas depositadas a temperaturas de más de 100 °C y en diferentes periodos de tiempo desde los 10 segundos hasta los 5 minutos (para cambiar la fase δ no perovskita a la fase α perovskita).

La influencia del Cs en la temperatura de transición de fase (conversión de fase δ a fase α) ha sido estudiada mediante análisis de DRX para materiales tipo perovskitas en películas delgadas a diferentes temperaturas, Figura 5. Los difractogramas muestran los picos característicos de la fase α en $\sim 14^\circ$ (100) y $\sim 28^\circ$ (200), que surgen a una temperatura mayor de 80 °C para un material precursor de δ -CsFAPbI₃. El radio iónico más pequeño del Cs comparado con el del catión FA ayuda a reducir el factor de tolerancia Goldschmidt de 1.04 al rango ideal y, por lo tanto, induce la estabilidad de fase α (Haris et al., 2021).

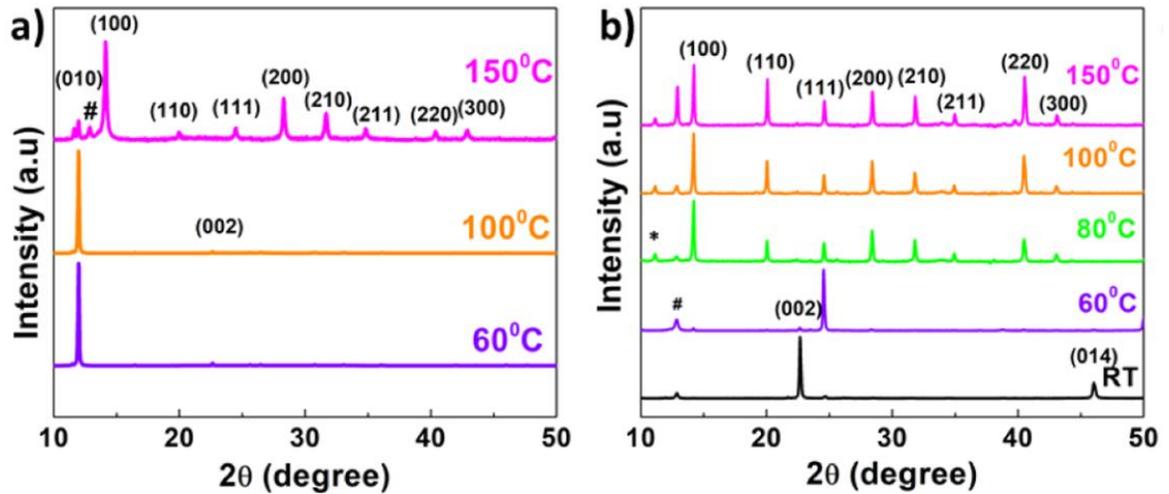


Figura 5. Difractogramas de rayos X para películas delgadas de perovskita con tratamiento térmico: a) películas de FAPbI₃ y b) películas de CsFAPbI₃ (Haris et al., 2021).

1.2 Métodos de obtención de películas de perovskita

Para que estos dispositivos fotovoltaicos de laboratorio, puedan ser empleados en la producción a escala de módulos fotovoltaicos, es necesario el desarrollo de métodos de depósito escalables para las películas delgadas de perovskita. Hasta ahora, todos los resultados récord de los sistemas fotovoltaicos de perovskita se han obtenido mediante el depósito por rotación, una técnica muy utilizada en los laboratorios de investigación para el recubrimiento de películas delgadas en áreas relativamente pequeñas de los dispositivos, pero que no se considera un método que pueda utilizarse para ampliar la fabricación de los sistemas fotovoltaicos de perovskita. Por ello, algunos investigadores han centrado sus esfuerzos en las técnicas de depósito de perovskita que puedan ser escalables para la producción en masa y han logrado resultados notables. La visión de Swartwout para los procesos de depósito basados en solución y en fase vapor; explicando la influencia en el comportamiento del crecimiento de las películas delgadas de perovskita y sus características morfológicas, así como otras características de calidad del material (Swartwout et al., 2019).

1.2.1 Técnicas de fabricación de películas: procesos de rotación a uno y dos pasos

Para poder depositar películas de perovskita y que éstas cumplan con todas las condiciones de uniformidad, homogeneidad y espesor deseado para el uso en dispositivos fotovoltaicos, se han empleado diferentes técnicas, principalmente métodos de depósito secuencial de rotación en un paso o dos pasos, en la Figura 6, se muestra esquemáticamente el procedimiento para ambos métodos (Chen et al., 2020).

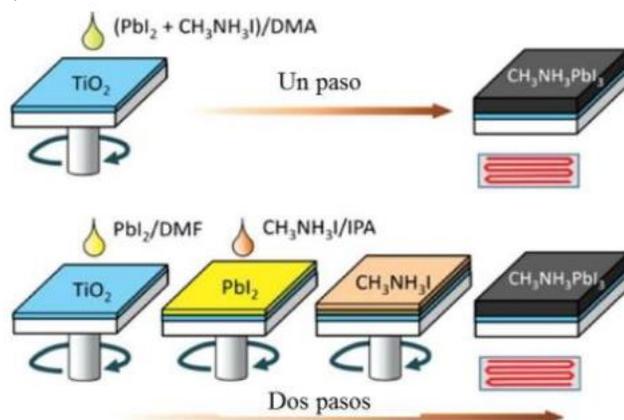


Figura 6. Métodos de depósito de uno y dos pasos para obtener una película de perovskita (Chen et al., 2020).

El precursor del componente orgánico $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ es el encargado de darle solubilidad a la mezcla orgánica-inorgánica lo que permite de manera efectiva el depósito de la solución; por su parte el componente inorgánico produce una red extendida por enlaces covalentes e interacciones iónicas, tales interacciones permiten crear una estructura cristalina en las películas depositadas. Sin embargo, resulta difícil obtener películas híbridas de alta calidad debido a las diferentes características físicas y químicas de los componentes, un ejemplo es su inestabilidad a la humedad (Chen et al., 2020).

1.2.1.1 Método de un paso

Esta metodología utiliza una solución precursora que contiene los componentes orgánico e inorgánico (por ejemplo: yoduro de metilamonio, MAI y di-yoduro, PbI_2) disueltos en un disolvente tal como N,N dimetilformamida (DMF), gamma butirrolactona (GBL), o dimetilsulfóxido (DMSO). La solución se deposita por rotación sobre el sustrato que posee una capa transportadora de carga (huecos o electrones) o simplemente sobre un sustrato de vidrio. Después de formarse la capa de perovskita (MAPbI_3), se deposita encima una capa complementaria

que dependiendo si es una arquitectura directa o invertida será un material transportador de electrones (ETM) o transportadora de huecos (HTM).

1.2.1.2 Método de dos pasos

En este procedimiento se deposita por rotación el PbI_2 sobre la capa transportadora de carga (huecos o electrones), posteriormente se deposita una disolución de MAI. El MAI reacciona con el PbI_2 para formar la estructura perovskita. Después, para complementar el dispositivo, se deposita encima una capa complementaria el ETM o el HTM.

En ambos métodos, la morfología y el ordenamiento estructural de la película para producir la fase final del material perovskita (obtener una estructura cristalina), la película debe llevar un tratamiento térmico adecuado, si las condiciones no son adecuadas este proceso puede ser desfavorable generando degradación termo-química de los compuestos o fases que no correspondan a la estructura cristalina la perovskita (Chen et al., 2020).

Enseguida se reportan algunos de los métodos reportados para la obtención de diferentes tipos de estructuras de perovskitas, desde los precursores empleados hasta las técnicas para el procesamiento de los mismos y sean llevados a la aplicación fotovoltaica.

1.2.2 Depósito por evaporación

El depósito por evaporación es un protocolo para fabricar películas delgadas de perovskita con un buen control del espesor de la película Figura 7a. En general, existen dos tipos de depósito por evaporación, la co-evaporación (CO-E) y la evaporación secuencial (SEQ-E). En los primeros desarrollos de capas de CsPbI_3 , el depósito de evaporación se utilizó popularmente debido a la facilidad para lograr una alta uniformidad de la película y por lo tanto un PCE relativamente alto (Huang et al., 2021).

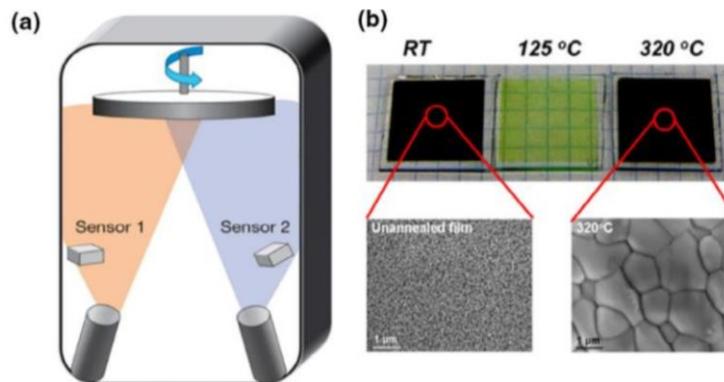


Figura 7. (a) Sistema de co-evaporación para depositar películas de perovskita. (b) Películas de CsPbI_3 fabricadas mediante co-evaporación y microestructura (SEM) (Huang et al., 2021).

La co-evaporación implica la evaporación térmica de todas las fuentes de precursores simultáneamente, y normalmente puede producir películas de perovskita con alta homogeneidad. La síntesis por co-evaporación de CsPbI_3 ocupa sólo dos precursores de CsI y PbI_2 . Posteriormente se someten las películas obtenidas a un tratamiento térmico a temperatura elevada ($320\text{ }^\circ\text{C}$), lo que favorece la transición de la fase amarilla a la fase negra, manteniendo una morfología de película compacta, Figura 7b (Huang et al., 2021).

1.2.3 Sublimación por espacio cercano (CSS o CSVT)

Las películas de perovskita de haluro de plomo se prepararon por sublimación en espacio cerrado de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ sobre las películas de PbI_2 preparadas. La intensa investigación no sólo se ha centrado en la mejora de la eficiencia, sino también en el aumento de la estabilidad, el área del dispositivo y la escalabilidad. En particular, la calidad de las películas de perovskita, es un factor crucial para el rendimiento de los dispositivos, ésta se ve muy afectada por el escalado del área de la película y depende del método de depósito. Se han descrito varios enfoques para mejorar esta calidad para los métodos comunes: recubrimiento por rotación en un paso, depósito secuencial, co-evaporación, o depósito asistido por vapor (Pérez-Gutiérrez et al., 2018). En el caso de algunos métodos asistidos por vapor, las películas de PbI_2 pueden depositarse previamente por rotación para conseguir una buena cristalinidad y homogeneidad.

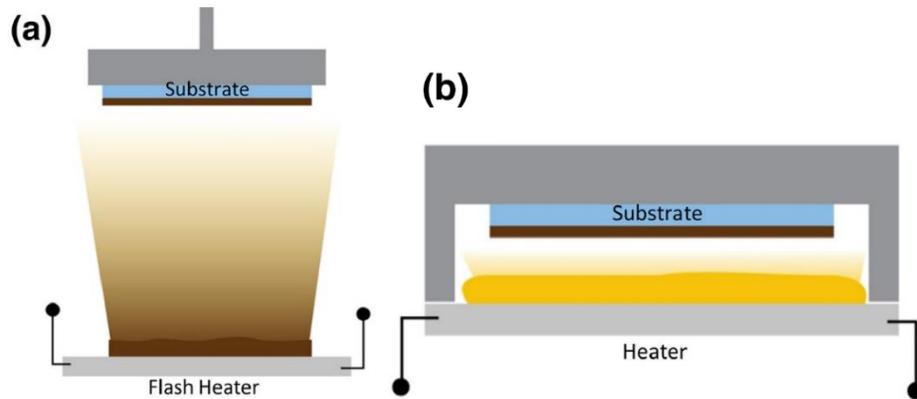


Figura 8. a) Ilustración del proceso de evaporación flash. b) Ilustración del proceso de sublimación en espacio cerrado (Li et al., 2015).

La sublimación en espacio cerrado se ha utilizado para preparar películas de perovskita eficientes y de gran superficie. Para la técnica de procesamiento de sublimación en espacio cerrado (CSS) implica la sublimación de material en un área grande y el posicionamiento del sustrato muy cerca de la fuente para facilitar un proceso uniforme, ver Figura 8 b (Li et al., 2015).

Resumen

Dentro de este capítulo, fueron abordados los temas referentes a la estructura y las características que deben tener los materiales tipo perovskitas, como lo es el caso de CsPbI_3 y el FAPbI_3 , proponiendo obtener el $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ y conocer características como su ancho de banda prohibida o el parámetro de red, finalmente describir algunos métodos de obtención de las películas delgadas tipo perovskitas y describir posteriormente el método a emplear en el presente trabajo, el método de rotación por un paso, ya que contamos con los equipos para realizar las películas, y siendo un método económico para su obtención. En el siguiente capítulo se abordarán aspectos teóricos relativos a la obtención y estudio de las capas propuestas.

CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO

En este capítulo, se presentarán los métodos para el análisis de las diferentes muestras obtenidas a lo largo del desarrollo experimental que se mostrará en el capítulo 3. También se comentarán algunos aspectos teóricos para el análisis de nuestros resultados, como la Ley de Vegard.

2.1 Métodos para la caracterización de las películas

En este apartado se explican los distintos métodos utilizados en cada una de las caracterizaciones, donde se analizaron las micrográficas mediante SEM, los espectros de difracción de rayos X, aporito para obtener las características estructurales como los parámetros de red y el tamaño de cristalito. Partiendo de los espectros de reflectancia difusa obtenidos por el espectrofotómetro de UV-Vis, de las diferentes capas, se obtuvieron los gráficos de Tauc para determinar el ancho de banda prohibida, empleando el método de Kubelka-Munk (Crouch et al., 2018).

2.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Análisis Químico por Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy) y el análisis elemental EDS (EDS, por sus siglas en inglés, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) se realizó con un microscopio de electrones usando un bombardeo de electrones con un voltaje de aceleración de 16 kV. La microscopía electrónica de barrido es una técnica enfocada en el análisis superficial de las muestras que consiste en hacer incidir un haz de electrones en la muestra conductora. Este haz se enfoca en la muestra de tal manera que choque con la película y se puedan generar electrones secundarios y retrodispersados que serán recolectados de acuerdo a los detectores presentes. A partir de esta técnica es posible obtener información morfológica e incluso la composición de la muestra creando imágenes con alta resolución (Goldstein et al., 2018).

Un equipo de caracterización SEM combinado con un detector EDS es una herramienta muy potente, ya que produce rápidamente una representación visual de su muestra y le proporciona la composición elemental de la misma.

La identificación de los picos en el espectro de rayos X y la medición de las intensidades de los picos de cada elemento se realiza de forma totalmente automática. Y le ayuda a realizar un

análisis cualitativo de la muestra. La combinación de SEM y un detector EDS ayuda a realizar el análisis de rayos X característicos de la forma más adecuada y rápida posible, in situ (Goldstein et al., 2018).

2.1.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es un método de caracterización que permite conocer la estructura cristalina de un material. Este método consiste en hacer incidir un haz monocromático de rayos X sobre la superficie de un material. Cuando dicho haz incide en la superficie de un cristal, una porción del haz se refleja en dicha superficie, pero la parte del haz que no es reflejada penetra hacia la segunda capa de átomos; una vez más una fracción del haz es reflejada y otra parte pasa a la siguiente capa. La acumulación de los efectos sucesivos de dispersión por los centros atómicos espaciados del cristal, producen un patrón de difracción. En la Figura 9 se aprecia esquema del fenómeno de difracción que se produce al hacer incidir un haz de rayos X sobre la superficie de un cristal (Crouch et al., 2018).

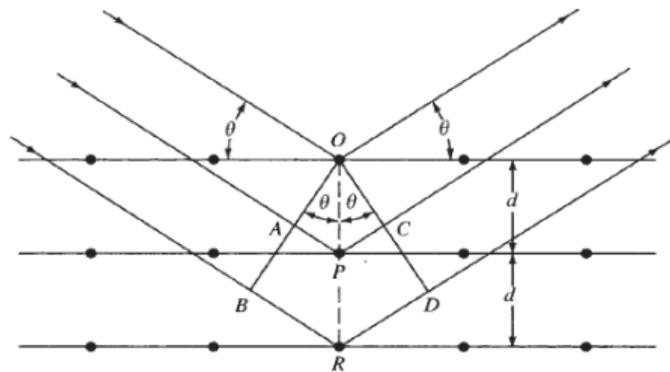


Figura 9. Difracción de rayos X producida por un cristal (Crouch et al., 2018).

