

# **Universidad de Sonora**

División de Ingeniería

Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales

**Síntesis de perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  para el estudio de su degradación  
acelerada**

**Como requisito para obtener el título de  
Maestro en Ciencia de Materiales**

**Presenta**

**Ing. Martín Eduardo Domínguez Rodríguez**

**Directora de Tesis**

**Dra. Mérida Sotelo Lerma**

**Codirector de Tesis**

**Dr. Manuel Ángel Quevedo López**

**Hermosillo, Sonora a 15 de agosto de 2019**

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## VOTOS APROBATORIOS

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de maestría de Martín Eduardo Domínguez Rodríguez, han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Materiales otorgado por la universidad de Sonora.



---

Presidente  
Dra. Mérida Sotelo Lerma



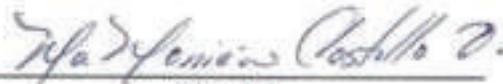
---

Secretario  
Dr. Manuel Ángel Quevedo López



---

Sinodal  
Dra. Rosa Elena Navarro Gautrín



---

Sinodal  
Dra. María Monica Castillo Ortega



---

Sinodal-Externo  
Dra. María Concepción Arenas Arrocena

## AGRADECIMIENTOS

Primeramente, a Dios por permitirme vivir esta etapa y hacer nuevas amistades.

A mi esposa Julieta por su paciencia y motivación para culminar esta etapa en la ciencia.

A mis padres por su apoyo, paciencia, enseñanzas y valores que me inculcaron para lograr una meta más.

A mis hermanos, por su compañía, amistad y su apoyo.

A la Dra. Mérida mi directora de tesis por confiar en mi para lograr este proyecto, por su paciencia, sus asesorías y su apoyo y disponibilidad para resolver dudas.

Al Dr. Manuel Quevedo por recibirme en su laboratorio durante mi estancia de investigación.

Al Dr. José Luis Rubio Pino y al Ing. Oscar Dávila por brindarme su apoyo.

A mis compañeros de NICDET, Francisco Berrellez, Rodolfo Rodríguez, María Dolores Sarai Rochín, Karime Ramos, Diego y Jeronimo por sus consejos.

A mis compañeros del laboratorio 6 Israel, Guillermo, Rubén, Miguel, Marcos, Lorenzo, Dago, por sus observaciones, consejos y apoyo.

A mis compañeros del DIPM Manuel, Diana, Karla, Damián, Astrid, Luis y Lauren, por brindarme su amistad.

A la Universidad de Sonora por ser mi segunda casa.

Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales por haberme admitido y darme la oportunidad de cursar su estricto programa de posgrado (maestría).

Al NSERL de la Universidad de Texas en Dallas por el préstamo y su apoyo técnico para realizar las caracterizaciones desarrolladas del material, por M.C. Rodolfo Rodríguez Dávila de Rayos-X y AFM

A Rubio Pharma y NICDET por facilitarme el equipo y apoyo para caracterización SEM por MC. Francisco Berrelléz.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca que me fue otorgada, por el financiamiento otorgado para el desarrollo de esta investigación, mediante el Proyecto Problemas Nacionales 2015-01-1739.

# ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	iii
LISTA DE TABLAS .....	ix
RESUMEN .....	x
CAPÍTULO I .....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
HIPÓTESIS .....	4
OBJETIVOS.....	4
1.1.    Objetivo general .....	4
1.2.    Objetivos Específicos .....	4
CAPÍTULO 2 .....	5
ANTECEDENTES .....	5
2.1.    Perovskita .....	5
2.2.    Perovskita de halogenuro ABX <sub>3</sub> (X = Cl, Br y I) .....	5
2.3.    Métodos de depósito.....	7
2.3.1 Drop casting (lanzamiento de gota).....	7
2.3.2 Drop casting a dos pasos .....	7
2.3.3 Spin coating.....	8
2.4.    Técnicas de Caracterización .....	9
2.5.    Mecanismo de degradación .....	18
CAPÍTULO 3 .....	19
EXPERIMENTAL .....	19
3    MATERIALES Y MÉTODOS.....	19
3.1    Lavado de sustrato de vidrio.....	19
3.2    Lavado de sustrato de Oxido de titanio dopado con fluor (FTO).....	19
3.3    Síntesis de películas de perovskita (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> ).....	20
3.3.1 Depósito por <i>drop casting</i> en un paso .....	20
3.3.2 Diseño de porta-sustratos.....	22
3.3.3 Depósito por <i>drop casting</i> en dos pasos .....	23
3.4    Estudio de Degradación Acelerada.....	24
CAPÍTULO 4 .....	26
RESULTADOS .....	26
4.1.    Síntesis de la perovskita por drop casting a un paso .....	26

4.2. Síntesis de perovskita por drop casting a dos pasos .....	32
4.3 Análisis de la degradación acelerada de la Perovskita MAPbI <sub>3</sub> y MAPbBr <sub>3</sub> por Spin Coating. ....	37
CAPÍTULO 5 .....	42
CONCLUSIONES.....	42
PERSPECTIVAS FUTURAS .....	43
REFERENCIAS .....	44
BIBLIOGRAFÍA .....	44
ANEXOS .....	49

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Costo - Eficiencia de las tres generaciones de celdas solares. [1] .....	2
Figura 2. Esquema de la estructura cristalina de la pervoskita con respecto a A, B y X. [16] .....	6
Figura 3. Método Drop Casting en un paso; donde se aplica una disolución de PbI <sub>2</sub> y se obtiene una película del mismo material, PbI <sub>2</sub> .....	7
Figura 4. Drop Casting en dos pasos, donde el primer paso consiste en aplicar una gota de PbI <sub>2</sub> , una vez evaporado el solvente se añade una gota de MAI, dando lugar al segundo paso, permitiendo una reacción química para producir Perovskita. ....	8
Figura 5. Diferentes etapas del Spin Coating: a) Depositado de la solución, b) aceleración de la placa, c) sol-gel esparciéndose y d) evaporación de solventes del sol-gel. Donde $\omega$ representa la velocidad angular y $d\omega/dt$ la aceleración angular [26].....	9
Figura 6. Esquema de un sistema de espectroscopia UV-Visible [30].....	10
Figura 7. Espectro electromagnético, con longitudes de onda pequeñas (rayos gamma) hasta longitudes de onda altas (ondas de radio) [31]. ....	10
Figura 8. Posibles fenómenos que ocurren cuando se irradia un material determinado con un haz de luz de cierta longitud de onda [9].....	10
Figura 9. Imagen microscopio óptico invertido [32].....	13
Figura 10. Esquema del sistema óptico de un espectrofotómetro IR-TF. ....	14
Figura 11. a) Interacciones destructivas y b) constructivas[37]. ....	16
Figura 12. Conjunto de procesos que dan señal en microscopia electrónica de barrido como consecuencia de la interacción del haz de electrones y la materia [30]. ....	17
Figura 13. Esquema drop casting en un paso. ....	20
Figura 14. Porta-sustrato de aluminio. ....	22
Figura 15. Diagrama de depósito en FTO donde a) representa el depósito de 300 uL de alícuota de PbI <sub>2</sub> y b) depósito de alícuota de MAI. ....	23

Figura 16. Diagrama de funcionamiento del equipo QUV Acelerated Weathering Tester – Qlab. ....	24
Figura 17. Gráfico del cambio de temperatura y %HR donde la línea negra representa %HR y la línea de color rojo es la temperatura de la cámara.....	25
Figura 18. Imágenes por microscopio óptico a 20X de comparando diferentes concentraciones donde a) 300/250, b)300/300, c)300/350 y d)300/400. ....	26
Figura 19. Espectroscopia FT-IR de perovskita (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> ) con diferentes concentraciones en tiempo cero.....	27
Figura 20. Difractograma comparando las diferentes concentraciones de MAI. ....	28
Figura 21. Vista de microscopio óptico de la película A) 0 días, B) 7 días y C) 14 días, donde se muestran orificios en la película a lo que se le atribuye a la humedad relativa de la reacción (50% HR). ....	29
Figura 22. Vista de microscopio óptico de la película A) 0 días, B) 7 días. ....	29
Figura 23. Espectroscopía IR-FT de perovskita (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> ) a través del tiempo de intervalos de 7 días con una humedad de relativa de reacción de 50%. ....	30
Figura 24. Espectroscopía IR-TF de perovskita (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> ) con diferentes concentraciones en 7 días. ....	31
Figura 25. Espectroscopía FT-IR de perovskita (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> ) con diferentes concentraciones en 14 días. ....	31
Figura 26. Fotografía de microscopía óptica a 10x de películas de PbI <sub>2</sub> sobre FTO variando la concentración donde a) 0.0014 M, b) 0.0025 M, c) 0.0033 y d) 0.004 M.....	32
Figura 27. Espectro de UV- Vis de películas de PbI <sub>2</sub> a diferentes concentraciones, donde A) 0.0014 M, B) 0.0025 M, C) 0.0033 M y D) 0.0040 M. ....	33
Figura 28. Espectroscopia UV-vis donde A) representa la perovskita a tiempo cero a diferentes proporciones de los precursores y B) representa la perovskita regenerada, donde el color negro para 1.33:1 M, el rojo para 1:1 M y el azul para 1:1.33 M .....	33
Figura 29. Fotografía de microscopía óptica a 10x y espectro UV-Visible de películas de Perovskita (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> ) sobre FTO aplicando MAI mediante drop casting a una	