El fenómeno de difracción está regido por la Ley de Bragg, dada por la Ecuación (2.1):

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (2.1)$$

Donde:

n : orden de refracción relacionado con intensidad del haz difractado,

λ : longitud de onda de los rayos X,

d : distancia entre planos cristalinos,

θ : Ángulo entre el haz de rayos X difractado y el plano cristalino que lo difracta.

Como resultado se obtiene el diagrama de difracción de rayos X del material. A partir de éste se pueden identificar las fases presentes en la muestra, mediante la posición 2θ y la intensidad de las líneas o de los picos de difracción. Aplicando la Ley de Bragg se puede calcular la distancia interplanar, d , a partir del ángulo medido y de la longitud de onda de la fuente (Crouch et al., 2018).

Difracción de Rayos X (DRX) en la determinación de los parámetros de red

En este trabajo, se utilizó la ecuación 2.2 para determinar los valores de los parámetros de red en las capas policristalinas de las perovskitas. Las cuales presentan principalmente cristalitas con estructuras cúbicas. La ecuación usada para obtener el valor aproximado de la constante de red cúbica fue:

$$a^2 = d_{hkl}^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2.2)$$

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.

Relación de la DRX con la ecuación de Debye-Scherrer

El tamaño de cristalito, se obtuvo de las reflexiones de las diferentes capas de perovskitas caracterizadas mediante DRX, en fase alfa cúbica, a través de la ecuación de Debye-Scherrer (D-S) (Patterson, 1939):

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (2.3)$$

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 - 1 correspondiente a cristalitas esféricos a cúbicos de red cristalina cúbica, respectivamente, λ es la longitud de onda de la fuente de radiación Cu-K α de 0.1541862 nm, FWHM es el ancho medio de la línea de difracción y por último θ es el ángulo de difracción o ángulo de Bragg.

2.1.3 Espectroscopia UV-Visible de reflectancia difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa es un método de caracterización óptica de sólidos y muestras de polvo finos muy útil, que permite obtener espectros de muestras de diferentes materiales de manera eficaz y en corto tiempo (Crouch et al., 2018).

El fenómeno de reflectancia difusa tiene lugar cuando existe una interacción entre la radiación electromagnética y la materia en el intervalo de 200 a 1100 nm. Se puede definir a la reflectancia difusa como la fracción de radiación incidente que es reflejada por la muestra en todas las direcciones (Gómez, 2013) y puede ocurrir de dos maneras: especular e irregular (Prunenda, 2012). En la Figura 10 se pueden apreciar los tipos de reflexión.

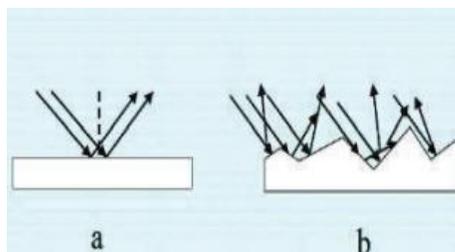


Figura 10. Tipos de Reflexión: a) Reflexión especular y b) Reflexión irregular (Prunenda, 2012).

Con el fin de describir el comportamiento de la luz en un medio dispersante se han desarrollado algunos modelos que predicen la intensidad de la radiación reflejada.

Uno de los métodos convencionales empleados es el de la teoría de Kubelka-Munk, la cual establece que partiendo de la capa formada por partículas uniformes y aleatoriamente distribuidas, éstas absorben y dispersan la luz (Crouch et al., 2018). Esta teoría funciona mejor con muestras ópticamente opacas, donde más del 50 % de luz se refleja y menos del 20 % se transmite. Empleando dicha consideración, la teoría establece la relación entre el coeficiente de absorción K y el coeficiente de dispersión S , así:

$$FKM \equiv F(R_{00}) = \frac{(1 - R_{00})^2}{2R_{00}} = \frac{K}{S} \quad (2.4)$$

Donde:

$F(R_{00})$: Es la función de remisión de Kubelka-Munk.

K : Coeficiente de absorción.

S : Coeficiente de dispersión.

R_{00} : Reflectancia de la capa infinitamente gruesa.

Los valores de la función de Kubelka-Munk se calculan a partir de los datos obtenidos del espectro de reflectancia difusa (Prunenda de la Fuente, 2012). El valor del ancho de banda de energía prohibida puede ser estimado mediante el espectro de reflectancia difusa, aplicando la ecuación de Tauc, ecuación (2.5) (Tumuluri et al., 2014):

$$h\nu\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.5)$$

Donde:

α : Coeficiente de absorción lineal del material.

A : Constante de proporcionalidad.

$h\nu$: Energía del fotón.

E_g : Ancho de banda de energía prohibida.

El coeficiente de absorción α es directamente proporcional a la función de Kubelka – Munk, y dentro de la ecuación de Tauc α puede ser sustituido por $F(R_{00})$ de la siguiente manera:

$$(h\nu F(R_{00}))^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2.6)$$

Cuando $F(R_{00}) = 0$ se tiene que:

$$E_g = h\nu \quad (2.7)$$

Graficando la expresión $(h\nu F(R_{00}))^2$ en función de la energía del fotón $h\nu$, se obtiene una curva, de la cual es posible calcular el ancho de banda de energía prohibida. Esto se consigue trazando una línea tangente al punto de inflexión de la curva $h\nu * F$ vs $h\nu$, e intersecándola con el

eje de las abscisas, el valor que se presenta sería cuando $F(R_{00}) = 0$, obteniendo de manera directa el valor del ancho de banda prohibida de energía del material. El valor del punto de inflexión en el cual se grafica la tangente, se determina mediante la obtención de la primera derivada de la función. (Shimadzu Corporation, 2015; Tumuluri et al., 2014).

2.2 Ley de Vegard

En el estudio de la cristalografía, ciencia de materiales o metalurgia, la ley de Vegard es un hallazgo empírico (enfoque heurístico) que se asemeja a la regla de las mezclas. En el estudio de Vegard (1921), presenta el descubrimiento relacionado a que el parámetro reticular de una solución sólida de dos constituyentes es aproximadamente una media ponderada de los parámetros reticulares de los dos constituyentes a la misma temperatura:

$$a_{A(1-x)B_x} = (1-x)a_A + xa_B \quad (2.8)$$

Para tal caso, la ley de Vegard asume que ambos componentes A y B en su forma pura (es decir, antes de mezclarse) tienen la misma estructura cristalina. Aquí, $a_{A(1-x)B_x}$ es el parámetro de red de la solución sólida, a_A y a_B son los parámetros de red de los constituyentes puros, y “x” es la fracción molar de B en la solución sólida.

Una consideración importante para la ley de Vegard, es que a menudo se observan desviaciones del comportamiento lineal. Sin embargo, a menudo se utiliza en la práctica para obtener estimaciones aproximadas cuando no se dispone de datos experimentales para el parámetro del sistema de interés.

Para sistemas que se sabe que se comportan aproximadamente de acuerdo a la ley de Vegard, la aproximación también se puede utilizar para estimar la composición de una solución a partir de sus parámetros de red, que se obtienen a partir de datos de difracción de rayos X.

Por ejemplo, considere el compuesto semiconductor $\text{InP}_x\text{As}_{(1-x)}$, existe una relación entre los elementos constituyentes y sus parámetros de red asociados, “a”, tal que:

$$a_{\text{InP}_x\text{As}_{(1-x)}} = xa_{\text{InP}} + (1-x)a_{\text{InAs}} \quad (2.9)$$

Cuando las variaciones en el parámetro de red son muy pequeñas en todo el rango de

composición, la ley de Vegard se vuelve equivalente a la ley de Amagat.

2.2.1 Anchos de banda prohibida en semiconductores con composición atómica variable

Otra consideración dentro de la aplicación de la ley de Vegard, es para el caso de sistemas semiconductores binarios, el ancho de banda prohibida es aproximadamente una función lineal del parámetro de red. Por lo tanto, si el parámetro de red de un sistema semiconductor sigue la ley de Vegard, también se puede asumir una relación lineal entre el ancho de la banda prohibida y la composición. Usando el ejemplo anterior del $\text{InP}_x\text{As}_{(1-x)}$ la energía del ancho de banda prohibida, E_g , se puede escribir como:

$$E_{g,\text{InPAs}} = xE_{g,\text{InP}} + (1-x)E_{g,\text{InAs}} \quad (2.10)$$

A veces, la interpolación lineal entre las energías del ancho de banda prohibida no es lo suficientemente precisa, y se agrega un segundo término que representa la curvatura de las energías del ancho de banda prohibida en función de la composición. Esta corrección de curvatura se caracteriza por el parámetro de curvatura, “ b ”:

$$E_{g,\text{InPAs}} = xE_{g,\text{InP}} + (1-x)E_{g,\text{InAs}} - bx(1-x) \quad (2.11)$$

Resumen

El capítulo 2 aborda los diferentes métodos de caracterización empleados para conocer las propiedades más importantes en las películas delgadas obtenidas de materiales de perovskitas, siendo importante conocer la morfología mediante SEM, la composición con EDS, los valores para anchos de banda prohibida y toda la información con relación a los difractogramas por XRD, como el parámetro de red, tamaño de cristalito. Adicionalmente, más adelante en el capítulo 4, la discusión en relación a la estabilidad de las capas, para finalmente llegar a la ley de Vegard y asociar los parámetros como el ancho de banda prohibida, así como los parámetros de red con base a la composición. En el capítulo 3 se abordarán los aspectos relacionados a los antecedentes del trabajo para el desarrollo experimental en la obtención de las películas de perovskitas.

CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se reportan los diferentes métodos para el desarrollo de la parte experimental, partiendo del diseño de experimentos utilizando el software Design Expert, donde establecimos el número necesario de repeticiones para cada nivel, haciendo posible discriminar estadísticamente las variables de respuesta, y con la definición de la relación entre la concentración molar de CsI y la concentración molar de FAI como variable de control, V_c , y relacionándola con el tiempo de degradación, así con los demás resultados analizados en el presente trabajo.

3.1 Antecedentes para el desarrollo de los experimentos

El Dr. Isaac Montes Valenzuela, en el mismo grupo de investigación, obtuvo capas de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $X = \text{I}$ y/o Cl , empleando como precursores cloruro y yoduro de metilamonio (MACl y MAI) y di-yoduro de plomo (PbI_2). Se esperaba que la introducción de cloro por parte del MACl mejorase la estabilidad termo-química de la capa, desde horas hasta días, en condiciones de laboratorio. Sí se logró mejorar al pasar de 1 hora a varias horas (1 día) la estabilidad de las capas, pero esto no fue suficiente para alcanzar semanas de estabilidad en condiciones de exposición al medio ambiente, de forma que fuese posible realizar celdas solares.

Con dicha experiencia por parte del grupo de trabajo, es que se decide dar continuidad a los estudios de películas delgadas de perovskitas, como las reportadas en el presente trabajo de investigación, con la intención de alcanzar mayor estabilidad de las capas de perovskita al mismo tiempo que tenga mejores características absorbentes que las obtenidas previamente.

En este capítulo, se explica el método para la elaboración de las capas de perovskitas. Por otro lado, se explica en general, la metodología utilizada para el análisis de los resultados de la caracterización de las películas de perovskitas.

3.2 Reactivos y solventes utilizados

Los siguientes reactivos y solventes, de Sigma-Aldrich, que utilizamos fueron: dimetil-sulfóxido de $\geq 99.9\%$ ($\text{DMSO} = \text{C}_2\text{H}_8\text{OS}$), dimetilformamida anhidro de 99.8% ($\text{DMF} = \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$).

Materiales

Los materiales utilizados en los experimentos fueron:

- Sustratos:
Vidrio Corning (SiO_2) de 1.5 y 1.8 cm de lado
- Precursores:
PbI₂ - (di-yoduro de plomo)
CsI - (yoduro de cesio) (99.9%, Sigma-Aldrich)
FAI – (yoduro de formamidinio) (99.0%, Sigma-Aldrich)
- Disolventes orgánicos:
N,N-dimetilformamida anhidra (DMF; 99,8%, Sigma-Aldrich)
Dimetilsulfóxido (DMSO; 99,9%, Sigma-Aldrich)

3.3 Relación de la variable de control para los experimentos

Se diseñó un conjunto de experimentos utilizando la relación entre la concentración molar de CsI y la concentración molar de FAI como variable de control, $V_c = \text{CsI}/\text{FAI}$, y esto se relaciona con el tiempo de degradación, el ancho de banda prohibida, tamaño de cristalito, porcentaje atómico de Cs, y parámetro de red de las muestras tras ser caracterizadas mediante: SEM, EDS, XRD y Reflectancia difusa. La tabla 1 muestra los valores empleados para la variable de control (4 niveles) V_c , junto con las molaridades de los precursores que se utilizarán para cada experimento, las cuales corresponden a los valores de V_c , buscando que la suma de FAI y de CsI, fuera igual a 0.8 para ser igual a la de PbI₂, dejando fija esta última en los experimentos.

Variable de Control $V_c = \text{CsI}/\text{FAI}$	Molaridad		
	FAI	CsI	PbI ₂
0	0.8	0	0.8
0.5	0.53	0.27	0.8
1	0.4	0.4	0.8
2	0.27	0.53	0.8

Tabla 1. Molaridades utilizadas para cada nivel de la variable de control V_c .

El objetivo de utilizar un software para el diseño experimental, fue para establecer el número de repeticiones necesarias para cada nivel de V_c , de manera que fuera posible discriminar estadísticamente las respuestas, que para su análisis en este trabajo, son: el tiempo de degradación,

el ancho de banda prohibida, porcentaje atómico de Cs en la muestra, tamaño de cristalito y parámetro de red, y con ello conocer la totalidad de experimentos.

3.4 Análisis estadístico en el software para diseño de experimentos

A continuación se muestra el proceso para el diseño de experimentos empleando Design Expert. En la Figura 11, se establece que el tipo de experimentos a realizar será del tipo Categórico Multinivel, con lo cual establecimos que el número de repeticiones necesarias para cada nivel de V_c debía ser de 3, y en este caso los niveles serían la cantidad de variaciones para V_c con 4 posibles valores entre 0 y 2 para la razón de Cs/FAI, y al ser la primera propuesta para conocer el desarrollo de los experimentos, da un total de 12.

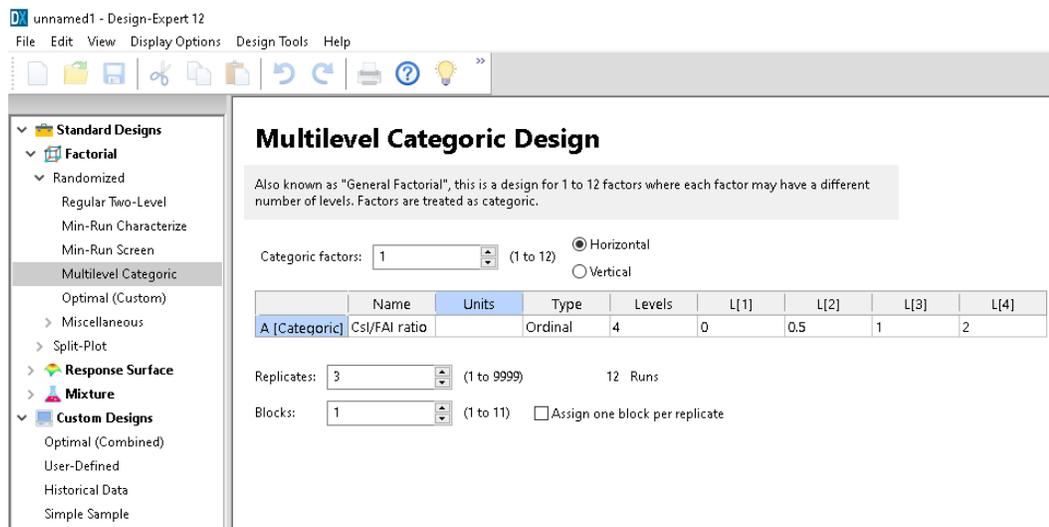


Figura 11. Interfaz de inicio para Design Expert.

El siguiente paso, de acuerdo a la interfaz del software, se nos solicita colocar la cantidad de respuestas o los resultados que se estarían analizando estadísticamente, nombrando así el ancho de banda prohibida, el porcentaje atómico de Cs en la muestra, el tamaño de cristalito y el parámetro de red; para con ello conocer la desviación estándar y la confianza estadística que nos estaría aportando cada serie de 3 experimentos por cada variable de control, que en nuestro caso es una sola, ver Figura 12.