concentración de 0.0033 M sobre una película de PbI <sub>2</sub> a diferentes concentraciones a) 0.0014 M, b) 0.0025 M, c) 0.0033 M y d) 0.004 M. ....	34
Figura 30. Fotografías de la perovskita después de someterla a degradación acelerada A) y después de 5 minutos de la degradación C) y su vista a través de microscopía óptica. ....	35
Figura 31. Espectro de UV- Vis de películas de Perovskita a diferentes tiempos de la degradación acelerada, donde A) 00 min / 28 % HR, B) 60 min / 6 % HR, C) 90 min / 88 % HR y D) 120 min / 100 % HR véase figura 2b.....	36
Figura 32. Difractograma DRX de perovskita degrada, Perovskita y perovskita regenerada. ....	36
Figura 33. Imagen MEB a 20 kX de A) PbI <sub>2</sub> , B) Perovskita y C) Perovskita regenerada. .	37
Figura 34. Espectro de UV-Visible de absorbancia y transmitancia de película de perovskita CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> , antes y después de su degradación. ....	38
Figura 35. Espectro de UV-Vis de película de perovskita CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbBr <sub>3</sub> , antes y después de su degradación. ....	39
Figura 36. Difractograma DRX de Perovskita MAPbI y perovskita regenerada. ....	40
Figura 37. Difractograma DRX de Perovskita MAPbBr <sub>3</sub> y perovskita regenerada. ....	40

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Principales Grupos funcionales de la perovskita por IR-TF. ....	15
Tabla 2. Condiciones de reacción para la síntesis de perovskita a un paso.....	21
Tabla 3. Relación de precursores para síntesis de Perovskita. ....	21
Tabla 4. Valores de temperatura, humedad y radiación UV respecto al tiempo de la espectroscopia UV-Vis. ....	25
Tabla 5. Grupos funcionales y porcentaje de transmitancia con diferentes concentraciones donde a mayor concentración de MAI aumentan los picos de los grupos. ....	28
Tabla 6. Grupos funcionales a y porcentaje de transmitancia a través del tiempo donde se muestra que el porcentaje de transmitancia disminuye a los 7 días y aumenta a los 14, por otra parte, la banda OH no tiene diferencia aparente de los 7 días a los 14 días. ...	30

## RESUMEN

En este trabajo se obtuvieron películas de perovskita de triioduro de plomo metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) por la técnica de *drop casting* en dos pasos. Para la fabricación se partió de una formulación ya conocida por el grupo de investigación, sin embargo, se mejoraron algunos parámetros. Como resultado se lograron películas compactas de policristalinas con fase tetragonal, de color gris oscuro de  $\sim 1.3 \mu\text{m}$  a  $\sim 4.4 \mu\text{m}$  de espesor por lo que se le tomaron como películas gruesas de perovskita. La brecha de energía prohibida que presentan las películas es de 1.54 eV, por lo que, una de sus posibles aplicaciones puede ser como capa absorbadora en una celda solar. De acuerdo a la literatura la perovskita se degrada en presencia de agua, y luz UV. Esta es la razón de la tesis y se centró en el estudio de estabilidad a condiciones extremas. Se utilizó un QUV Accelerated Weather tester donde es posible lograr condiciones de 100% de humedad relativa. Una vez terminado este proceso, se tiene una película color amarillo característica de uno de los precursores,  $\text{PbI}_2$  (yoduro de plomo) que en un lapso de tan sólo 5 minutos se transforma a color negro, característico de la perovskita. Esta transformación se comprobó analizando las muestras por espectroscopia UV/Vis, Microscopia óptica, Difracción de rayos X y Microscopia electrónica de Barrido. Se encontró que la relación de los precursores tiene un efecto en el comportamiento de regeneración, siendo la óptima la relación 1:1. Se demostró que la perovskita con yodo al regenerarse conserva su cristalinidad y de igual manera sucede con la perovskita que contiene bromo. Ésta última se sintetizó para comparar su estabilidad en las mismas condiciones que la de yodo. Un efecto notable después del proceso de regeneración, tanto para las películas de yodo como para las de bromo, aumenta la porosidad.

Los resultados obtenidos en esta tesis demostraron que es posible que la perovskita se vuelva a generar a pesar de someterse a condiciones ambientales extremas.

## ABSTRACT

In this work methylammonium lead triiodide ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) perovskite films were obtained by the two-step drop casting technique. The fabrication started from a formulation already known by the research group, however, some parameters were improved. As a result, compact polycrystalline films with a tetragonal phase were obtained, with a dark gray color and a thickness ranging from  $\sim 1.3 \mu\text{m}$  to  $\sim 4.4 \mu\text{m}$  and thus they are classified as thick perovskite films. The forbidden band gap that this film is 1.54 eV, thus one of its possible applications could be as an absorbing layer in a solar cell. According to literature perovskite degrades in the presence of water and UV light. This is the motive of this thesis and it is centered in the study of stability in extreme conditions. A QUV Accelerated Weather tester was used which allows, reaching 100% relative humidity conditions. Once this process has ended, a yellow film remains which is characteristic of one of the precursors,  $\text{PbI}_2$  (lead iodide) which turns dark gray in a time lapse of only 5 minutes, characteristic of perovskite. This transformation was proven by analyzing the samples by UV/Vis, optical microscopy, X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy. It was found that the ratio of the precursors has an effect on the regeneration behavior, with the optimal ratio being 1:1. It was demonstrated that when the iodine perovskite, that contains iodine, regenerates it keeps its crystallinity and the same happens with the perovskite that has bromine. The latter was synthesized in order to compare its stability with the iodine perovskite in the same conditions. A notable effect after the regeneration process, for both kinds of films, is the increase in porosity.

The obtained results in this thesis demonstrate that perovskite can regenerate despite being subjected to extreme environment conditions.

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

Debido al consumo mundial de energía y la contaminación ambiental, las fuentes tradicionales de energía fósil no pueden desarrollarse a la par con el desarrollo de la humanidad. La utilización de fuentes de energía limpias y renovables se ha convertido en un requisito para el desarrollo de la sociedad humana [1–3].

La gran demanda de la energía producida por los combustibles fósiles y la contaminación que esta genera se ha optado por desarrollar energías emergentes, entre ellas la energía solar. La energía solar es la energía contenida en la radiación solar que es transformada mediante los correspondientes dispositivos, en la forma térmica o eléctrica. La energía solar es transformada a energía eléctrica mediante celdas fotovoltaicas [2].

Entre una variedad de nuevas tecnologías energéticas, la energía solar es, sin duda, una de las tecnologías más prometedoras. Una celda solar es un dispositivo que convierte la energía de la luz directamente en energía eléctrica a través de efectos fotovoltaicos o reacciones fotoquímicas [1,2].

Existe una gran variedad de materiales que se emplean en la fabricación de celdas fotovoltaicas, y estas se dividen en tres generaciones, donde la primera generación de celdas fotovoltaicas consistía en una gran superficie de cristal con una unión p-n, también conocidas como celdas solares basadas en obleas de silicio. Después surgió la segunda generación tras la llegada de la tecnología de películas delgadas, apuntaron a una considerable reducción de costos, entre los materiales semiconductores utilizados, se puede mencionar, silicio amorfo, silicio monocristalino, silicio policristalino, telururo de cadmio, sulfuros y seleniuros de indio. Estas últimas son las más conocidas y actualmente dominan el mercado mundial con una eficiencia del 25% (figura 1), desafortunadamente, este tipo de celdas solares tienen un alto costo de producción, debido a que requieren de altas temperaturas (1500 – 2000 °C)[4,5]. La producción del silicio es muy costosa, por lo que los científicos se han dado a la tarea de desarrollar nuevos materiales para las celdas emergentes de bajo costo. Entre ellos se encuentra las celdas solares basadas en perovskita que ha bajado los precios a un 33% (figura

1) y con una eficiencia competitiva a las celdas solares de silicio, en tan solo 10 años de investigación, dando inicio a la tercera generación de celdas fotovoltaicas [6–8].