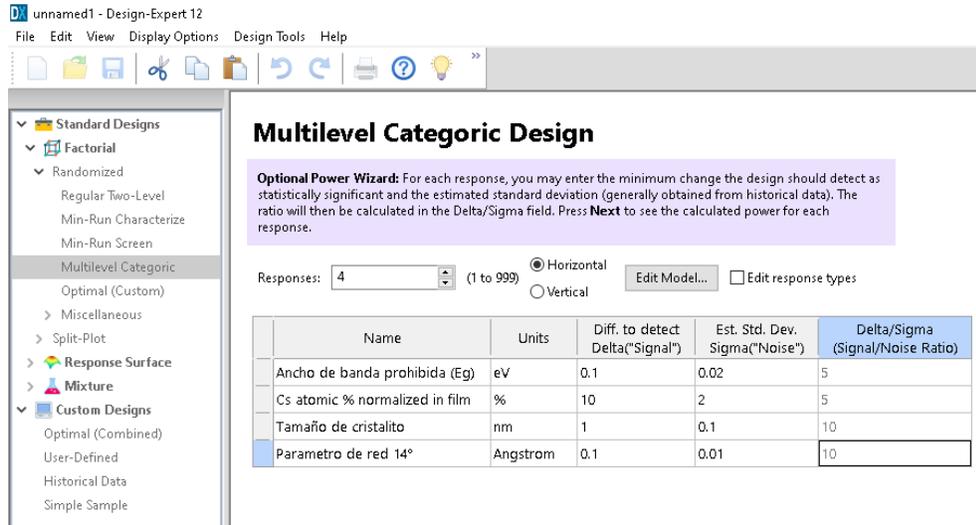


Figura 12. Definición de las respuestas para el análisis de los resultados experimentales.

El software nos muestra el resumen de la definición de todas las respuestas asociadas a las variables de control a ser estudiadas, con lo cual, como parámetro propio del diseño, es necesario contar con un “Design Power” con una estimación mayor al 80% para nuestra respectiva variable ($V_c = CsI/FAI$) y si se definió correctamente la cantidad de repeticiones por experimento, como es nuestro caso, se logra un valor mayor al 98 % aproximadamente Figura 13.

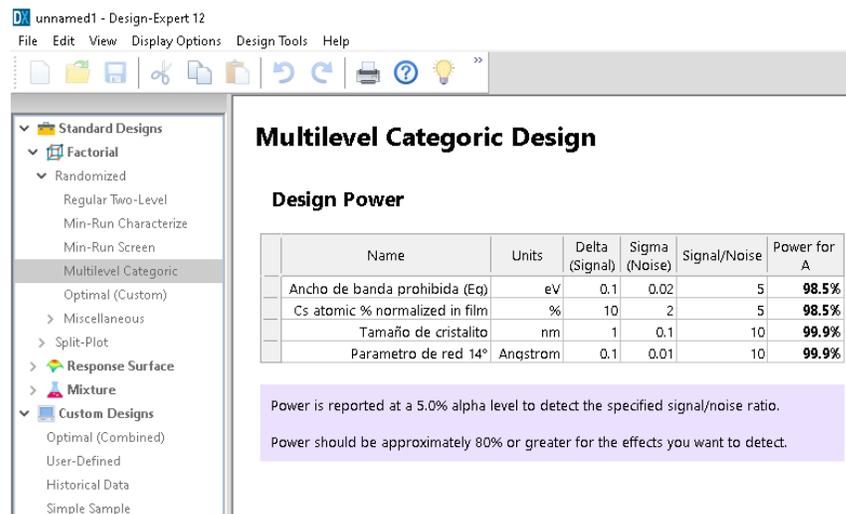


Figura 13. Resumen del diseño general del experimento y su porcentaje de confianza.

Finalmente se presenta una tabla general donde se muestra la cantidad de repeticiones por variable de control, en donde al ser analizados los resultados experimentales se tendrá el llenado de la información correspondiente según sea el caso de la respuesta, para proceder a ser analizado

de forma estadística por el software Figura 14.

Std	Run	Factor 1 A:CsI/FAI ratio	Response 1 Ancho de band... eV	Response 2 Cs atomic % no... %	Response 3 Tamaño de crist... nm	Response 4 Parametro de r... Angstrom
9	3	0				
5	5	0				
1	8	0				
10	4	0.5				
6	6	0.5				
2	9	0.5				
3	2	1				
11	11	1				
7	12	1				
8	1	2				
12	7	2				
4	10	2				

Figura 14. Tabla general para el análisis de las respuestas del diseño de experimentos.

3.5 Síntesis de polvos precursores

Se sintetizó el polvo precursor de PbI_2 para este trabajo de investigación, se obtiene dada la reacción química de los compuestos orgánicos y ácidos disueltos en los solventes empleados, que a continuación se presentan, en el balance de la ecuación para la reacción del polvo utilizado. Se muestra el balance para las reacciones de uno de los precursores de plomo (A).



La reacción (A) es conocida como “Lluvia de oro”, al calentar la dispersión de PbI_2 hasta su disolución (en agua y nitrato de potasio) y posteriormente su enfriamiento, produce la formación de cristalitas de PbI_2 , los cuales reflejan la luz de tal manera que aparenta un brillo de color amarillo. Ésta se lleva a cabo disolviendo en 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, se vierte el nitrato de plomo (II) disuelto en el frasco que contiene al yoduro de potasio e inmediatamente, se comienza a precipitar el PbI_2 con un color amarillo, mientras que el nitrato de potasio está disuelto en el agua.

3.6 Limpieza de sustratos

En el caso del depósito de las perovskitas, la limpieza para los sustratos es un paso de gran importancia, es en este proceso donde se pretende mejorar la adherencia de la película a través de la eliminación de residuos, grasas y polvo, principalmente. Se describe el proceso de lavado para los sustratos de vidrio corning cuadrados, con dimensiones de 1.5 x1.5 cm y de 1.8 x 1.8 cm, respectivamente. El proceso de limpieza de los sustratos realizado, se describe a continuación:

1. El proceso se inicia con el lavado de los sustratos, con una solución de jabón neutro al 15% en agua desionizada (DI), en baño ultrasónico (B.U.) por 15 minutos. El jabón elimina el polvo, partículas extrañas y parcialmente la grasa. Los sustratos se enjuagaron con agua desionizada (DI) en 3 ciclos de 10 minutos en B.U. para eliminar el jabón residual.

2. Posteriormente los vidrios corning se sumergen en alcohol isopropílico (IPA) por 15 minutos en B.U. a temperatura ambiente para la eliminación de compuestos no polares (grasas y aceites), y después, se enjuagan con agua DI en 3 ciclos de 5 minutos cada uno en B.U.

3. El siguiente paso consiste en sumergir los sustratos, en una disolución compuesta 3:1 de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), la cual es conocida comúnmente como solución piraña, por 7 minutos para la eliminación de residuos orgánicos, debido a que es un agente fuertemente oxidante e hidroxilará (OH^-) la superficie, haciendo a la capa hidrófila.

4. Para finalizar la limpieza, se enjuagaron 3 veces los sustratos con agua DI en baño ultrasónico por 5 minutos cada uno y se secaron con N_2 grado industrial, para posteriormente ser almacenados en cajas Petri estériles.

3.7 Elaboración de las películas de perovskitas

Las películas de perovskitas de haluros metal-orgánicos se obtuvieron a través del método de rotación en un solo paso (MRSP). Se prepararon las mezclas de los precursores solución para la elaboración de las películas con relación a Vc, para posteriormente realizar las caracterizaciones y evaluar los datos obtenidos mediante el software para el diseño de experimentos. Como se describió anteriormente, una vez limpios los sustratos y almacenados en la caja Petri, se procede a la preparación de la solución precursora para su depósito.

3.7.1 Preparación de la solución precursora de la perovskita a depositar

La elaboración de la solución precursora para el método de un solo paso (MRSP) consistió en la mezcla equimolar a 0.8 M de los polvos precursores (PbI_2 , y FAI, o CsI), Figura 15, disueltos en dimetilformadida (DMF), sulfóxido de dimetilo (DMSO) o una mezcla de éstos.



Figura 15. Pesado de los precursores PbI_2 , CsI y FAI.

Para el desarrollo de esta parte, se colocaron en un vial los respectivos polvos precursores después de ser correctamente pesados (ejemplo: para la formación de $V_c = 0.5$ se usan 0.8 M de PbI_2 , 0.53 de FAI y 0.27 M de CsI) en 1 mL de disolvente dimetilformamida (DMF) + dimetilsulfóxido anhidro (DMSO) en una proporción 40 %: 60 %, respectivamente, los cuales posteriormente fueron dispuestos con agitadores magnéticos, durante 1.5 horas a 65°C . Finalmente obtiene una solución amarillenta brillante resultado de disolver completamente los precursores en el solvente orgánico, ver Figura 16.



Figura 16. Disolución en DMF/DMSO durante 90 min a 65°C .

Una vez obtenida la solución precursora, se introduce en una caja de guantes con atmósfera de N_2 y con una humedad relativa $< 20 \%$, donde previamente se tienen los sustratos de vidrio corning limpios y los elementos para manipular y posteriormente almacenar las películas depositadas, ver Figura 17.



Figura 17. Cámara de guantes con atmósfera de N_2 y humedad relativa menor al 20% .

3.7.2 Depósito de las películas de $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$

Las películas de perovskitas se depositaron sobre sustratos de vidrio corning con $100 \mu L$ de solución precursora, mediante un proceso de recubrimiento por rotación de un solo paso a 2000 rpm durante 20 segundos utilizando la solución precursora, ver Figura 18.



Figura 18. Sustrato de vidrio corning en la cámara de centrifugado y con la solución de la perovskita.

Terminado el proceso de rotación, los sustratos con las películas depositadas, se mantuvieron dentro de la caja de guantes durante 30 minutos, donde fueron almacenados hasta realizar un tratamiento térmico a 350 °C durante aproximadamente 5 segundos en una parrilla eléctrica. Al ser tratada térmicamente, la película cambia su color a café oscuro; el color representativo de perovskita de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$.



Figura 19. a) Sustratos depositados en caja Petri con la solución de perovskita y b) tratamiento térmico para los sustratos.

Las películas obtenidas se caracterizaron morfológicamente (SEM) y para conocer la composición de las películas (EDS), utilizando un microscopio JEOL modelo JSM-6360LV. El análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizó con un difractómetro Rigaku modelo SmartLab con $\text{Cu-K}\alpha$ (1.541862 Å), y ópticamente mediante mediciones de reflectancia difusa utilizando un espectrofotómetro Jasco UV-Vis modelo V-670 y una esfera integradora.

Resumen

Este capítulo se comentan los antecedentes relativos al grupo de investigación, realizados en el laboratorio donde se han obtenido las películas de perovskitas del presente trabajo, revisando la obtención y manipulación de los precursores a empleados, para realizar los experimentos con relación a la variable de control, empleando un software específico para el análisis de las respuestas deseadas de las películas como son: ancho de banda prohibida, porcentaje atómico de Cs, parámetro de red y tamaño de cristalito, y con ello describir la elaboración de las películas de perovskitas. Los resultados de los experimentos se muestran y analizan en el capítulo 4.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan el análisis y la discusión de los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a las películas delgadas de perovskitas obtenidas, $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$, a diversas concentraciones. Se discuten y analizan los resultados de las propiedades estructurales, ópticas, superficiales, de composición y de degradación para el conjunto de repeticiones, de acuerdo al diseño de experimentos.

4.1. Caracterización de las películas de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$

Las películas fueron analizadas micro-estructuralmente a través de un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6260LV que cuenta con un filamento de tungsteno como fuente de electrones. El haz de electrones fue acelerado entre 5 y 10 kV (para mejorar la calidad de las imágenes superficiales) y magnificaciones de 100, 500, 1,000, 5,000, 10,000 y 20,000 aumentos, respectivamente. En este equipo JEOL JSM6260LV, se realizó también el Análisis Químico por Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS) para determinar la concentración atómica (%) de los elementos presentes en las películas de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ (se usaron 16 kV para incrementar la precisión de la medición y una corriente en la punta de 1 nA). La caracterización estructural se llevó a cabo en un difractor de rayos X Rigaku modelo SmartLab, con una fuente de radiación Cu-K α con longitud de onda de 1.541862 Å, y finalmente para la obtención del ancho de banda prohibida se empleó la reflectancia difusa, se midió en un espectrofotómetro UV-Vis Jasco V-670.

Se anexa de igual forma un análisis de las películas obtenidas en el caso particular del triyoduro de cesio plomo (CsPbI_3), cuyos resultados obtenidos de forma experimental ayudan a conocer los límites de los valores que podrían tener las perovskitas propuestas en el diseño de experimentos, con lo cual, valores como el ancho de banda prohibida, el parámetro de red o la degradación, se logren tener las comparaciones adecuadas.

4.1.1 Resultados de Reflectancia Difusa por Espectroscopia UV-Visible y Ancho de banda de prohibida (eV)

Los datos generados de la reflectancia difusa versus los valores para la longitud de onda se usaron para estimar el valor del ancho de banda prohibida del material, convirtiendo dichos datos de reflectancia a la función de Kubelka-Munk: $F(R_{00}) = (1 - R_{00})^2 / 2 R_{00}$, siendo R_{00} el valor de la reflectancia. Luego, utilizando una serie de gráficos similares a los de Tauc, se determinó el ancho

de banda prohibida ajustando la región lineal asumiendo un ancho de banda prohibida directo. En la Figura 20 se muestran dichos gráficos solo para una muestra en cada nivel de V_c . También se muestra el valor promedio $\langle E_g \rangle$. Como era de esperar, los valores para el ancho de banda prohibida aumentan cuando se incrementa la concentración de Cs. Este hecho será cuantificado más adelante.

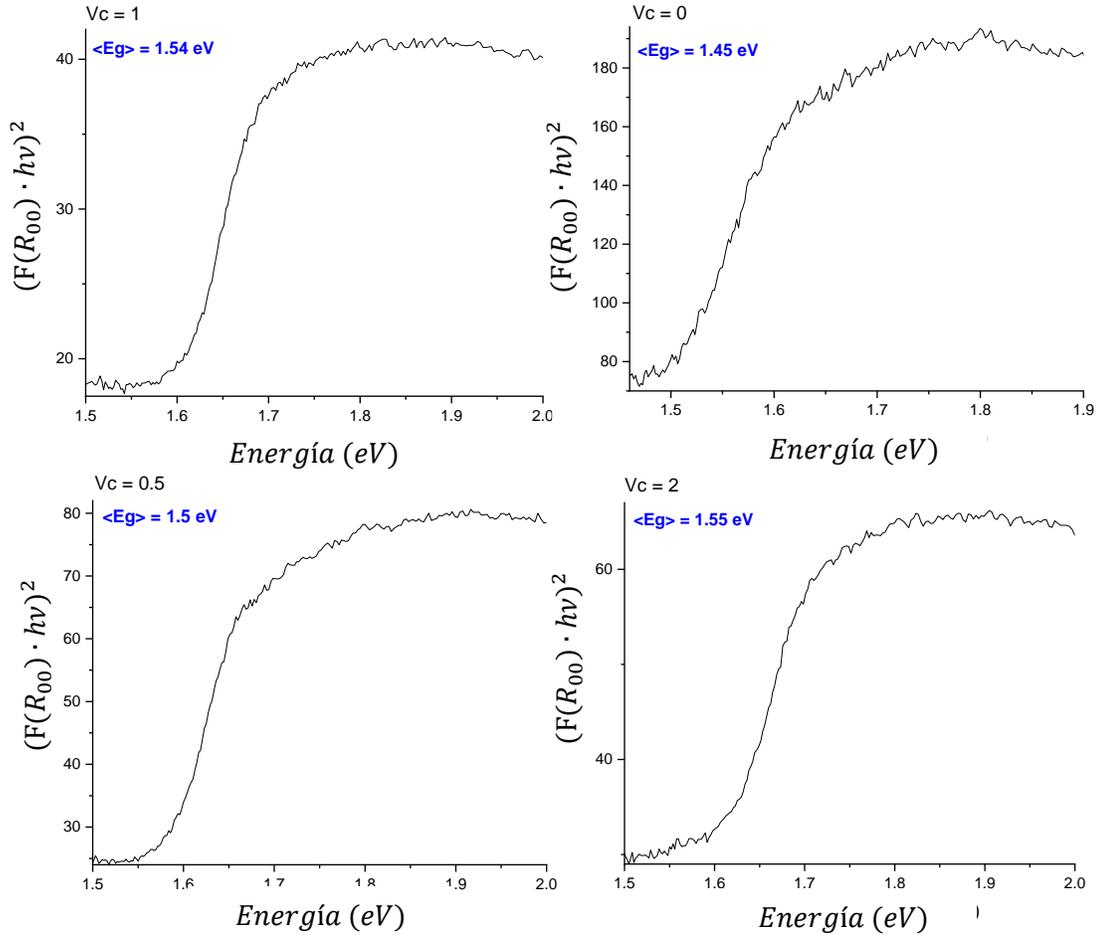


Figura 20. Gráficos para un experimento por cada V_c , en azul se indica el valor promedio de las 3 repeticiones para el ancho de banda prohibida de: a) $V_c = 0$, b) $V_c = 0.5$, c) $V_c = 1$ y d) $V_c = 2$.

En la Figura 21, se presenta el valor promedio para el ancho de banda prohibida para el caso del CsPbI_3 , cuyo valor obtenido de manera experimental, se encuentra en el rango de lo reportado en la literatura, y de igual forma es un dato que nos será de utilidad para realizar cuantificaciones en cuanto a los límites de los anchos de banda prohibida para los compuestos obtenidos.

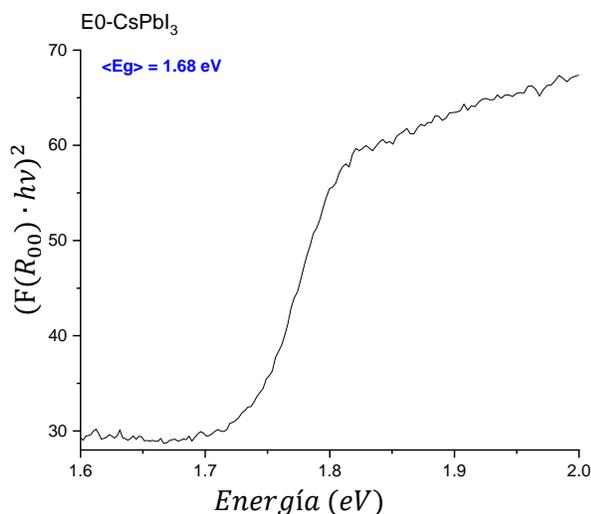


Figura 21. Relación del ancho de banda prohibida promedio para la muestra de CsPbI₃.

4.1.2 Degradación de las películas

El tiempo de degradación de las películas de Cs_xFA_(1-x)PbI₃ fue determinado mediante la observación, en relación a que tanto tiempo permanecía oscura la muestra depositada cuando eran almacenadas (en las cajas Petri), bajo condiciones ambientales. Considerando que en las películas de Cs_xFA_(1-x)PbI₃ se tenía lugar a la degradación cuando cambiaban del color característico de la fase alfa “α” oscura, a amarilla, color característico de la fase delta “δ” no perovskita. Dicho color de igual forma puede ser atribuido en parte a la presencia del precursor de PbI₂ en la muestra final.

La tabla 2 muestra la evaluación final en relación al tiempo de degradación aproximado para las diferentes películas obtenidas, al igual que los valores del ancho de banda prohibida para cada una. Se puede destacar que para el caso de la variable de control $V_c = 0.5$, las muestras permanecen estables por el mayor tiempo (más de un mes) en la fase alfa oscura, en comparación con los otros valores para V_c . Para el valor de $V_c = 0$, por ejemplo, sin Cs, la muestra no es estable por más de una hora, como se ha demostrado con anterioridad para los materiales de FAPbI₃ reportados.

Variable de control Vc=CsI/FAI	Molaridad Precursores (M) FAI/CsI/PbI ₂	Tiempo degradación aproximado	Ancho de Banda Prohibida E _g (eV)
CsPbI ₃	0/0.8/0.8	1 hora	1.68
0	0.8/0/0.8	1 hora	1.47
0	0.8/0/0.8	1 hora	1.45
0	0.8/0/0.8	1 hora	1.44
0.5	0.53/0.27/0.8	1 mes	1.49
0.5	0.53/0.27/0.8	1 mes	1.51
0.5	0.53/0.27/0.8	1 mes	1.51
1	0.4/0.4/0.8	1 semana	1.54
1	0.4/0.4/0.8	1 semana	1.54
1	0.4/0.4/0.8	1 semana	1.54
2	0.27/0.53/0.8	1 semana	1.56
2	0.27/0.53/0.8	1 semana	1.54
2	0.27/0.53/0.8	1 semana	1.56

Tabla 2. Resultados del tiempo de degradación y anchos de banda prohibida para las diferentes proporciones molares empleadas para cada Vc.

4.1.3 Morfología por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En el estudio de la morfología mediante SEM, se parte del análisis para las capas depositadas de CsPbI₃ como se muestra en la Figura 22, donde se aprecia un tamaño de grano bastante pequeño, y se considera que los tamaños de los cúmulos policristalinos de perovskita son relativamente pequeños, menores a los 50 μm, como lo indica la barra de longitud, en comparación con las micrografías obtenidas para los compuestos donde se introduce FAI.

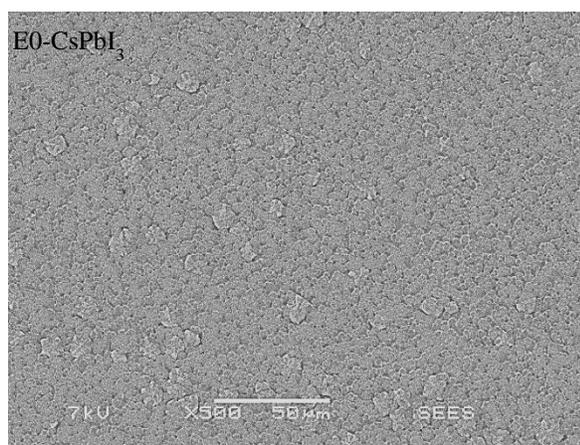


Figura 22. Imagen SEM de la vista superior de la película de perovskita de CsPbI₃.

La Figura 22, muestra la imagen SEM para la película obtenida de CsPbI₃ para tener una

comparación con las imágenes SEM de las películas de $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$, cuyos resultados obtenidos de forma experimental ayudan a conocer los límites de los valores que podría tener los materiales de perovskitas propuestas en la serie del diseño de experimentos, para los valores de ancho de banda prohibida, parámetro de red o la degradación, y se logren tener las comparaciones adecuadas.

En la Figura 23, se muestran las imágenes de SEM de las diferentes muestras para cada nivel de Vc. De las micrografías se considera que la incorporación de Cs reduce el tamaño de los clusters (granos) y la concentración de pinholes, al tiempo que induce una morfología más uniforme. Obsérvese que el aumento de la relación entre Cs y FA provoca el aumento de la densidad de clústeres en la película, y que los tamaños de los cúmulos policristalinos de las perovskitas obtenidas son relativamente grandes, conforme se introduce el FA, siendo mayores a $50 \mu m$.

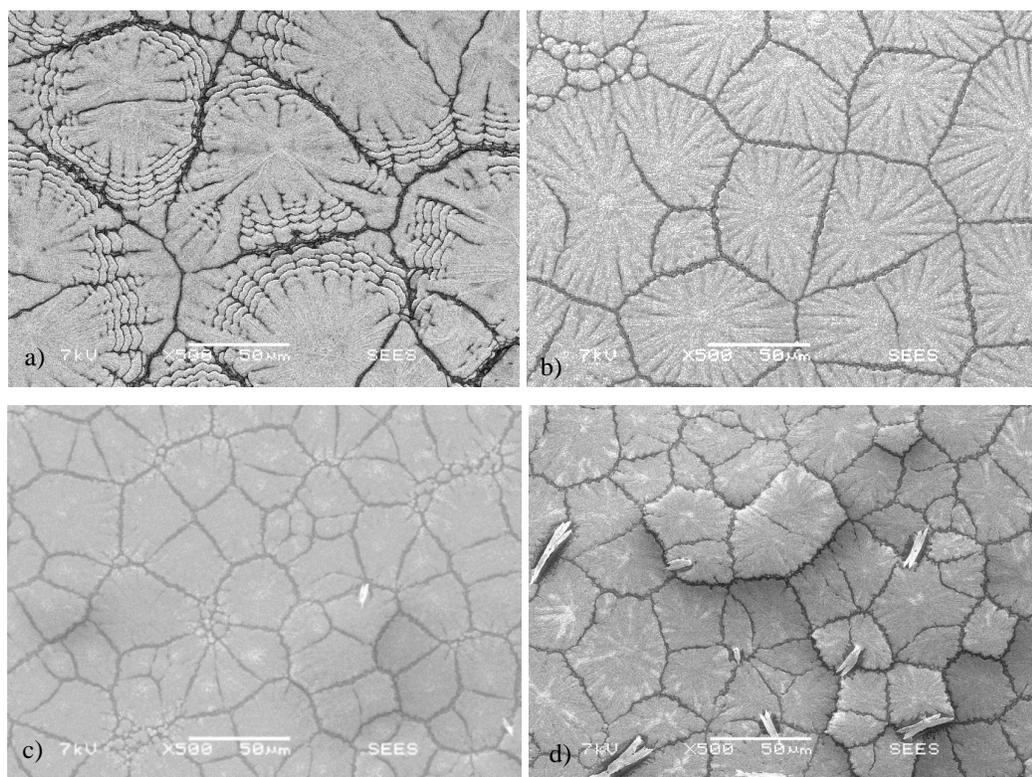


Figura 23. Imágenes SEM de la vista superior de las películas de perovskita a) $V_c = 0$, b) $V_c = 0.5$, c) $V_c = 1$ y d) $V_c = 2$.

También se observó que se tienen concentraciones de plomo en la película obtenida con base en la cantidad agregada en la solución precursora de las películas con el PbI_2 pero esto es apreciable de mejor forma en los análisis de degradación mediante los difractogramas comparando

las lecturas realizadas.

4.1.4 Composición por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

Las concentraciones atómicas (% at.) de los elementos presentes en las capas son obtenidas a través de mediciones por espectroscopia de energía dispersiva (EDS). El análisis se centra solo en las concentraciones atómicas de: yodo, cesio y plomo, y se hace un ajuste para obtener el porcentaje aproximado de FA con base a los porcentajes de los demás elementos presentes en las películas. Las concentraciones atómicas se muestran en la tabla 3. Para todas las muestras se analizaron dos regiones de las cuales se obtiene un promedio.

En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos por EDS para las películas de perovskita. Primero se presenta el resultado del experimento E0 correspondiente a las películas de CsPbI₃ para tener la comparación de los porcentajes de los elementos depositados en el sustrato y los resultados siguientes correspondientes a Vc = 0 son para las películas obtenidas de FAPbI₃. Dichos valores son de gran importancia para relacionar los resultados de los porcentajes de concentración atómica con otros parámetros como el ancho de banda prohibida de acuerdo a la ley de Vegard.

En las películas elaboradas sin la introducción de cesio (Vc = 0), solo se presenta la fase de la perovskita FAPbI₃, sin embargo, conforme la concentración de Cs aumenta, se ve el desplazamiento del porcentaje de FA presente en los análisis de EDS.

Variable de control Vc=CsI/FAI	Porcentaje atómico en la película			
	I (%)	Cs (%)	Pb (%)	FA (%)
CsPbI ₃	60	20.48	19.52	0
0	60	0	19.18	20.82
0	60	0	19.11	20.89
0	60	0	19.68	20.32
0.5	60	7.16	20.23	12.61
0.5	60	6.45	18.88	14.67
0.5	60	6.62	18.43	14.95
1	60	8.92	19.46	11.62
1	60	8.28	18.37	13.35
1	60	10.64	19.27	10.09
2	60	11.57	19.52	8.91
2	60	12.51	19.28	8.21
2	60	12.41	18.91	8.68

Tabla 3. Resultados del Análisis Químico por EDS para determinar la concentración atómica (%) de los elementos presentes en las capas de perovskita.

4.1.5 Estructura de las películas por difracción de rayos X (DRX)

En los espectros de difracción de rayos X se presenta la evolución de las líneas de difracción conforme al diseño de los valores de V_c , de las soluciones precursoras. Los difractogramas presentaron principalmente dos líneas intensas de difracción localizadas en los picos característicos reportados en la literatura para 14 y 28° (2θ) correspondientes a los planos (100) y (200), respectivamente, de la estructura cristalina cúbica del $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ y como se mencionó, las consideraciones para los valores de las constantes de red para los compuestos del $CsPbI_3$ y del $FAPbI_3$ son importantes para saber los valores de los extremos límites al momento de calcular los resultados para la serie de experimentos propuesta en el presente trabajo.

En este primer análisis se detalla la medición para el valor de $V_c = 0$, Figura 24, donde se obtiene solamente el $FAPbI_3$. Es importante destacar que se realizaron dos mediciones, una al obtenerse las películas de perovskitas y otra medición a las 48 horas de haberse obtenido, esto para conocer la presencia de otros compuestos debido a la degradación presente en las capas obtenidas, en este caso, la primera lectura muestra los picos característicos antes mencionados con relación a lo reportado en la literatura, sin embargo, desde esta primer caracterización de DRX, se aprecian valores para la fase delta del $FAPbI_3$, lo cual nos indica la presencia de mezclas entre los diferentes compuestos con la fase alfa y los precursores.

En comparación con la misma muestra al ser almacenada en condiciones ambientales para después realizar la segunda medición, se aprecia que la fase delta del $FAPbI_3$ está más presente en la película al igual que los precursores de FAI y de PbI_2 lo cual nos indica la rápida degradación de las perovskitas obtenidas.

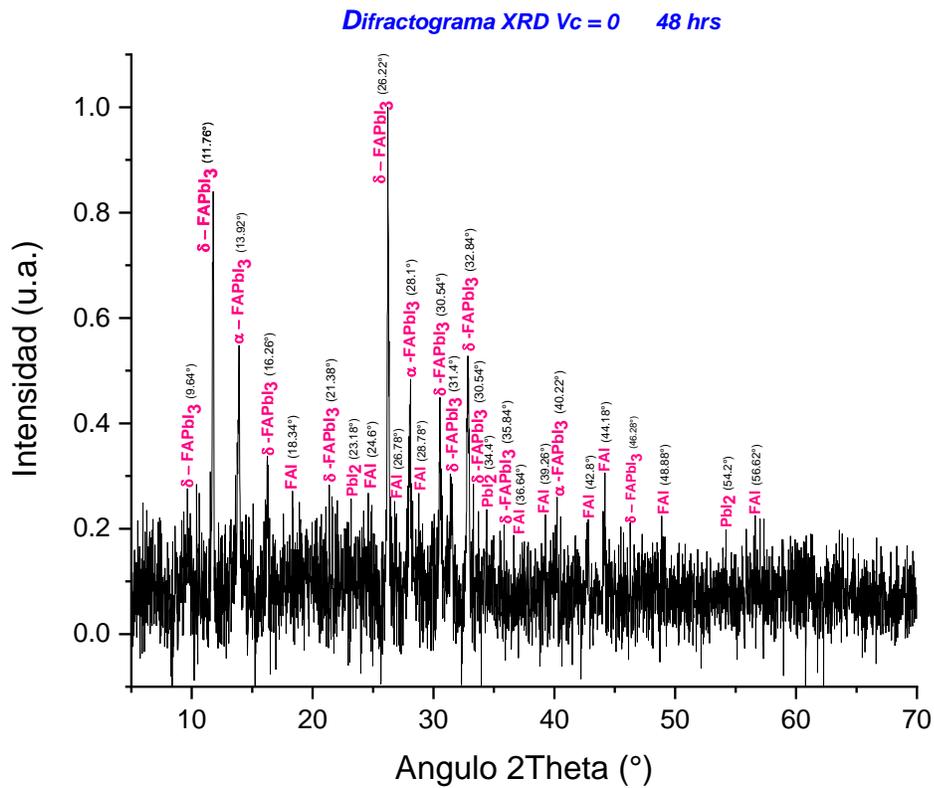
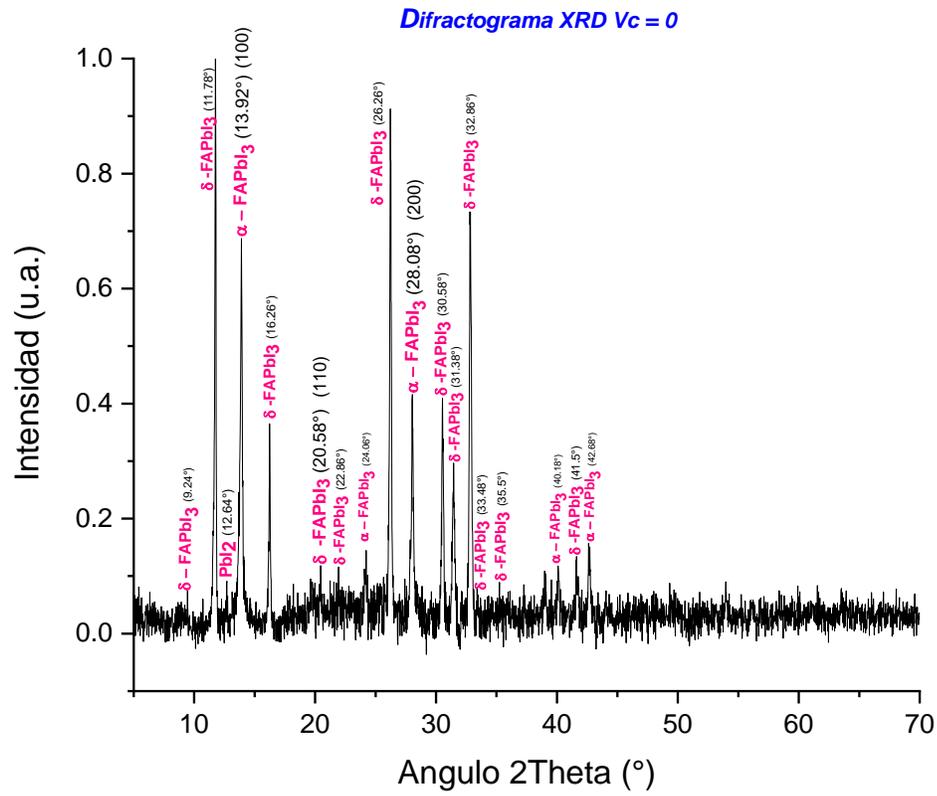


Figura 24. Espectros de difracción de rayos X para: a) película fresca y b) película a las 48 horas, Vc = 0.