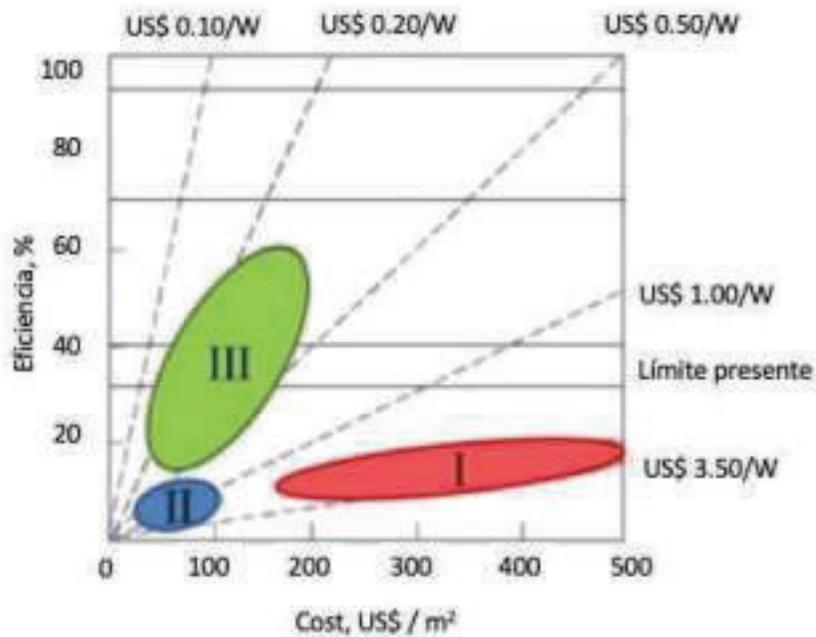


Figura 1. Costo - Eficiencia de las tres generaciones de celdas solares. [1]

Las celdas solares de perovskita han despertado gran interés en la ciencia de los materiales, debido a sus excelentes propiedades fotovoltaicas y bajo costo. Desafortunadamente, la inestabilidad de la perovskita híbrida (orgánica-inorgánica) en ambientes húmedos es un problema difícil, lo que dificulta su aplicación práctica en celdas solares. Es de gran importancia estudiar la degradación de este material para encontrar las soluciones más apropiadas[6–8].

El primer estudio sobre perovskitas se realizó por Mitzi et al. (1995) a principios de 1990. En el 2009 Miyazaka et al. (2009) reportaron las primeras celdas solares sensibilizadas por perovskita donde emplearon  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ ) con una eficiencia del 3.8% y posteriormente se logró obtener una eficiencia de 6.7%. Sin embargo, estos dispositivos antes mencionados presentaban un tiempo de vida no mayor a 1 h, debido a que la perovskita se disolvía deteriorando el dispositivo. Este problema fue resuelto por Park et al. (2012) sustituyendo el electrolito por capas sólidas logrando una eficiencia de 9.7%. Esto marcó la pauta para el rápido incremento en la eficiencia de las celdas solares basadas en perovskitas, excediendo una eficiencia del 15% hasta llegar a 23% [8]. Sin embargo, a pesar del

extraordinario avance en desempeño, el tiempo de vida de las celdas solares está limitada por la estabilidad en la red estructural de la perovskita. Se ha encontrado que en presencia de humedad, la estructura de la perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  puede romperse fácilmente, seguido por la descomposición de material [3,8,9].

En este trabajo se estudió el comportamiento de la perovskita al exponerse a condiciones controladas de humedad, radiación y temperatura para generar una degradación acelerada, y así determinar las concentraciones adecuadas para su síntesis y que mejoren su resistencia a la degradación. Siendo monitoreadas a través de UV-Visible, IR-TF, DRX, SEM y Microscopia Óptica[10].

# HIPÓTESIS

La degradación de la perovskita a condiciones extremas controladas nos permite estudiar la estabilidad del material. La importancia de este proyecto es proporcionar las concentraciones adecuadas para mejorar su resistencia a la degradación.

## OBJETIVOS

### 1.1. Objetivo general

Analizar la degradación acelerada de la perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , con el fin de encontrar la formulación de síntesis con mayor resistencia a la degradación.

### 1.2. Objetivos Específicos

1. Sintetizar Perovskita por *drop casting* a uno y *drop casting* a dos pasos.
2. Variar la concentración de yoduro de plomo ( $\text{PbI}_2$ ) y yoduro de metilamonio (MAI), a partir de una formulación conocida.
3. Analizar por microscopia óptica, espectroscopia infrarrojo, espectroscopia de UV-visible, y difracción de rayos X.
4. Someter a degradación acelerada la perovskita.
5. Monitorear mediante microscopia óptica, espectroscopia de UV-Visible.
6. Caracterizar a la perovskita justo antes y después de la degradación acelerada por difracción de rayos X, espectroscopia UV-Visible, microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido.
7. Comprobar que la concentración de los precursores tiene un impacto sobre la resistencia a la degradación con el uso de *spin coating*.
8. Síntesis de perovskita de bromuro y comparación con la perovskita de yoduro

## CAPÍTULO 2

### ANTECEDENTES

#### 2.1. Perovskita

La palabra perovskita refiere a la forma del mineral  $\text{CaTiO}_3$ . Adopta una estructura cristalina que consiste en octaedros de  $\text{TiO}_6$  que componen las esquinas en tres dimensiones, con Ca ocupando la cavidad cuboctaédrica en cada celda unitaria. La misma estructura cristalina también se encuentra para una amplia gama de materiales con estequiometría  $\text{ABX}_3$ , dos casos notables son  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{BaTiO}_3$ . Se conocen ejemplos de materiales estructurados de perovskitas aislantes, semiconductores y superconductores. Estos materiales son el sistema arquetípico para transiciones de fase como polimorfos cúbicos, tetragonales, ortorrómbicos, trigonales y monoclinicos accesibles en función de la inclinación y la rotación de los poliedros  $\text{ABX}_3$  en el enrejado [10,11].

La importancia de la perovskita apareció tras el descubrimiento de sus propiedades dieléctricas y ferro eléctricas del titanato de bario,  $\text{BaTiO}_3$ , en los años 1940. Este material fue rápidamente empleado en la electrónica como capacitores y transductores. [12] Este tipo de propiedades varía considerablemente de un tipo de perovskita a otra, aun en las diferencias de la estructura cristalina. [13] Existen diferentes tipos de perovskita, de óxidos ( $\text{ABO}_3$ ) y de halogenuros ( $\text{ABX}_3$ ,  $X = \text{Cl, Br y I}$ ) [14].

#### 2.2. Perovskita de halogenuro $\text{ABX}_3$ ( $X = \text{Cl, Br y I}$ )

Las perovskitas híbridas orgánica-inorgánica están compuestas por la estequiometría  $\text{ABX}_3$ . [14] En las perovskitas híbridas está presente un catión inorgánico divalente y el metal monovalente es completado por un catión orgánico o con la misma carga que se ilustra en la Figura 2; en principio, podría usarse cualquier catión orgánico, una vez que haya espacio suficiente para ajustarlo dentro de la cavidad, si el tamaño del catión es demasiado grande, entonces la red de perovskita tridimensional se rompe, como se demuestra en la serie de estructuras híbridas con bajas dimensiones en las redes inorgánicas [13,14].

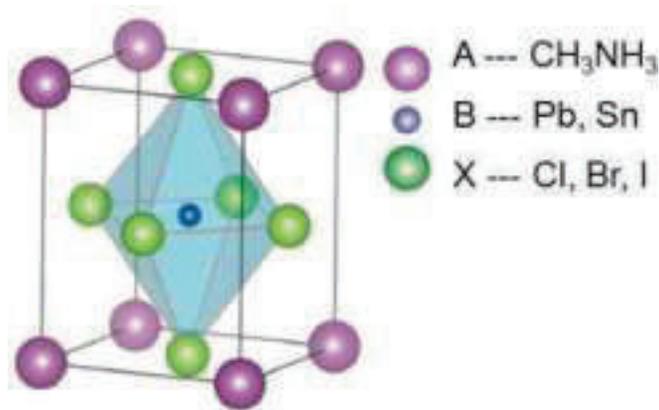


Figura 2. Esquema de la estructura cristalina de la perovskita con respecto a A, B y X. [16]

La perovskita de triyoduro de plomo metilamonio, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (MAPbI<sub>3</sub>) está surgiendo como un semiconductor "súperestrella" para aplicaciones fotovoltaicas (PV) rentables. [16–19] Es un semiconductor con un intervalo de banda óptica adecuada y directa (1.57 eV), un alto coeficiente de absorción óptica ( $\alpha = 10^4$ - $10^5 \text{ cm}^{-1}$  para  $h\nu > 1.7 \text{ eV}$ ) y una larga longitud de difusión de electrones / huecos (1  $\mu\text{m}$  - 10  $\mu\text{m}$ ) incluso en películas delgadas policristalinas procesadas en solución, lo que hace que MAPbI<sub>3</sub> sea ventajoso tanto en aplicaciones fotovoltaicas como en otras en optoelectrónica [2, 20–23].