En el caso de las películas obtenidas para $V_c = 0.5$, Figura 25, el comportamiento en relación a la comparación de los difractogramas fue diferente a las de $FAPbI_3$ donde en la medición al momento de obtener las perovskitas, muestra los dos picos característicos a 14 y 28° , lo que demuestra la presencia del compuesto buscado el $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ en su fase alfa oscura, al realizar la segunda lectura de DRX tras las 48 horas, se muestra que el comportamiento de la capa prácticamente no se ha visto degradada, ya que solo se tiene alguna presencia de precursores como el caso del PbI_2 sin embargo, los picos característicos siguen teniendo una amplitud mayor que los demás picos presentes, lo cual nos indica que en por lo menos ese tiempo entre mediciones no se ve alterada de manera significativa la estabilidad de dichas películas.

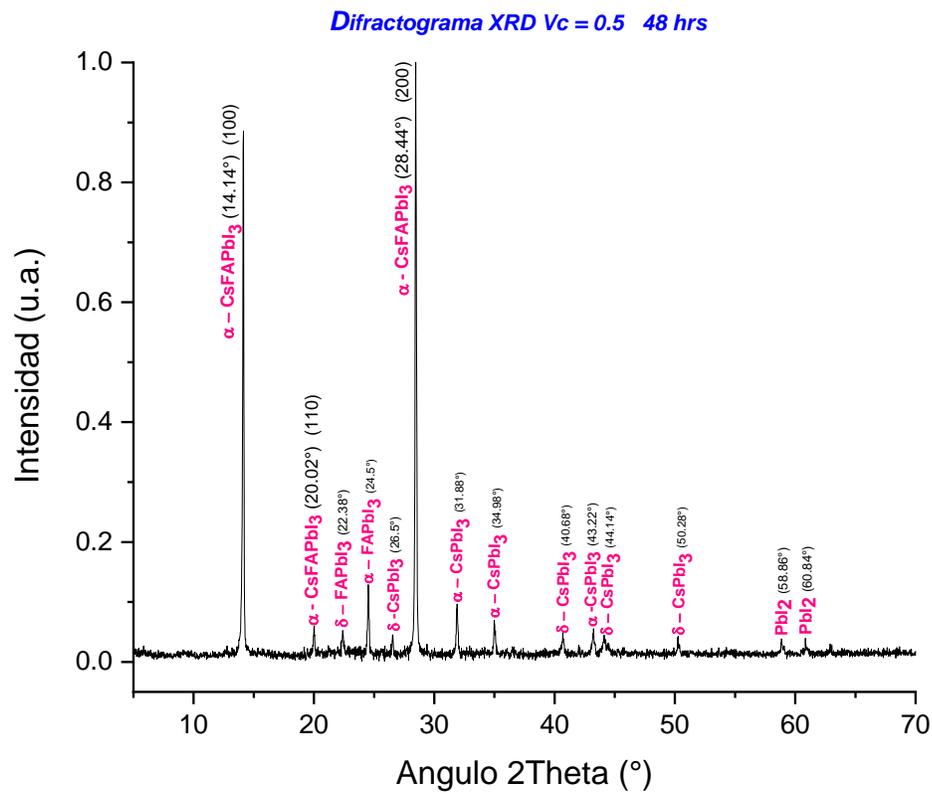
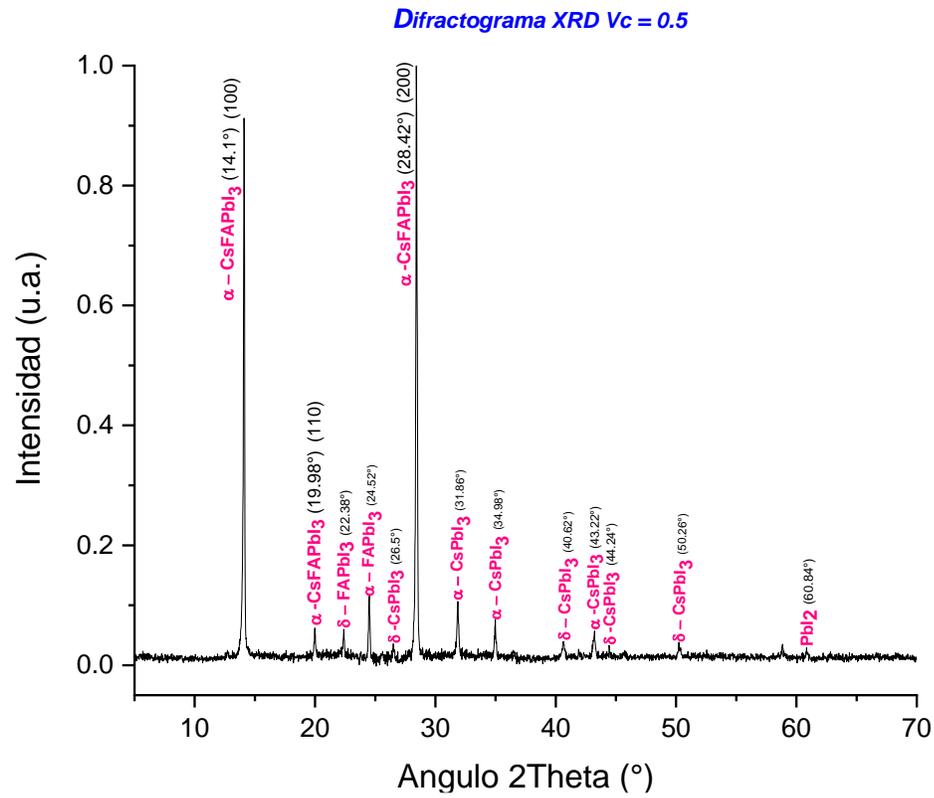


Figura 25. Espectros de difracción de rayos X para: a) película fresca y b) película a las 48 horas, Vc = 0.5.

La Figura 26, muestra los espectros de difracción de rayos X para $V_c = 1$, en la primera lectura se tiene la presencia de los picos característicos de la perovskita del tipo $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$, pero con menor intensidad que en el caso de $V_c = 0.5$, lo cual nos indica que se tiene mayor presencia de los compuestos por separado de $CsFAPbI_3$ y de $FAPbI_3$, ya sea en fase alfa o delta, y que en comparación con la lectura realizada a las 48 horas, la presencia de dichos picos pierde intensidad y aparecen igualmente precursores, sin embargo, no de la misma manera que en el caso de $V_c = 0$, indicando así que en comparación con $FAPbI_3$ estas capas tienen mayor estabilidad pero menor que $V_c = 0.5$.

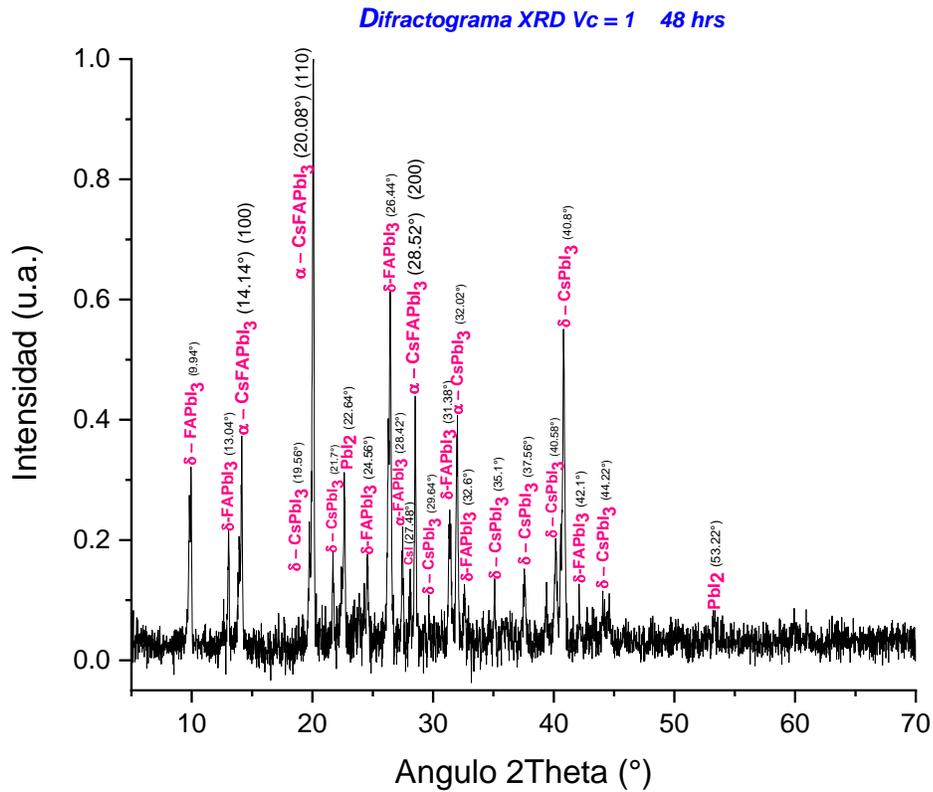
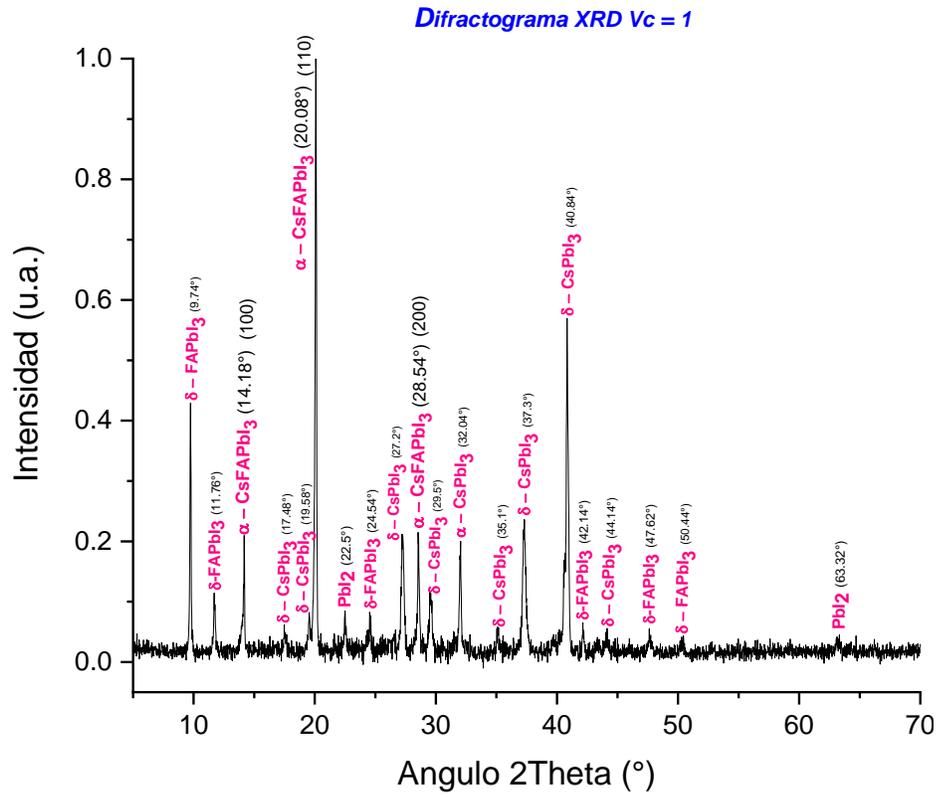


Figura 26. Espectros de difracción de rayos X para: a) película fresca y b) película a las 48 horas, Vc = 1.

Finalmente, para el análisis de los espectros de difracción para $V_c = 2$, Figura 27, se presentan los picos característicos para el compuesto de $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ en fase alfa, pero con una intensidad menor a la obtenida en los difractogramas para $V_c = 0.5$. En este caso, el pico característico de la perovskita tipo $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ con mayor intensidad fue el de 20° , en comparación a las otras V_c , sin embargo, al realizar la segunda medición a las 48 horas, se nota la presencia de picos correspondientes a algunos precursores y del aumento de fase delta para el compuesto de $FAPbI_3$, evidenciando así la degradación presente en la película, pero siendo ésta menor al caso de $V_c = 0$ y 1, pero mayor al caso de $V_c = 0.5$, con lo cual al realizar las cuatro comparaciones en relación a las lecturas realizadas al ser obtenidas las capas y después a las 48 horas, se puede decir que la que presenta menor degradación son las películas de $V_c = 0.5$, permaneciendo por mayor tiempo la presencia de los picos característicos a 14 y 28° , como lo indica la literatura para la presencia de la fase alfa oscura de la perovskita de $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$.

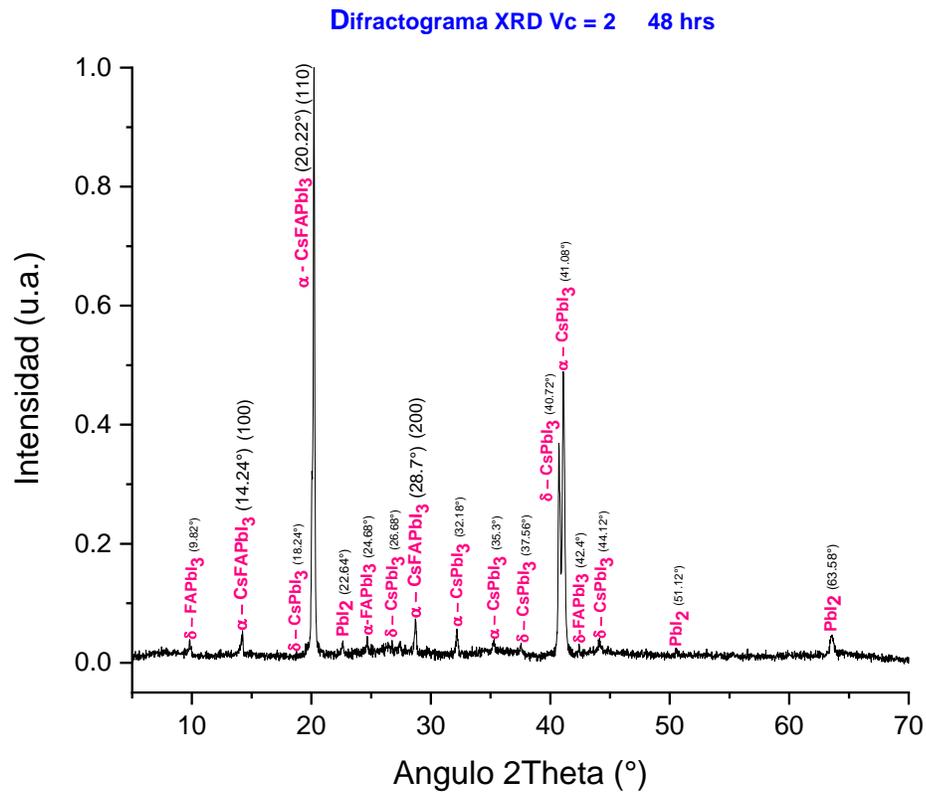
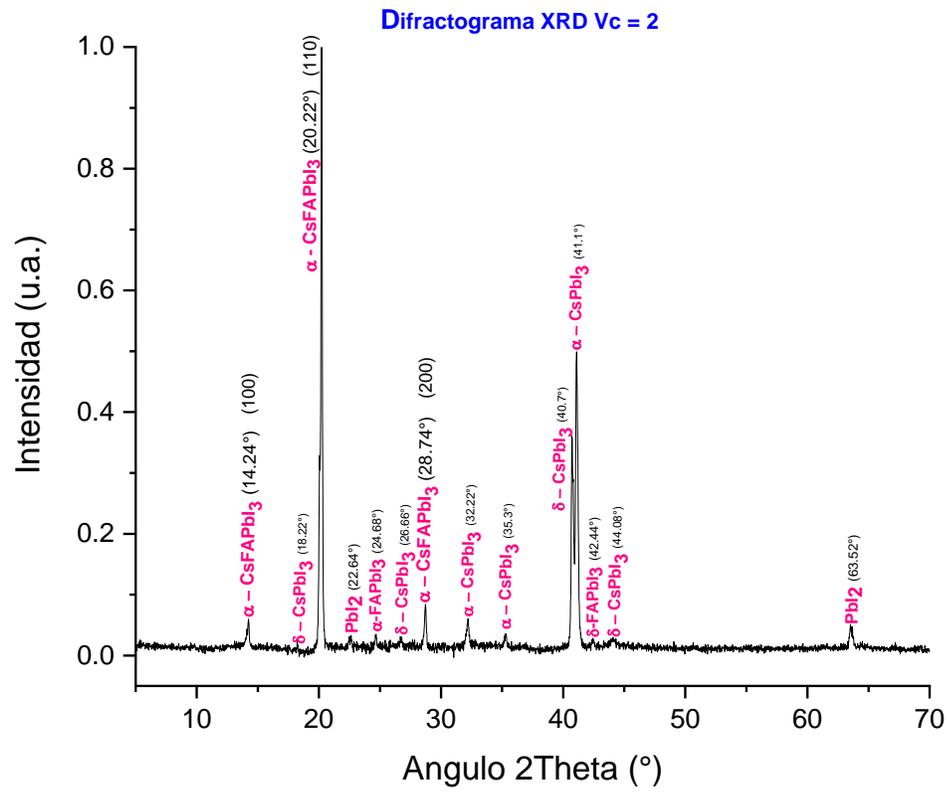


Figura 27. Espectros de difracción de rayos X para: a) película fresca y b) película a las 48 horas, Vc = 2.

4.1.5.1 Estimación del parámetro de red

Haciendo uso de la ecuación de la ley de Bragg, como se describió en el capítulo 2, es posible calcular los valores de los parámetros de red de las perovskitas obtenidas, con la consideración de que se realizan dichos cálculos en los espectros de difracción para el pico característico de valor a 14° , teniendo así, el procedimiento para calcular la distancia interplanar “ d ” de la fórmula $n\lambda = 2d\sin\theta$, donde al despejar dicho valor se tiene $d = (n \cdot \lambda) / (2 \cdot \sin\theta)$. El valor de “ d ” calculado se utiliza en la ecuación característica de la estructura cristalina cúbica $a^2 = d_{hkl}^2 (h^2 + k^2 + l^2)$ donde “ a ” es la constante de red, “ d ” es la distancia interatómica., para determinar el valor del parámetros de red en las películas policristalinas de las perovskitas.

Finalmente, al despejar se tiene $a = d_{hkl} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$. Para el plano (1 0 0) se tiene que $a = d_{hkl}$. La tabla 4 resume los valores del parámetro de red de cada muestra.

Variable de control Vc=CsI/FAI	Porcentaje atómico de Cs normalizado [%]	Tamaño de cristalito “D” [nm]	Parámetro de red 14° “a” [Å]
CsPbI ₃	-	-	6.172
0	0	37.22	6.362
0	0	44.24	6.371
0	0	43.60	6.361
0.5	7.16	69.03	6.282
0.5	6.45	66.31	6.281
0.5	6.62	75.09	6.276
1	8.92	43.45	6.246
1	8.28	55.35	6.246
1	10.64	45.87	6.259
2	11.56	61.02	6.219
2	12.51	62.61	6.229
2	12.41	69.21	6.229

Tabla 4. Resultados del Análisis para: porcentaje atómico de Cs, tamaño de cristalito y el parámetro de red.

Se puede apreciar en el ejemplo para la perovskita del tipo CsPbI₃ se tiene el tamaño para el parámetro de red más pequeño de 6.172 Å, mientras que en el caso del compuesto de FAPbI₃ el valor promedio es de 6.36 Å, valores que corresponden a los reportados en la literatura y descritos en la sección 1.1.2 del capítulo 1.

Es importante tomar en cuenta estos valores para el parámetro de red, ya que como se describió en el desarrollo del diseño de experimentos, se considera la variación de V_c , con relación al porcentaje atómico de Cs presente en las muestras, con lo cual se esperaría tener valores promedio entre los descritos para el $CsPbI_3$ siendo el límite inferior, y el $FAPbI_3$ como el límite superior de los valores, lo cual corresponde a los valores obtenidos experimentalmente, ya que la variación del parámetro de red, para las mezclas del Cs y FA se encuentran entre dichos valores límite, y que mientras mayor sea el porcentaje atómico de Cs en la muestra, menor será el valor para el parámetro de red.

4.2 Resultados en el software para Diseño de Experimentos

A continuación, se presentan los resultados estadísticos obtenidos para los experimentos, con relación a V_c en el programa de Design Expert, donde se recopilaron la totalidad de los datos procesados a lo largo de la etapa experimental para poder conocer el comportamiento general por cada valor de V_c .

Std	Run	Factor 1 A:Cs/FAI ratio	Response 1 Ancho de band... eV	Response 2 Cs atomic % no... %	Response 3 Tamaño de crist... nm	Response 4 Parametro de r... Angstrom
9	3	0	1.47	0	37.2274	6.36231
5	5	0	1.45	0	44.2398	6.37171
1	8	0	1.44	0	43.6033	6.36179
10	4	0.5	1.49	7.16	69.0351	6.28255
6	6	0.5	1.51	6.45	66.3083	6.28102
2	9	0.5	1.51	6.62	75.0906	6.27696
3	2	1	1.54	8.92	43.4471	6.24618
11	11	1	1.54	8.28	55.3573	6.24668
7	12	1	1.54	10.64	45.8736	6.25926
8	1	2	1.56	11.56	61.0169	6.21967
12	7	2	1.54	12.51	62.6164	6.22915
4	10	2	1.56	12.41	69.2077	6.22965

Figura 28. Resultados del desarrollo experimental en el programa Design Expert.

Los valores presentados en la Figura 28, representan, en relación a la variación del V_c , los diferentes experimentos realizados, así, de izquierda a derecha, corresponden a los valores para el ancho de banda prohibida (Eg), porcentaje atómico de Cs normalizado (%), tamaño de cristalito (nm) y el parámetro de red (Å), mediante el software se pueden procesar los datos para conocer mejor el comportamiento general, ya que la misma plataforma nos permite conocer dicho desempeño.

Para cada una de las variables de respuesta antes descritas, el software puede mostrarnos la tendencia en el comportamiento de los datos con relación a la misma variable a correlacionar, V_c . La primera en ser descrita es el ancho de banda prohibida, donde se muestra la tendencia de aumento de un valor promedio de 1.45 hasta 1.55 eV, Figura 29, lo cual corresponde al incremento del porcentaje de Cs en la muestra, ya que como se obtuvo para el CsPbI_3 el valor máximo esperado para el E_g era de 1.68 eV.

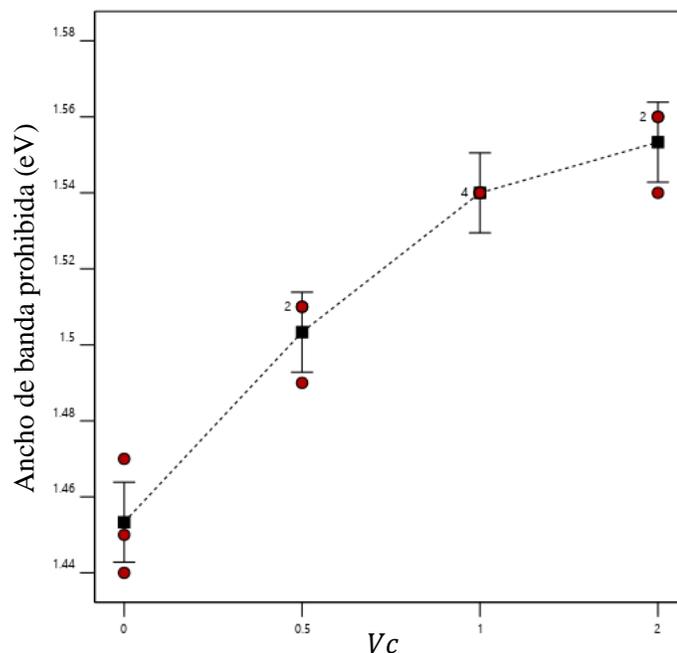


Figura 29. Variación del ancho de banda prohibida con relación a V_c .

De igual manera se puede procesar la información para el caso del porcentaje atómico de Cs en las muestras obtenidas, donde se relaciona con el V_c , con la relación del Cs fijado en la muestra correspondiente como se muestra en la Figura 30, esto se abordará de manera más detallada en una sección posterior, ya que es importante para conocer la relación con el % de Cs en la solución en comparación con el % de Cs en la muestra.

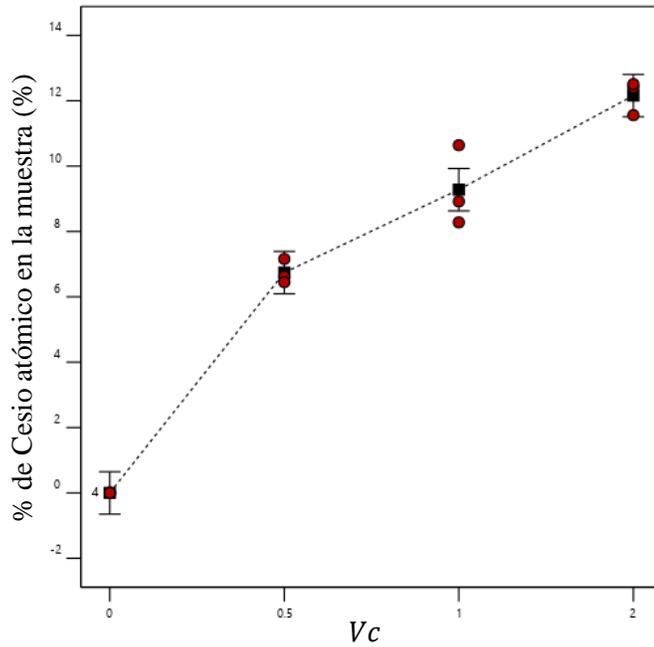


Figura 30. Variación del % atómico de Cs en las muestras con relación a V_c .

Para el tamaño de cristalito, en las diferentes muestras, se encontró un patrón desigual entre los experimentos, pero con valores repetitivos para cada valor de V_c , con lo cual se destacan los valores obtenidos para V_c 0.5, donde la proporción de Cs a FA es la menor, donde se obtuvieron los valores más altos para el tamaño de cristalito, se considera que para cada valor de V_c se promediaron los datos, para saber el valor de los triplicados experimentales, ver Figura 31.

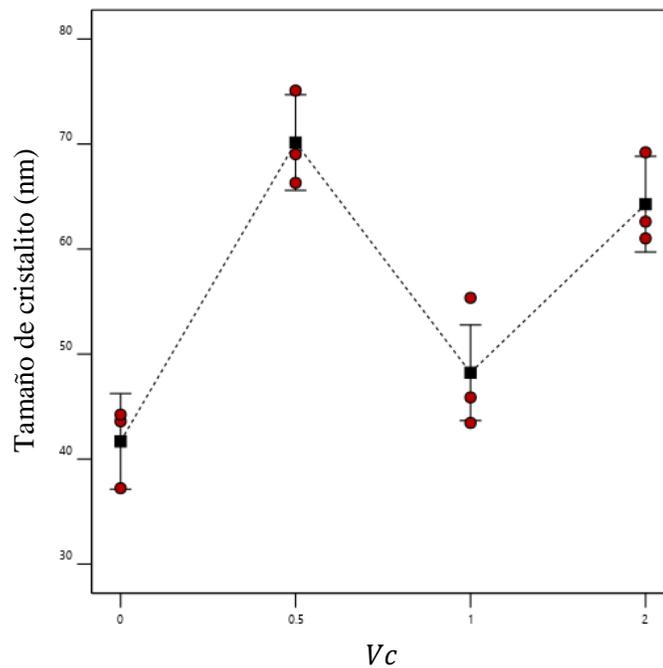


Figura 31. Variación del tamaño de cristalito en las muestras con relación a V_c .

Finalmente, se analiza el parámetro de red calculado para los experimentos, como fue reportado en la sección correspondiente a la obtención de dichos valores con base en los espectros de difracción en el valor del pico característico a 14° , en consideración a los reportados en la literatura para el CsPbI_3 de 6.176 \AA como el valor mínimo, hasta 6.362 \AA en el caso del FAPbI_3 , los valores del presente trabajo se encuentran incluidos entre dichos límites, con 6.172 \AA para el CsPbI_3 y de 6.365 \AA para el FAPbI_3 , con lo cual, como se muestra en la Figura 32, de un valor promedio de 6.36 \AA sin presencia de Cs, disminuye considerablemente en relación al porcentaje atómico de Cs presente en la muestra.

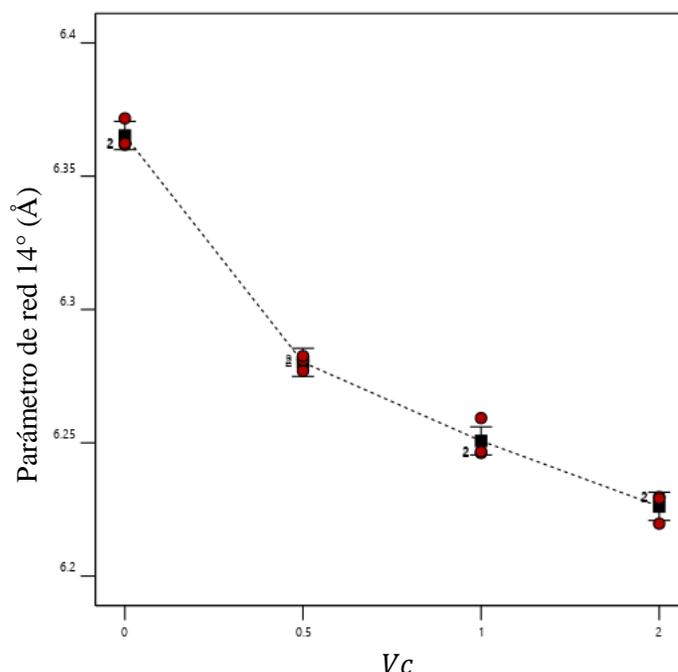


Figura 32. Variación del parámetro de red con el Vc.

4.2.1 Resultados promedio de las variables de respuesta

En esta sección se colocan a manera de resumen, tabla 5, los valores promedio obtenidos de las diferentes variables de respuesta con relación al Vc, ya que al realizar los experimentos por triplicado resulta conveniente conocer de mejor manera el comportamiento de las variables de respuesta en relación al porcentaje de Cs. Estos valores son importantes de conocer ya que permiten comprender que con la presencia de Cs en las muestras las propiedades son ajustadas hacia el compuesto de CsPbI_3 y de igual forma relacionar la degradación de cada película obtenida, ya que en promedio las muestras de $V_c = 0.5$ son las que más tiempo duran en condiciones de almacenamiento en condiciones ambientales y de igual forma cuentan con características

adecuadas para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

Vc	Eg (eV)	Porcentaje atómico de Cs en la muestra (%)	D (nm)	a (Å)
0	1.45	0	41.69	6.36
0.5	1.5	6.74	70.14	6.28
1	1.54	9.28	48.22	6.25
2	1.55	12.16	64.28	6.22

Tabla 5. Resultados promedio de las variables de respuesta.

4.3 Análisis de la composición “x” en la muestra vs “xs” en la solución

Para la relación entre el porcentaje atómico de Cs en la solución, comparándolo con el porcentaje atómico de Cs en la muestra para las muestras de $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$, se compararon los resultados obtenidos experimentalmente mediante EDS, y los obtenidos teóricamente en relación a cada muestra, en la tabla 6, se resumen los promedios de los resultados en relación a la composición de las muestras y las soluciones comparando el porcentaje atómico de Cs.

Vc	Porcentaje atómico de Cs en la solución (%)	Porcentaje atómico de Cs en la muestra (%)	Cs atómico en la solución “xs”	Cs atómico en la muestra “x”
0	0	0	0	0
0.5	6.66	6.743	0.33	0.337
1	10	9.28	0.5	0.464
2	13.33	12.16	0.66	0.608

Tabla 6. Porcentaje atómico de Cs en la solución y porcentaje atómico de Cs en la muestra.