La estructura cristalina cúbica del MAPbI<sub>3</sub>, fue la reportada por Dr. Alexander Weber, poco más tarde fueron identificados tres tipos de estructuras cristalinas de MAPbI<sub>3</sub>: ortorrómbica, que mantiene su estabilidad aproximadamente a 165 K, ésta puede cambiar su estructura a tetragonal de 165 K - 327 K, y la tercera es la cúbica, que se genera a una temperatura mayor de 327 K. [24-30] Las tres fases Pueden distinguirse entre por la posición de los picos de la difracción de rayos X, sin embargo, las intensidades de los picos de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I son demasiado débiles para asignar una orientación molecular precisa [5].

## 2.3. Métodos de depósito

### 2.3.1 Drop casting (lanzamiento de gota)

Es un método de depósito de películas donde se puede controlar el espesor dependiendo de las concentraciones de la disolución, este proceso fue utilizado para depósitos de resinas a finales del siglo XVIII [26]. El *Drop casting* simplemente implica colocar gotas de la disolución de la mezcla de los precursores para obtener el material deseado en la superficie del sustrato, y posteriormente permitir que el disolvente se evapore (Figura 3) [27].

### 2.3.2 Drop casting a dos pasos

El método de *drop casting* a dos pasos, consiste en depositar una gota de disolución de un precursor, una vez evaporado el disolvente, se repite el mismo procedimiento con el otro precursor permitiendo una reacción química para obtener una película de un material nuevo (Figura 4) [27].

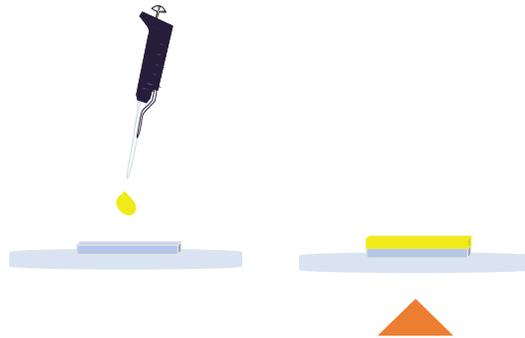


Figura 3. Método Drop Casting en un paso; donde se aplica una disolución de  $\text{PbI}_2$  y se obtiene una película del mismo material,  $\text{PbI}_2$ .

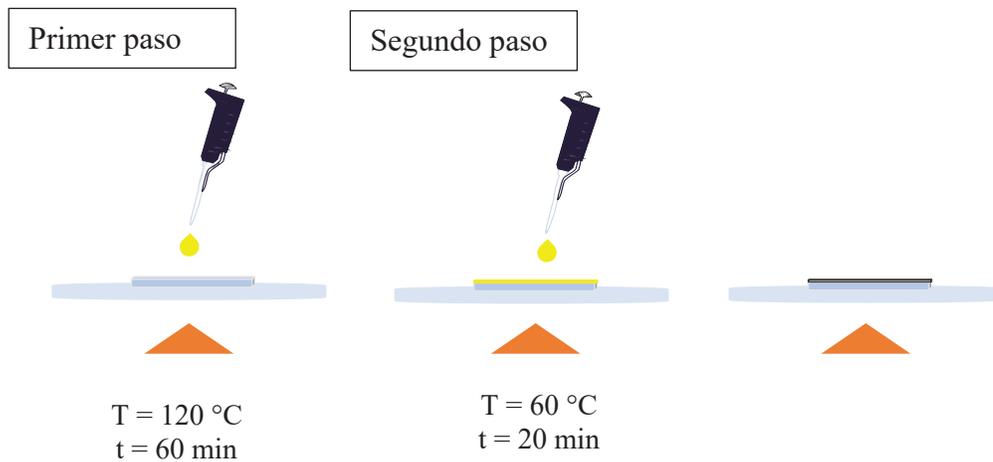


Figura 4. Drop Casting en dos pasos, donde el primer paso consiste en aplicar una gota de  $\text{PbI}_2$ , una vez evaporado el solvente se añade una gota de MAI, dando lugar al segundo paso, permitiendo una reacción química para producir Perovskita.

### 2.3.3 Spin coating

Esta técnica ha sido utilizada por décadas tanto en la ciencia moderna como en la ingeniería para la aplicación de recubrimientos de capa delgada. En este proceso se pone una pequeña cantidad de disolución en el centro de la placa y, posteriormente, se somete a altas revoluciones por minuto esto con el fin de lograr que la aceleración centrípeta provoque que el sol-gel se distribuya por toda la superficie llegando hasta los bordes de la placa, dejando un delgado recubrimiento (Figura 5) [26,29].

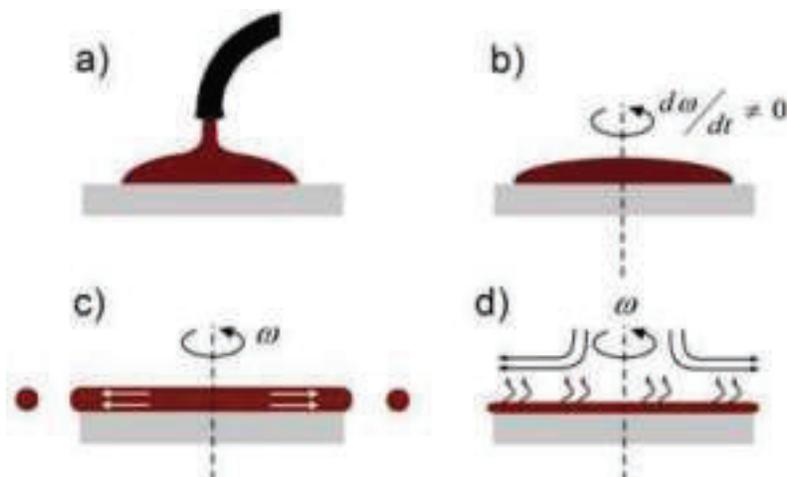


Figura 5. Diferentes etapas del Spin Coating: a) Depositado de la solución, b) aceleración de la placa, c) sol-gel esparciéndose y d) evaporación de solventes del sol-gel. Donde  $\omega$  representa la velocidad angular y  $d\omega/dt$  la aceleración angular [26].

## 2.4. Técnicas de Caracterización

### 2.4.1 Espectroscopia UV-Visible

Usualmente esta técnica utiliza un instrumento llamado espectrómetro, que consiste en una fuente de luz, con una lámpara de deuterio para el rango del espectro de UV y una lámpara de tungsteno para la región visible e infrarroja, ésta es enfocada sobre un monocromador, que usa una sola longitud de onda proveniente de la lámpara y escanea en el rango de la longitud o frecuencia deseada. Se utiliza un porta muestras, un detector de luz para medir la luz que atraviesa la muestra y un ordenador para mostrar el espectro de adsorción y almacenarlo. En la Figura 6 se puede ver el esquema de un espectrómetro [30].

En la espectroscopia de absorción óptica, se pueden usar distintos tipos de radiación electromagnética, tales como: ultravioleta cercana, las regiones visibles o cercanas al infrarrojo, estas se usan para excitar las transiciones entre los estados electrónicos, en el rango de longitud de onda de 200 nm a 3000 nm figura 7. Este rango es llamado rango óptico y da lugar a la espectroscopia óptica, los electrones de valencia generalmente son excitados con estas longitudes de onda [31]. Las medidas experimentales se presentan como gráficos de intensidad absorbida contra energía de fotones ( $E = h\nu$ ), donde  $\nu$  = frecuencia o se puede escribir como velocidad de la luz entre longitud de onda ( $\lambda$ )[30].

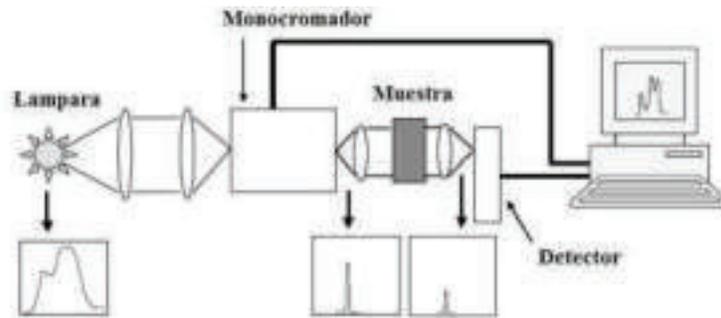


Figura 6. Esquema de un sistema de espectroscopia UV-Visible [30].