Haciendo uso del software Origin, es posible obtener un modelo lineal que describa el comportamiento de la presencia de porcentaje atómico de Cs en la muestra con relación al Cs presente en la solución, en este caso la ecuación 4.1, mediante el análisis de la gráfica de la Figura 33.

$$x = (0.01 \pm 0.01) + (0.91 \pm 0.04)xs \quad (4.1)$$

De la ecuación antes descrita, se puede decir que existe un mayor porcentaje atómico de Cs

en la muestra con valor de $V_c = 0.5$, donde se muestra ligeramente por encima del valor teórico, y que en relación al aumento del Cs presente en las diferentes soluciones con valores mayores a $V_c = 0.5$, disminuye el porcentaje de Cs que se fija en la muestra analizada.

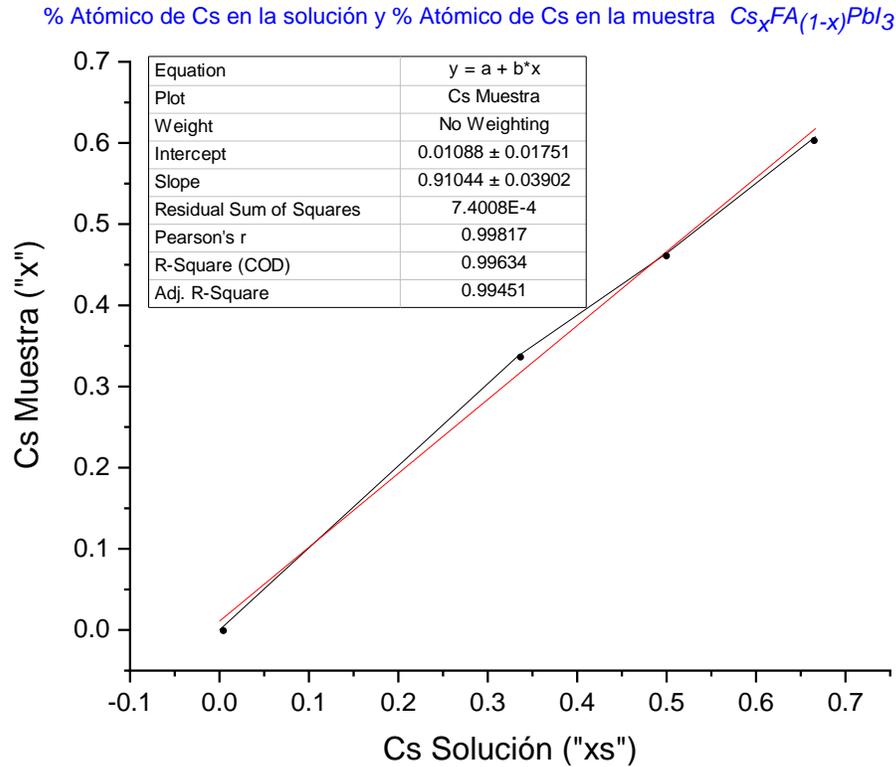


Figura 33. Porcentaje atómico de Cs en la solución vs Porcentaje atómico de Cs en la muestra para el $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$.

4.3.1 Cumplimiento de la Ley de Vegard y los anchos de banda prohibida

Empleando los valores de los anchos de banda prohibida promedio, tabla 5, para los compuestos depositados de $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$, medida por EDS y reportada también en la tabla 5, como una función de la composición “x”, de acuerdo con la ley de Vegard, se debe cumplir que:

$$E_g = 1.45 + 0.23x \quad (\text{eV}) \quad (4.2)$$

La Figura 34, muestra un ajuste polinomial de segundo orden para el ancho de banda prohibida promedio, la cual es graficada como una función de “x”, teniendo como ecuación de ajuste:

$$E_g = (1.45 \pm 0.07) + (0.20 \pm 0.04)x - (0.07 \pm 0.07)x^2 \quad (\text{eV}) \quad (4.3)$$

Entonces, la dependencia de E_g con “x”, se desvía sólo ligeramente de la ley de Vegard. Se obtiene un pequeño factor de curvatura “bowing factor” de 0.07 eV, por lo que podemos decir que la películas obtenidas de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ se comportan aproximadamente de acuerdo con la ley de Vegard.

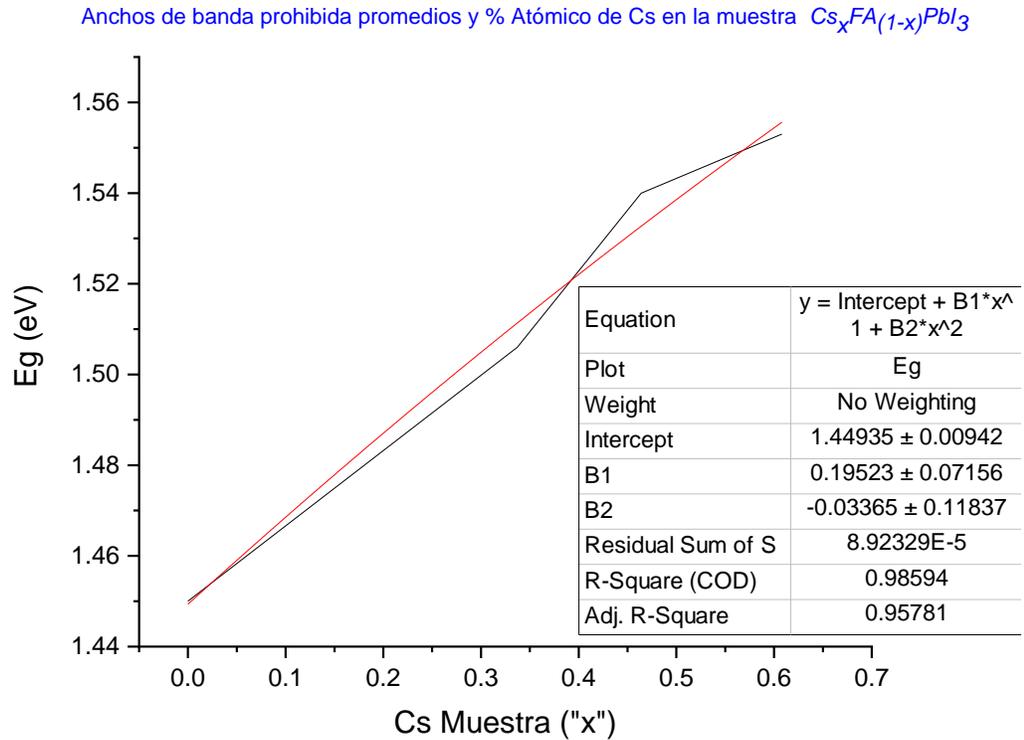


Figura 34. Anchos de banda prohibida promedios y porcentaje atómico de Cs en las muestras de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$.

4.3.2 Aproximación para el parámetro de red de las películas de perovskitas

Así como fue presentado para el ancho de banda prohibida, se puede obtener una expresión la cual describe el comportamiento del parámetro de red en las muestras, considerando los datos obtenidos en la tabla 5, mediante la Ley de Vegard mediante:

$$a = 6.36 - 0.19x \quad (\text{Å}) \quad (4.4)$$

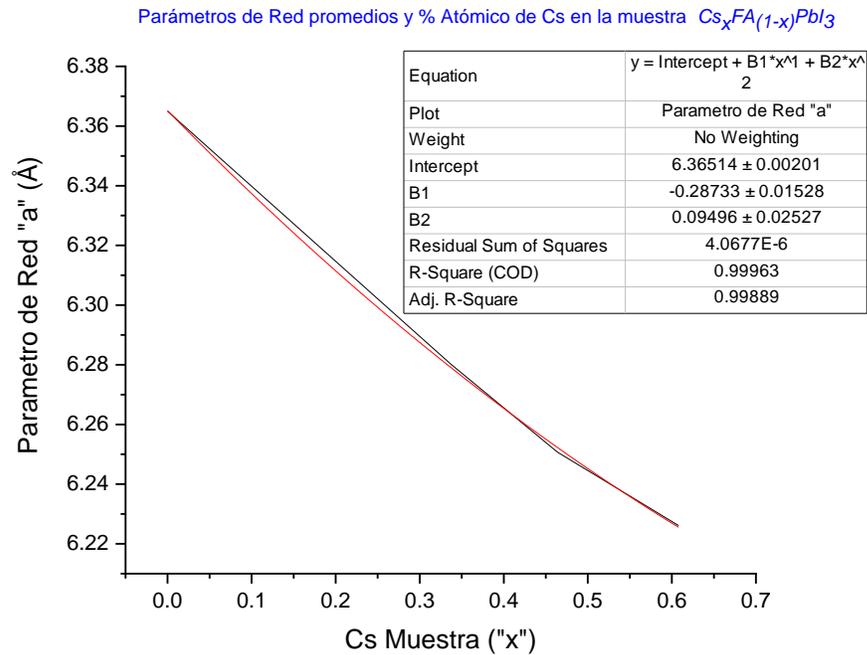


Figura 35. Gráfica de los promedios para los parámetros de red y el porcentaje atómico de Cs en las muestras.

Finalmente, al graficar los datos obtenidos para el caso del porcentaje atómico de Cs en las muestras y los cálculos realizados para los parámetros de red en la Figura 35 y empleando el software de Origin, se puede obtener un ajuste polinomial de segundo orden para el parámetro de red promedio, la cual es graficada como una función de “x”, teniendo como ecuación de ajuste:

$$a = (6.36 \pm 0.002) - (0.28 \pm 0.015)x + (0.095 \pm 0.025)x^2 \text{ (Å)} \quad (4.5)$$

Finalmente, se puede destacar que de los experimentos realizados para la variable de control 0.5, son los que permanecen visualmente en color oscuro por más tiempo, antes de comenzar a degradarse, aproximadamente por más de un mes, se puede apreciar también en los espectros de difracción, donde la comparación de las muestras frescas y la medición a las 48 horas, estas permanecen igual. De igual manera en los resultados para los análisis del porcentaje atómico de Cs en las muestras el de Vc 0.5 fue el que mostró un mayor porcentaje de Cs en las películas obtenidas.

CONCLUSIONES

La hipótesis fundamental para este trabajo, fue que al incorporar cationes de menor tamaño como el Cs a los materiales perovskita de FAPbI_3 , se lograría una mayor estabilidad estructural, y como se demuestra a lo largo de los resultados, efectivamente el Cs ayuda a mantener las películas en fase oscura por más tiempo, apreciado de manera visual, de unas horas como lo es para el caso de los materiales de FAPbI_3 y CsPbI_3 , por separado, a lograr semanas y hasta meses cuando se tiene la concentración óptima de $x = 0.33$ de Cs. De acuerdo a lo desarrollado por Shockley y Queisser (1961) en cuanto al ancho de banda prohibida más adecuado para un material absorbedor en una celda solar con un rango de 1.4 a 1.5 eV, y con base en lo que se ha mostrado a lo largo de este trabajo, en relación al material de perovskita obtenido con concentración $x = 0.33$ permite un ancho de banda prohibida de 1.5 eV, por lo que esperamos sea un material apropiado para hacer celdas solares eficientes. Los tamaños de los cúmulos policristalinos observados en las imágenes SEM, para los materiales de perovskita, son relativamente grandes, en el caso de $V_c 0.5$, siendo mayores a $50 \mu\text{m}$, lo cual también es adecuado para su aplicación en celdas solares. El material obtenido $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ se comporta de acuerdo a la Ley de Vegard, al variar x entre 0 y 0.66, como es referido en relación a los resultados obtenidos experimentalmente para cada variación de V_c y cómo estos se pueden ajustar al modelo correspondiente.

Con base en todo lo anterior, podemos esperar que el material obtenido con $x = 0.33$ nos permitirá realizar celdas solares eficientes y estables en el futuro próximo.

TRABAJO A FUTURO

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se considera que las capas obtenidas de perovskitas de $\text{Cs}_{0.33}\text{FA}_{0.67}\text{PbI}_3$ son adecuadas para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos, se verificará que para la concentración de Cs no depende de otras variables como rpm o el tiempo de rotación, de los cuales se espera obtener buenas características ópticas y eléctricas, se desarrollaran las capas selectivas de huecos y electrones para ser incorporadas en un dispositivo, para medir su eficiencia, teniendo en cuenta la excelente calidad del material tipo perovskita y su largo periodo de degradación para efectuar las caracterizaciones adecuadas y mejoras correspondientes.

REFERENCIAS

- Chakmouradian, A. R. y Woodward, P. M. (2014). Celebrating 175 years of perovskite research: a tribute to Roger H. Mitchell. *Physics and Chemistry of Minerals*, 41(6), 387–391. <https://doi.org/10.1007/s00269-014-0678-9>
- Chen, Z., Zhang, H., Yao, F., Tao, C., Fang, G. y Li, G. (2020). Room Temperature Formation of Semiconductor Grade α -FAPbI₃ Films for Efficient Perovskite Solar Cells. *Cell Reports Physical Science*, 1(9), 100205. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100205>
- Crouch, S. R., Holler, F. J., & Skoog, D. A. (2018). *Principios de Analisis Instrumental*. CENGAGE Learning.
- Elumalai, N., Mahmud, M., Wang, D. y Uddin, A. (2016). Perovskite Solar Cells: Progress and Advancements. *Energies*, 9(11), 861. <https://doi.org/10.3390/en9110861>
- Eperon, G. E., Paternò, G. M., Sutton, R. J., Zampetti, A., Haghighirad, A. A., Cacialli, F., & Snaith, H. J. (2015). Inorganic cesium lead iodide perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(39), 19688–19695. <https://doi.org/10.1039/c5ta06398a>
- Eperon, G. E., Stranks, S. D., Menelaou, C., Johnston, M. B., Herz, L. M. y Snaith, H. J. (2014). Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy & Environmental Science*, 7(3), 982. <https://doi.org/10.1039/c3ee43822h>
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J. y Joy, D. C. (2018). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
- Gómez, N. (2013). *Síntesis, caracterización y análisis de propiedades fotocatalíticas de compuestos basados en CeO₂/TiO₂*. Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.
- Haris, M. P. U., Kazim, S. y Ahmad, S. (2021). Low-Temperature-Processed Perovskite Solar Cells Fabricated from Presynthesized CsFAPbI₃ Powder. *ACS Applied Energy Materials*, 4(3), 2600–2606. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c03160>
- Huang, Q., Liu, Y., Li, F., Liu, M. y Zhou, Y. (2021). Advances in cesium lead iodide perovskite solar cells: Processing science matters. *Materials Today*, 47, 156–169. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.014>
- IEA (2021), *World Energy Outlook 2021*, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021>
- Kim, H.-S., Im, S. H. y Park, N.-G. (2014). Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(11), 5615–5625. <https://doi.org/10.1021/jp409025w>
- Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. y Miyasaka, T. (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the*

American Chemical Society, 131(17), 6050–6051.
<https://doi.org/10.1021/ja809598r>

- Li, G., Ho, J. Y. L., Wong, M. y Kwok, H.-S. (2015). Low cost, high throughput, and centimeter-scale fabrication of efficient hybrid perovskite solar cells by closed space vapor transport. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 10(2), 153–157. <https://doi.org/10.1002/pssr.201510386>
- Lu, L., Shen, K.-C., Wang, J., Su, Z., Li, Y., Chen, L., Luo, Y., Song, F., Gao, X. y Tang, J.-X. (2020). Interaction of the Cation and Vacancy in Hybrid Perovskites Induced by Light Illumination. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(37), 42369–42377. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11696>
- Ma, F., Li, J., Li, W., Lin, N., Wang, L. y Qiao, J. (2017). Stable α/δ phase junction of formamidinium lead iodide perovskites for enhanced near-infrared emission. *Chemical Science*, 8(1), 800–805. <https://doi.org/10.1039/c6sc03542f>
- Min, H., Lee, D. Y., Kim, J., Kim, G., Lee, K. S., Kim, J., Paik, M. J., Kim, Y. K., Kim, K. S., Kim, M. G., Shin, T. J. y Il Seok, S. (2021). Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes. *Nature*, 598(7881), 444–450. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03964-8>
- Montes Valenzuela, I. (2020). Obtención y estudio de capas finas de perovskita de haluros metal-orgánicos para celdas solares [Tesis doctoral publicada]. CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL.
- NREL, “Research Cell Efficiency Records,” 2022. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev220630.pdf>
- Pang, S., Hu, H., Zhang, J., Lv, S., Yu, Y., Wei, F., Qin, T., Xu, H., Liu, Z. y Cui, G. (2014). NH₂CH=NH₂PbI₃: An Alternative Organolead Iodide Perovskite Sensitizer for Mesoscopic Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 26(3), 1485–1491. <https://doi.org/10.1021/cm404006p>
- Patterson, A.L. (1939). The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, 56(10), 978-982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
- Pérez-Gutiérrez, E., Percino, M. J., Montoya, D. M., Solis-Ibarra, D., Cerón, M. y Barbosa-García, O. (2018). Control of the Morphology and Crystallinity of a PbI₂ Layer for Large-Area Perovskite Films Prepared by Close Space Sublimation. *ACS Applied Energy Materials*, 1(8), 3843–3849. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00610>
- Prunenda, B. (2012). Síntesis y Caracterización del nuevo Semiconductor Bi₂YNbO₇. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Físico no publicado). Universidad de Santiago de Chile, Santiago de Chile, Chile.
- Shimadzu Corporation. (2015). Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors- Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra-. Application News, 1-2.
- Shockley, W., & Queisser, H. J. (1961). Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n

- Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3), 510-519.
<https://doi.org/10.1063/1.1736034>
- Subedi, B., Guan, L., Yu, Y., Ghimire, K., Uprety, P., Yan, Y. y Podraza, N. J. (2018). Formamidinium + cesium lead triiodide perovskites: Discrepancies between thin film optical absorption and solar cell efficiency. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 188, 228–233. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.09.002>
- Swartwout, R., Hoerantner, M. T. y Bulović, V. (2019). Scalable Deposition Methods for Large-area Production of Perovskite Thin Films. *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*, 2(2), 119–145.
<https://doi.org/10.1002/eem2.12043>
- Targhi, F. F., Jalili, Y. S., & Kanjouri, F. (2018). MAPbI₃ and FAPbI₃ perovskites as solar cells: Case study on structural, electrical and optical properties. *Results in Physics*, 10, 616–627. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.07.007>
- Tumuluri, A., Naidu, L. y Raju, J. (2014). Band gap determination using Tauc's plot for LiNbO₃ thin films. *International Journal of ChemTech Research*, 6(6), 3353-3356
- Vegard, L. (1921). Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*, 5(1), 17–26. <https://doi.org/10.1007/bf01349680>
- Ye, T., Pan, L., Yang, Y., Liang, Q., Lu, Y., Sui, M., Golberg, D. y Wang, X. (2020). Synthesis of Highly-Oriented Black CsPbI₃ Microstructures for High-Performance Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 32(7), 3235–3244.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00427>

On the Stability of $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ Layers Obtained by a Single Step Spin Coating Process

Olaf Ramirez-Iturbe
Electrical Engineering Department
Cinvestav-IPN
Mexico City, Mexico
olaf.ramirez.iturbe@cinvestav.mx

Rosa Nava-Sanchez
Electrical Engineering Department
Cinvestav-IPN
Mexico City, Mexico
nava@cinvestav.mx

Arturo Morales-Acevedo
Electrical Engineering Department
Cinvestav-IPN
Mexico City, Mexico
amorales@cinvestav.mx

Abstract— It was possible to improve the chemical stability of FAPbI₃ perovskite thin films (without altering other important characteristics such as the band gap or morphology) by introducing small amounts of Cesium atoms, when the films are deposited by a single step spin coating deposition process. It is shown that an optimum $x = 0.33$, for the prepared $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ thin films, provides a long degradation time (more than one month) as compared to pure FAPbI₃ in the alpha phase, which lasts for only one hour, under ambient conditions, before transforming to the degraded (non-desirable) delta phase. The bandgap variation for $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ as a function of x was also evaluated, and it was confirmed that this compound behaves approximately according to Vegard's law.

Keywords— $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$, bandgap, perovskites, spin-coating.

I. INTRODUCTION

Rapid improvements in power conversion efficiency (PCE) from 3.8% to 25.8% in just over a decade have propelled solution-processed lead halide hybrid perovskites as a promising material for light conversion in photovoltaic devices [1,2].

The term "perovskite" is attributed to the crystal structure of the mineral calcium titanate ($CaTiO_3$), discovered by the mineralogist Gustav Rose in 1839, and the name is in honor of the Russian mineralogist Count Lev A. Perovskiy [3]. The term perovskite is used to refer to various compounds that conform to the general formula ABX_3 , where A and B are cations and X is an anion.

Perovskites based on metal-organic hybrid halides are the subject of analysis, due to their application in solar cells [4]. This class of perovskites generally contains:

A: a monovalent organic cation, which can be methylammonium ($MA^+ = CH_3NH_3^+$), formamidinium ($FA^+ = NH_2CHNH_2^+$). Recent investigations employ a monovalent inorganic cation such as cesium (Cs^+).

B: a divalent metal cation, such as Pb^{2+} , Sn^{2+} , or Ge^{2+} .

X: a monovalent anion of the halide family: Cl^- , Br^- , or I^- .

Perovskite materials such as Methylammonium Lead Triiodide (MAPbI₃), which has a bandgap of approximately 1.57 eV [5], have allowed high-efficiency solar cell manufacturing in recent years, but they have the problem of

very high thermal and chemical instability. Then, further work has to be done for obtaining more stable materials. One of these materials is Lead Formamidinium Triiodide (FAPbI₃) [6], which has the advantage of being a little more stable, with a better bandgap ~ 1.43 eV in the cubic (alpha) phase and with good morphological characteristics.

Unfortunately, due to the size of the formamidinium FA molecule ($NH_2CH=NH_2^+$), the material is not sufficiently stable and tends to degrade by presenting a non-perovskite hexagonal (delta) phase [7], in approximately one hour, when exposed to the environment. This undesirable phase has a bandgap of approximately 2.43 eV, which is not appropriate to be a good solar spectrum absorber [8].

One possible element to be used as a cation in perovskites is cesium (Cs), which is an atom of a smaller dimension than the FA molecule, and so it is expected that their mixture will help stabilize the material. In several experiments, $CsPbI_3$ layers have been reported with a bandgap of approximately 1.73 eV [9]. Then, the $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ perovskite layer (alpha phase) is expected to have a bandgap in the range from 1.43 eV to 1.73 eV, as x changes from 0 to 1.

In the present work, it was decided to combine formamidinium (FA) with cesium atoms in the perovskite compound, obtaining $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$, through a single-step spin coating process [10], looking for the perovskite material chemical stability improvement. It will be shown that there is an optimum value for x in the compound which assures high chemical stability during long periods (more than one month) under ambient conditions.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

A set of experiments was designed using the ratio between the CsI molar concentration to the FAI molar concentration as the control variable $V_c = CsI/FAI$, and this will be related to the degradation time and bandgap of the samples. Table I shows the control variable values (4 levels) in conjunction with the precursor molarities to be used for each experiment.

Using *Design Expert* (commercial software) for the experimental design (single factor with 4 levels), we established that the required number of repetitions needed for each V_c level should be 3 so that it is possible to statistically discriminate the response variables, which in this case were the bandgap and degradation time. Hence, a total of 12 experiments were realized.

TABLE I. MOLARITIES USED FOR EACH LEVEL OF THE CONTROL VARIABLE Vc

Control variable Vc = Cs/FAI	Molarity		
	FAI	CsI	PbI ₂
0	0.8	0	0.8
0.5	0.53	0.27	0.8
1	0.4	0.4	0.8
2	0.27	0.53	0.8

Film Deposition

A corning glass (SiO₂) substrate was cleaned by ultrasonic bath with neutral detergent, deionized (DI) water, and isopropyl alcohol for 15 min. Subsequently, the substrate was transferred to a glove box with N₂ atmosphere with a relative humidity < 20 %.

The precursor solution was prepared (at 65 °C) by dissolving the appropriate amounts of CsI, FAI and PbI₂ in 1 ml of dimethylformamide (DMF)+anhydrous dimethyl sulfoxide (DMSO) solvent in a ratio of 40 %:60 %, respectively.

The perovskite film was deposited on the corning glass substrate by a one-step spin coating process at 2000 rpm for 20 seconds using the above precursor solution, inside a glove box filled with N₂. The substrate was then stored inside the box for 30 min before a heat treatment at 350 °C for 5 sec.

The obtained films were then characterized morphologically, using a JEOL microscope model JSM-6360LV, and optically by diffuse reflectance measurements using a Jasco UV-Vis spectrophotometer model V-670.

III. RESULTS

A. Morphology

Fig. 1 shows the SEM images for the different samples for each Vc level. It can be inferred from the micrographs that the incorporation of Cs reduces cluster (grain) size and pinhole concentration, while inducing a more uniform morphology. Observe that the increase in the ratio of Cs to FA causes the increase of the cluster density in the film.

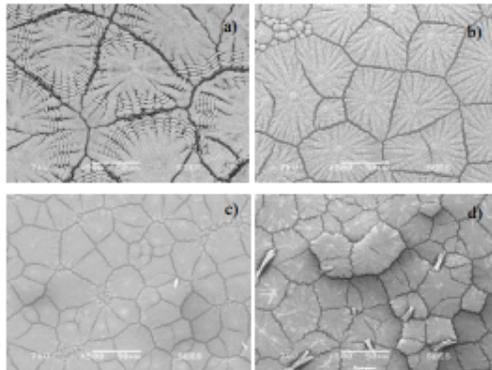


Fig. 1 SEM images of top view of perovskite films a) Vc = 0, b) Vc = 0.5, c) Vc = 1 and d) Vc = 2.

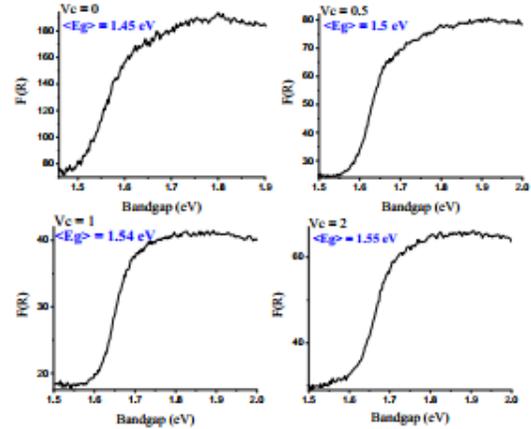


Fig. 2 a) Vc = 0, b) Vc = 0.5, c) Vc = 1 and d) Vc = 2.

B. UV-Visible Optical Spectroscopy

The generated reflectance versus wavelength data were used to estimate the material bandgap by converting the diffuse reflectance data to the Kubelka-Munk function $F(R) = (1 - R)^2/2R$, where R is the reflectance. Then, using Tauc-like plots, the bandgap was determined by fitting the linear region assuming a direct bandgap. In fig. 2, these plots are shown for only one sample at each Vc level. The average bandgap <Eg> is also shown. As expected, the bandgap is increased when the Cs concentration is increased. This fact will be quantified below.

C. Film degradation

The degradation time for the films obtained was evaluated. The degradation time was determined by observing how long the dark alpha phase was present in the samples when they are stored (in Petri boxes) under ambient conditions. We considered that the Cs_xFA_(1-x)PbI₃ films were degraded when their dark color (characteristic of the alpha phase) changed to yellow, which is characteristic of the delta phase. This color can also be attributed in part to the presence of PbI₂ in the sample.

Table II shows the final evaluation regarding the approximate degradation time for the different films obtained. We can notice that for the control variable Vc = 0.5 the samples remain more stable (more than one month) in the dark alpha phase, compared to the other Vc values. For Vc = 0, i.e. without Cs, the stability is very short, as has been observed previously for FAPbI₃.

D. Vegard's law conformance

Using the measured average bandgaps shown in table III, the Cs_xFA_(1-x)PbI₃ bandgap energy Eg as a function of x, according to Vegard's law, should be:

$$E_g = 1.45 + 0.23x \quad (1)$$

TABLE II. RESULTS ON DEGRADATION

Vc	Precursors Molarity (M)	Approximate degradation time	Eg (eV)
0	0.8/0/0.8	1 hour	1.47
0	0.8/0/0.8	1 hour	1.45
0	0.8/0/0.8	1 hour	1.44
0.5	0.53/0.27/0.8	For more than a month	1.49
0.5	0.53/0.27/0.8	For more than a month	1.51
0.5	0.53/0.27/0.8	For more than a month	1.51
1	0.4/0.4/0.8	1 week	1.54
1	0.4/0.4/0.8	1 week	1.54
1	0.4/0.4/0.8	1 week	1.54
2	0.27/0.53/0.8	1 week	1.56
2	0.27/0.53/0.8	1 week	1.54
2	0.27/0.53/0.8	1 week	1.56

TABLE III. BANDGAP AS A FUNCTION OF Vc

Vc	Bandgap [eV]
0	1.45 ± 0.02
0.5	1.5 ± 0.02
1	1.54 ± 0.02
2	1.55 ± 0.02

Fig. 3 shows a second order polynomial fit to the plotted average bandgap as a function of x. The fitting equation is:

$$E_g = (1.45 \pm 0.007) + (0.20 \pm 0.04)x - (0.07 \pm 0.07)x^2 \quad (2)$$

Then, the Eg dependence on x deviates only slightly from Vegard's law. A small bowing factor of 0.07 eV is obtained, so that we can say that the prepared Cs_xFA_(1-x)PbI₃ films behave approximately according to Vegard's law.

IV. CONCLUSIONS

A systematic study of Cs_xFA_(1-x)PbI₃ thin films obtained by a single step spin-on process was made when the composition x is changed to observe the stability time and bandgap, which are important properties of this material when used in solar cells. In particular, for the optimum x = 0.33 the layers achieved the largest degradation times (more than one month) at ambient conditions. This can be compared to the duration of only 1 hour for the FAPbI₃ and CsPbI₃ layers when they are prepared separately. In addition, for x = 0.33 a bandgap of about 1.5 eV was determined which makes it suitable for solar cell applications. The sizes of the polycrystalline perovskite clusters are relatively large (50 μm), which are also suitable for solar cell applications. Finally, it was confirmed that the obtained Cs_xFA_(1-x)PbI₃ films behave according to Vegard's Law, for x in the range between 0 and 0.66.

ACKNOWLEDGMENT

The authors gratefully acknowledge Dr. Gaspar Casados-Cruz for the SEM characterization.

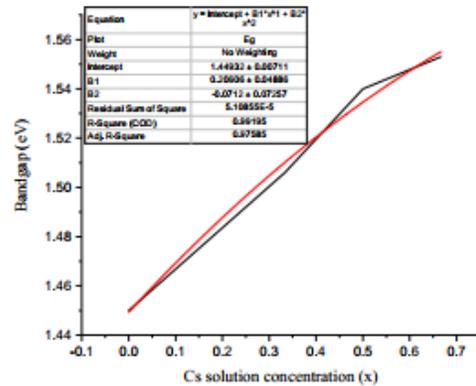


Fig. 3 Values for bandgap about the percentage of atomic cesium.

REFERENCES

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051 (2009).
- [2] H. Min et al., "Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes", *Nature*, vol. 598, no. 7881, pp. 444–450 (2021).
- [3] A. R. Chakhmouradian and P. M. Woodward, "Celebrating 175 years of perovskite research: a tribute to Roger H. Mitchell", *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 41, no. 6, pp. 387–391 (2014).
- [4] N. Elumalai, M. Mahmud, D. Wang, and A. Uddin, "Perovskite Solar Cells: Progress and Advancements", *Energies*, vol. 9, no. 11, pp. 861–881 (2016).
- [5] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, and H. J. Snaith, "Formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells", *Energy & Environmental Science*, vol. 7, no. 3, pp. 982–988, 2014.
- [6] S. Pang et al., "NH₂CH=NH₂PbI₃: An alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells", *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 3, pp. 1485–1491 (2014).
- [7] M. P. U. Haris, S. Kazim, and S. Ahmad, "Low-Temperature-Processed Perovskite Solar Cells Fabricated from Presynthesized CsFAPb₃ Powder", *ACS Applied Energy Materials*, vol. 4, no. 3, pp. 2600–2606, (2021).
- [8] F. Ma, J. Li, W. Li, N. Lin, L. Wang, and J. Qiao, "Stable α/β phase junction of formamidinium lead iodide perovskites for enhanced near-infrared emission", *Chemical Science*, vol. 8, no. 1, pp. 800–805 (2017).
- [9] T. Ye et al., "Synthesis of Highly-Oriented Black CsPbI₃ Microstructures for High-Performance Solar Cells", *Chemistry of Materials*, vol. 32, no. 7, pp. 3235–3244 (2020).
- [10] P. U. Haris, S. Kazim, and S. Ahmad, "Low-Temperature-Processed Perovskite Solar Cells Fabricated from Presynthesized CsFAPb₃ Powder", *ACS Applied Energy Materials*, vol. 4, no. 3, pp. 2600–2606 (2021).
- [11] L. Vegard, "Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome", *Zeitschrift für Physik*, vol. 5, no. 1, pp. 17–26 (1921).