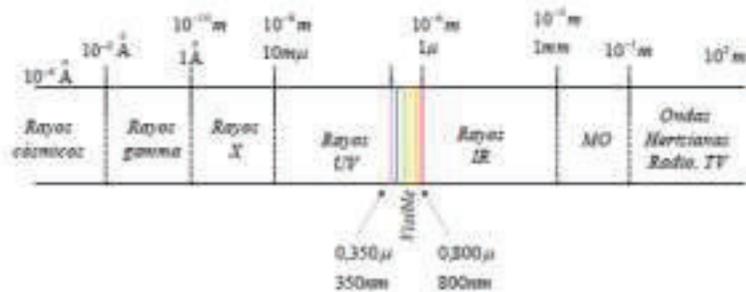


Figura 7. Espectro electromagnético, con longitudes de onda pequeñas (rayos gamma) hasta longitudes de onda altas (ondas de radio) [31].

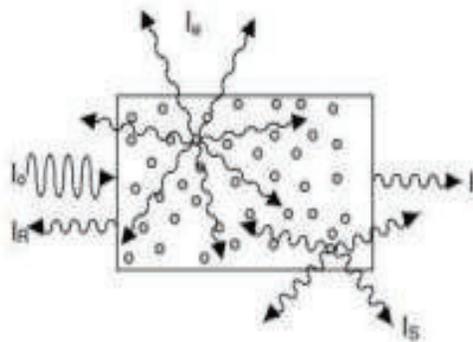


Figura 8. Posibles fenómenos que ocurren cuando se irradia un material determinado con un haz de luz de cierta longitud de onda [9].

La radiación electromagnética al incidir sobre la materia sufre el proceso absorción, transmisión, reflexión, refracción y dispersión, como se muestra en la Figura 8.

$I_O$  = Haz de luz incidente.

$I_R$  = Luz reflejada, proveniente del haz.

$I_S$  = Luz dispersada.

$I_T$  = Luz transmitida.

$I_E$  = Parte de la luz incidente es absorbida.

La espectroscopia de UV-Visible trabaja con diferentes modos, como densidad óptica, absorbancia y transmitancia. A través de la absorbancia se puede determinar la banda de energía prohibida, basado en la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, para ello es necesario convertir la energía electromagnética que se presenta en nm, con unidades eV. Se debe considerar la energía del fotón  $E$  es igual a  $h\nu$ , y  $\nu$  es la frecuencia de la onda de luz [13], y se expresa de la siguiente manera:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

$c$  = velocidad de la luz.

$\lambda$  = longitud de onda.

La fórmula se modifica y queda de esta forma:

$$E = h\nu(eV) = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación 2}$$

$h$  = constante de Planck  $4.14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$

$c$  = velocidad de la luz  $3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$

### 2.4.2 Microscopia Óptica

El microscopio óptico ha sido de gran utilidad, sobre todo en los campos de la ciencia en donde la estructura y la organización microscópica es importante, incorporándose con éxito a investigaciones dentro del campo de la biología (en el estudio de estructuras microscópicas de materia viva, en el área de la química (estudio de cristales), física (investigación de propiedades físicas de los materiales), la geología (en el análisis de la composición mineralógica y textura de las rocas), estas 3 últimas aplicaciones fueron de gran utilidad para el estudio de degradación de la perovskita [32].

El tipo de microscopio más utilizado es el microscopio óptico Figura 9, que se sirve de la luz visible para crear una imagen aumentada del objeto. El microscopio óptico más simple es la lente convexa doble con una distancia focal corta. Estas lentes pueden aumentar un objeto hasta 15 veces. Por lo general se utilizan microscopios compuestos que disponen de varias lentes con las que se consiguen aumentos mayores. Algunos microscopios ópticos pueden aumentar un objeto por encima de las 2.000 veces [32].

El microscopio compuesto consiste en dos sistemas de lentes, el objetivo y el ocular, montados en extremos opuestos de un tubo cerrado. El objetivo está compuesto de varias lentes que crean una imagen real aumentada del objeto examinado. Las lentes de los microscopios están dispuestas de forma que el objetivo se encuentre en el punto focal del ocular. Cuando se mira a través del ocular se ve una imagen virtual aumentada de la imagen real. El aumento total del microscopio depende de las longitudes focales de los dos sistemas de lentes [32].

El equipamiento adicional de un microscopio consta de un armazón con un soporte que sostiene el material examinado y de un mecanismo que permite acercar y alejar el tubo para enfocar la muestra. Los especímenes o muestras que se examinan con un microscopio son transparentes y se observan con una luz que los atraviesa, y se suelen colocar sobre un rectángulo fino de vidrio. El soporte tiene un orificio por el que pasa la luz. Bajo el soporte se encuentra un espejo que refleja la luz para que atravesase el espécimen. El microscopio puede contar con una fuente de luz eléctrica que dirige la luz a través de la muestra.

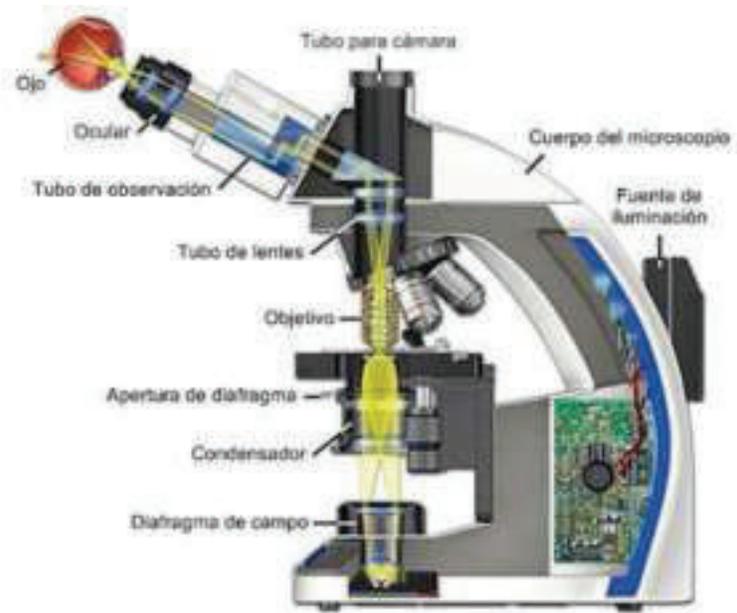


Figura 9. Imagen microscopio óptico invertido [32].

### 2.4.3 Infrarrojo por transformada de Fourier (IR-TF)

Para realizar esta caracterización se utiliza el espectrofotómetro, su funcionamiento se basa en la división de un haz de luz en dos haces que recorran diferentes caminos y luego converjan nuevamente en un punto. De esta forma se obtiene una interferencia que permitirá medir pequeñas variaciones en cada uno de los caminos seguido por los haces. En la Figura 10 se muestra un esquema del sistema óptico de un espectrofotómetro cuyo componente esencial es un interferómetro de Michelson que está formado por un divisor de haz y dos espejos, uno fijo y otro móvil.

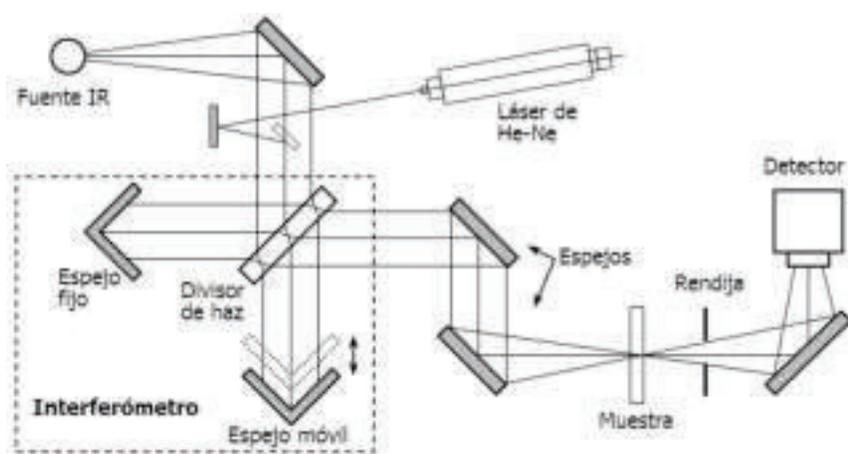


Figura 10. Esquema del sistema óptico de un espectrofotómetro IR-TF.

El espectro de infrarrojo de transformada de Fourier (IR-TF) es muy usado actualmente, debido a su alta sensibilidad y al fácil manejo digital de los datos que proporciona [33]. Estos espectrómetros utilizan los datos obtenidos por el detector, recopilados en un interferograma, y lo transforma mediante la técnica matemática de la transformada de Fourier en una función de la frecuencia[34]. Entre las ventajas del IR-TF del IR convencional, es la rapidez de adquisición del espectro debido a que se adquiere simultáneamente. Los experimentos de infrarrojo que se llevaron a cabo a través de un empastillado en KBr, Figura 10 [30].

En este caso se utilizó espectrofotometría vibracional debido a que nos ayuda a detectar la parte orgánica de la perovskita ya que está formada de una parte orgánica y otra inorgánica. Por lo tanto, este método nos ayuda a detectar cuando la perovskita tiene un exceso de yoduro de metilamonio ya sea por una reacción parcial o degradación debido a que las moléculas de

agua modifican los enlaces de hidrogeno entre el metilamonio y los átomos de yodo y forman nuevos enlaces de hidrogeno [35].

Los espectros se obtienen con un espectrofotómetro que hace incidir el haz de luz infrarroja sobre el centro de la pastilla fabricada con el material y KBr, este método requiere de polvos de los materiales para ser prensados y formar la pastilla [34].

Las principales bandas de la perovskita se encuentran en la Tabla 1.

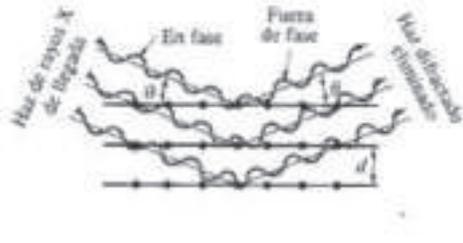
Tabla 1. Principales Grupos funcionales de la perovskita por IR-TF.

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo Funcional
~3500	O-H
3200, ~ 1650, ~950, ~660	N-H
~ 910	C-H

#### 2.4.4 Difracción de Rayos X (DRX)

El fundamento de esta técnica reside en la dispersión de radiación X cuando incide sobre los planos sucesivos de átomos que forman un cristal. Esta dispersión se da gracias a que la longitud de onda de radiación es del orden de las distancias entre planos del cristal y a la disposición regular de la estructura sólida [36]. Los rayos que han atravesado distintos puntos del cristal siguen caminos ópticos de diferentes longitudes y esta diferencia da lugar a un cambio en la amplitud de onda resultante. Cuando las ondas están completamente desfasadas se anulan entre sí y se presenta un efecto de interacción destructiva. Por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda y se presenta un efecto de interacción constructiva (Figura 11). Es decir, solo los haces difractados que sufren una interferencia constructiva pueden ser medidos por el detector [36].

a)



b)

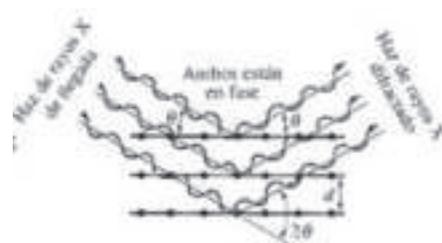


Figura 11. a) Interacciones destructivas y b) constructivas[37].

Un difractómetro se compone de un detector móvil de rayos X, cuya función es registrar los ángulos  $2\theta$  en los cuales se difracta el haz, dando un patrón de difracción, y conociendo la longitud de onda de los rayos X, se puede determinar los espaciamientos interplanares y, finalmente los planos que causan dicha difracción [36].

La condición para que los haces presenten interferencias constructivas viene dado por la ley de Bragg:

$$2 d \operatorname{sen} \theta = n \lambda \quad \text{Ecuación 3}$$

$d$  = distancia entre los planos de la red cristalina.

$\theta$  = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de difracción.

$n$  = número entero.

$\lambda$  = Longitud de onda de los rayos X.

Las distancias entre los diferentes planos definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, por lo que los patrones de difracción proporcionan información de la misma estructura cristalina. Además, gracias a esto cada sustancia cristalina proporciona un patrón de difracción único.

### 2.4.5 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica que permite la obtención de imágenes de superficies con alta resolución. El MEB utiliza un haz de electrones de igual forma que el microscopio óptico utiliza la luz visible. Las ventajas del MEB frente a la microscopia óptica son, entre otras, una mayor capacidad de magnificación (hasta 100,000x) y mayor profundidad de campo [30, 41]. Sin embargo, la interacción de los electrones con la materia es compleja ya que pueden darse muchos procesos: absorción, emisión, transmisión, etc. [41]. El MEB está equipado con uno o más detectores, generalmente el más utilizado es E-T (Everhart-Thornley), el cual se encarga de coleccionar los electrones secundarios para poder formar la imagen, se observa el equipo en la Figura 12. La resolución de este depende de varios factores tales como: la dimensión del haz, la difusión de este sobre la muestra y la corriente que se usa para acelerar los electrones, la cámara de muestra debe de estar en un vacío de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  Torr [38,39].

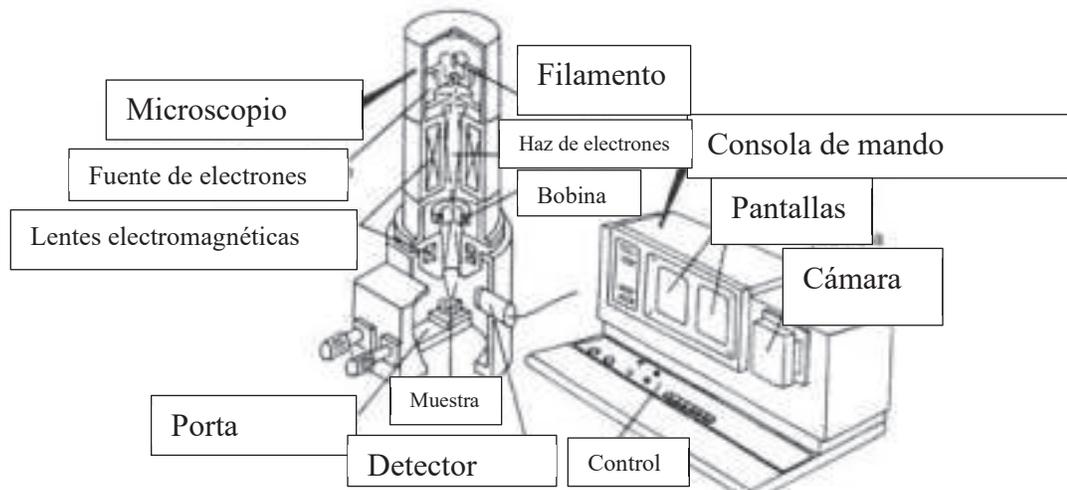
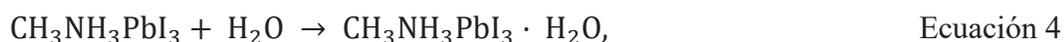


Figura 12. Conjunto de procesos que dan señal en microscopia electrónica de barrido como consecuencia de la interacción del haz de electrones y la materia [30].

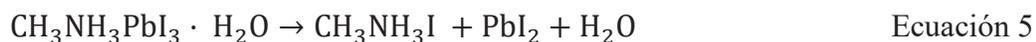
## 2.5 Mecanismo de degradación

El mecanismo de degradación en humedad de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  revela  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  monohidratado intermedio como se observa en la ecuación 4 y los productos de descomposición final son  $\text{PbI}_2$  y  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  acuoso (ecuación 5 y 6), el  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  acuoso difícilmente se podría descomponer en  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  y  $\text{HI}$  gaseoso (ecuación 7)[40]. La humedad desintegra la perovskita, sin embargo genera otros compuestos (ecuación 8) [41].

perovskita monohidratada:



Descomposición de perovskita monohidratada :



Yoduro de metilamonio hidratado:



Descomposición de la perovskita:



Compuestos generados en la degradación de la perovskita



# CAPÍTULO 3

## EXPERIMENTAL

### 3 MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección se muestran todos los materiales que se utilizaron para la fabricación de las películas de perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), estos se pueden conseguir comercialmente y son los siguientes:

- Yoduro de Plomo ( $\text{PbI}_2$ , Sigma Aldrich 99.9985% de pureza)
- Yoduro de Metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$ , Sigma Aldrich 99.998% de pureza)
- Dimetilsulfóxido ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ , Fermont 98.6% de pureza)
- 2-propanol Alcohol Isopropílico, ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , Sigma Aldrich 99% de pureza)

#### Formulación 1

- 0.5 mg /ml  $\text{PbI}_2$  en DMSO
- 0.5 mg/ml  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  en Alcohol Isopropílico (AIP)

#### 3.1 Lavado de sustrato de vidrio

Unas de las partes más importantes para la síntesis de películas por *drop casting* es el lavado de sustrato, ya que la suciedad afecta la adherencia, homogeneidad, y cristalización del material. El lavado del sustrato de vidrio consta de verter agua destilada sobre la superficie para eliminar el polvo, seguido de un lavado con alcohol isopropílico para un secado rápido. Una vez que el sustrato queda sin polvo se limpia con jabón Alcanox<sup>®</sup>, lo que ayuda a eliminar la grasa por manipulación del sustrato. Para eliminar los rastros de jabón se moja con agua destilada durante un minuto seguido de 30 s con alcohol isopropílico.

#### 3.2 Lavado de sustrato de Oxido de titanio dopado con fluor (FTO)

La síntesis de perovskita por *drop casting* por dos pasos requirió cambiar a sustrato FTO por sus propiedades morfológicas de la superficie, por lo tanto, se cambió el método de lavado, donde primeramente se mojó el sustrato para eliminar las partículas de polvo, luego se limpió

la superficie con un algodón con HCl. Para remover los residuos de ácido se enjuaga con agua destilada durante un minuto.

### 3.3 Síntesis de películas de perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )

#### 3.3.1 Depósito por *drop casting* en un paso

Para llevar a cabo el proceso de síntesis del material, se requirió adquirir el conocimiento necesario de deposición por *drop casting* (

Figura 13) en el laboratorio de Semiconductores inorgánicos del Departamento de Investigación en Materiales y Polímeros en la Universidad de Sonora.

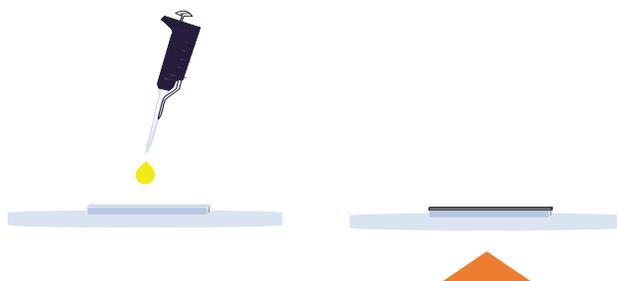


Figura 13. Esquema drop casting en un paso.

El primer paso para la síntesis de películas de perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), es disolver los precursores, el yoduro de plomo ( $\text{PbI}_2$ ) en dimetilsulfóxido (DMSO) y el yoduro de metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{IH}$ ) en alcohol isopropílico (AIP). Posteriormente se mezclan en un vial 300  $\mu\text{l}$  de cada precursor. Una vez mezclados las disoluciones de precursores se coloca una gota de 600  $\mu\text{l}$  en el sustrato de 25 mm x 25 mm a 115  $^\circ\text{C}$ .

Para la síntesis de perovskita se partió de las concentraciones conocidas en el Laboratorio de Semiconductores 6 del Departamento de Investigación de Polímeros y Materiales (DIPM). La formulación propuesta fue 1:1, por cada 0.300 ml de disolución de  $\text{PbI}_2$  se añadió 0.300 ml de disolución de MAI ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ).

Las relaciones de los precursores que se monitoreo su degradación se muestran en la Tabla 2 y Tabla 3:

Tabla 2. Condiciones de reacción para la síntesis de perovskita a un paso

<b>Muestra</b>	<b>PbI<sub>2</sub></b>	<b>MAI</b>	<b>Tiempo reacción</b>	<b>Tiempo precalentamiento sustrato</b>	<b>T (°C) reacción</b>
A) 300/250	1	0.83	8 min	4 min	100
B) 300/300	1	1	8 min	4 min	100
C) 300/350	1	1.16	8 min	4 min	100
D) 300/400	1	1.33	8 min	4 min	100
E) 250/300	0.83	1	8 min	4 min	100
F) 350/300	1.16	1	8 min	4 min	100
G) 400/300	1.33	1	8 min	4 min	100

Tabla 3. Relación de precursores para síntesis de Perovskita.

<b>Relación</b>	<b>PbI<sub>2</sub> (μl)</b>	<b>MAI (μl)</b>
<b>1: 0.83</b>	300	250
<b>1: 1</b>	300	300
<b>1: 1.16</b>	300	350
<b>1: 1.33</b>	300	400
<b>0.83: 1</b>	250	300
<b>1.16: 1</b>	350	300
<b>1.33: 1</b>	400	300

Las muestras obtenidas se caracterizaron por espectroscopia IR-TF y se comprobó que, al aumentar las concentraciones de MAI, hubo una reacción parcial. A lo que se le atribuye que hay un exceso de MAI. Tras las caracterizaciones, se realizó el cálculo de la molaridad de la

formulación 1 y se encontró que la concentración de MAI es tres veces mayor que la requerida según el análisis estequiométrico de la Perovskita. Este análisis dio lugar a una nueva formulación de molaridad 1:1M, nombrada formulación 2.

### 3.3.2 Diseño de porta-sustratos

Las películas se sintetizaron en una placa de calentamiento dentro de una campana, por lo cual el flujo de aire no permitió obtener películas uniformes. Tras los problemas de flujos de aire la síntesis se trasladó a un horno de convección. Sin embargo, requirió diseñar un “holder” que permitiera transferir el calor y nivelar el sustrato.

El diseño se realizó en SolidWorks, Software CAD y consta de una pieza cilíndrica de 5 cm de diámetro por 3 cm de alto, una marca centrada de la medida del sustrato, para que éste no se mueva, una pestaña para que no le afecte el posible flujo de aire y cuatro tornillos para nivelar el sustrato correctamente. El porta-sustrato fue fabricado de aluminio por sus propiedades de transferir el calor en el Laboratorio de Ingeniería Mecatrónica de las instalaciones de la Universidad de Sonora (Figura 14).



Figura 14. Porta-sustrato de aluminio.

### 3.3.3 Depósito por *drop casting* en dos pasos

Las disoluciones de la formulación se prepararon de la siguiente manera: 0.459 g de  $\text{PbI}_2$  en 10 ml de DMSO y 0.153 g de MAI en 10 ml de alcohol isopropílico. Una vez preparadas las soluciones, se hicieron alícuotas de 0.0014 M, 0.0025 M, 0.0033 M, 0.004 M para obtener películas más delgadas, 4  $\mu\text{m}$ . El depósito se realizó sobre FTO.

El primer paso se hizo utilizando una micropipeta de escala 100  $\mu\text{L}$  -1000  $\mu\text{L}$  y se tomaron 300  $\mu\text{L}$  de disolución de  $\text{PbI}_2$  y depositó en el sustrato de FTO y se dejó secar en la estufa a 120  $^\circ\text{C}$  durante 60 minutos (figura 15a).

El segundo paso se hizo una vez obtenida la película de  $\text{PbI}_2$  se tomaron 300  $\mu\text{L}$  de la disolución de MAI y se colocaron sobre la película de  $\text{PbI}_2$ . Posteriormente se secó en el horno a 60  $^\circ\text{C}$ . (figura 15b).

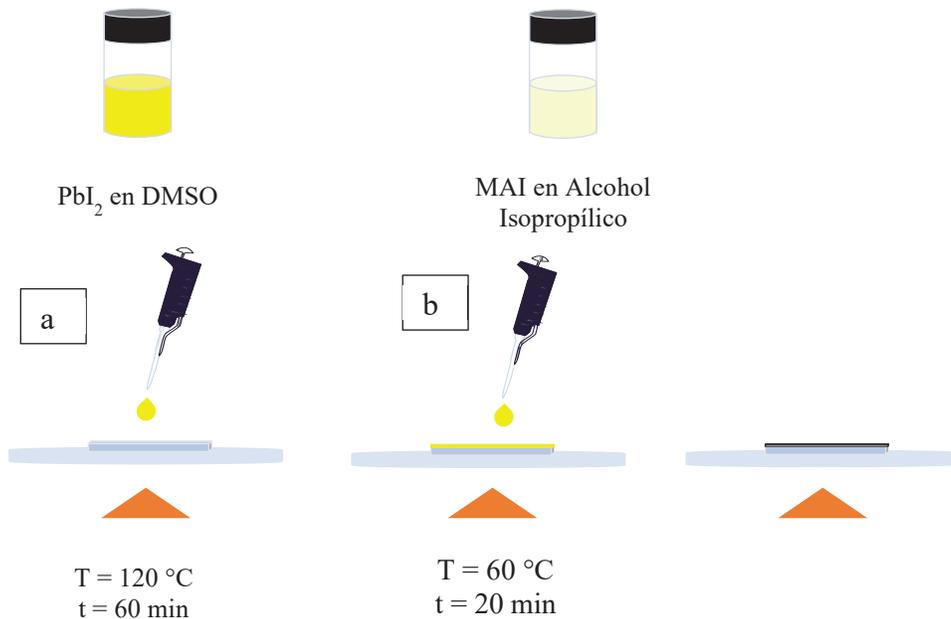


Figura 15. Diagrama de depósito en FTO donde a) representa el depósito de 300  $\mu\text{L}$  de alícuota de  $\text{PbI}_2$  y b) depósito de alícuota de MAI.

### 3.4 Estudio de Degradación Acelerada

Para el estudio de la degradación las películas de perovskita se sometieron a una cámara de degradación acelerada durante dos horas en el equipo QUV Accelerated Weathering Tester – Qlab (Figura 16), donde la primera hora se irradió con luz UV ( $0.68 \text{ W/m}^2$ ) y la segunda hora se aumentó la humedad relativa hasta 100% en oscuridad. Las muestras se caracterizaron en primera instancia con microscopio óptico y con espectroscopia UV-Visible.

Para el monitoreo de la humedad el equipo se programó con un sensor DHT22 con Arduino y se guardaron los datos en microSD.

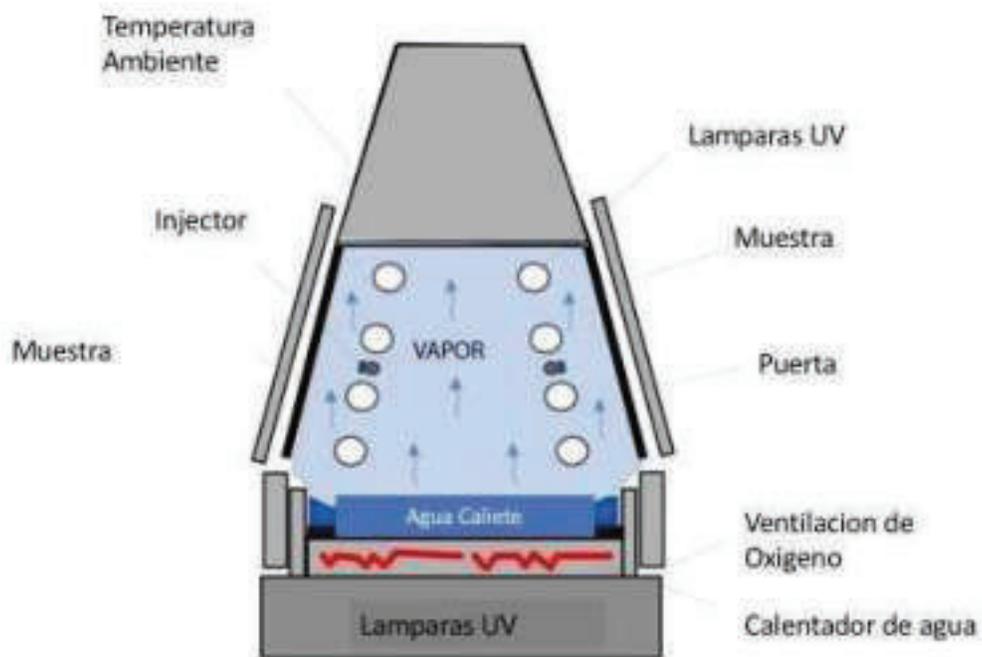


Figura 16. Diagrama de funcionamiento del equipo QUV Accelerated Weathering Tester – Qlab.

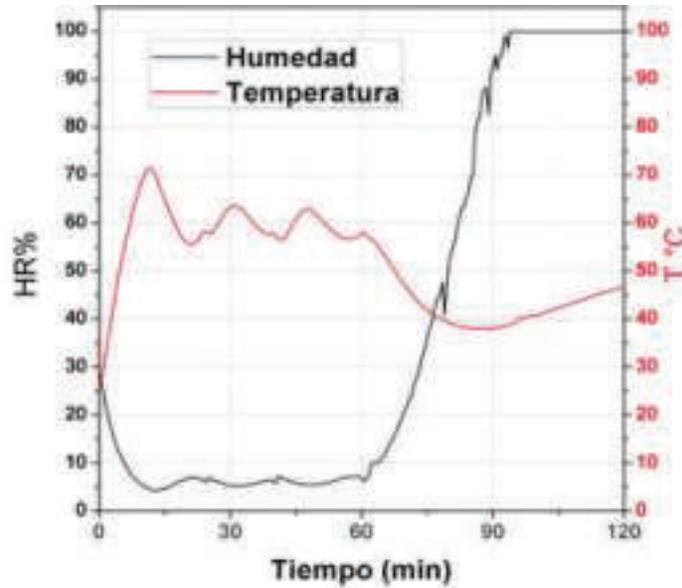


Figura 17. Gráfico del cambio de temperatura y %HR donde la línea negra representa %HR y la línea de color rojo es la temperatura de la cámara.

La figura 17 muestra las condiciones de humedad y temperatura con respecto al tiempo del equipo QUV Accelerated Weathering Tester Q-Lab. donde en el inicio su humedad relativa es de 28% y su temperatura de 26 °C, al pasar 14 minutos aumenta la temperatura a 72 °C y la humedad relativa disminuye a 6% debido a que los primeros 60 min se le aplica luz UV a 68 W/cm<sup>2</sup>.

La temperatura se mantiene a 60 °C y la humedad en 6% durante 45 min, al finalizar el ciclo de luz UV inicia el ciclo de condensación donde se apagan las lámparas y la humedad aumenta gradualmente hasta llegar al 100% HR en 30 min (de 60 min a 90 min) y se mantiene esa humedad.

Tabla 4. Valores de temperatura, humedad y radiación UV respecto al tiempo de la espectroscopia UV-Vis.

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Humedad (HR%)	Radiación UV (W/cm <sup>2</sup> )
0	26	28	68
30	65	6	68
60	60	6	0
120	45	100	0

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS

#### 4.1. Síntesis de la perovskita por drop casting a un paso

La perovskita sintetizada por *drop casting* en un paso y con las condiciones de la formulación 1 (Tabla 3), mostró una apariencia de color gris oscuro. El estudio a través de microscopía óptica reveló el cambio de las propiedades físicas como el color y la transparencia, la textura y morfología de la perovskita al degradarse. En la figura 18 se muestra que al aumentar la concentración de yoduro de metilamonio, MAI, aumenta el color amarillo en la muestra, lo que se puede atribuir a que se obtuvo una reacción parcial y un exceso de MAI.

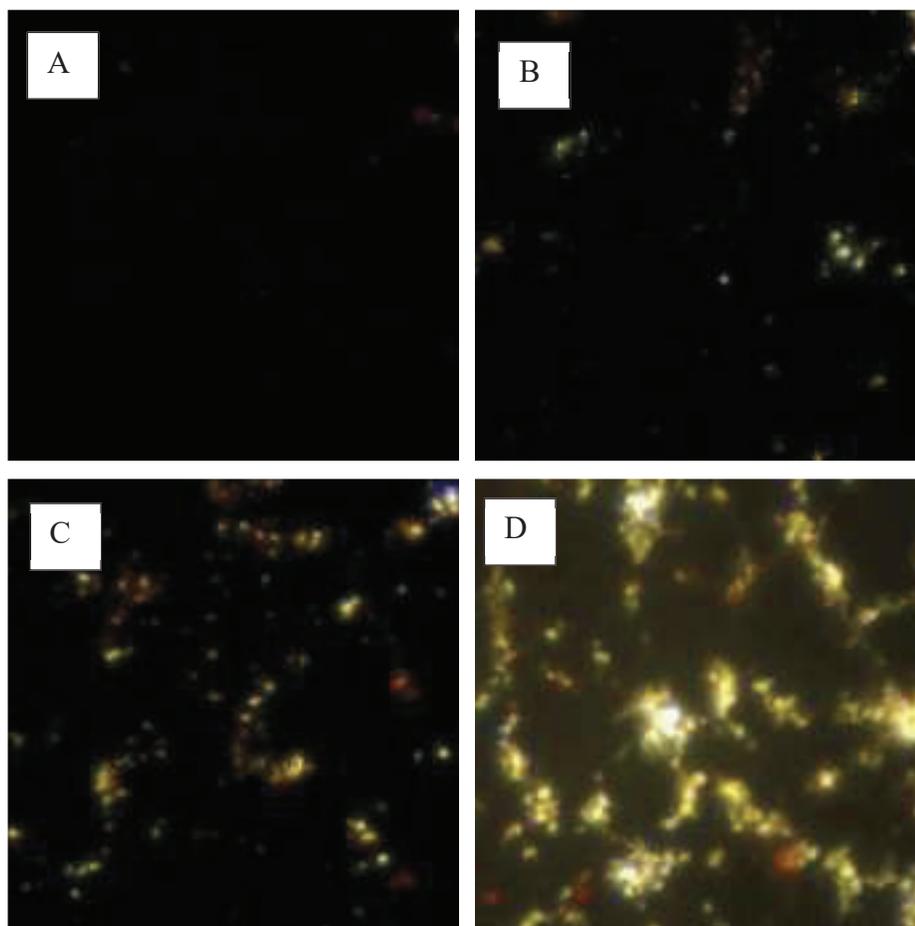


Figura 18. Imágenes por microscopio óptico a 20X de comparando diferentes concentraciones donde a) 300/250, b)300/300, c)300/350 y d)300/400.

El análisis por FTIR reveló cambios significativos en la banda de OH a  $3500\text{ cm}^{-1}$  y en la banda de NH a  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Al aumentar la cantidad de MAI disminuye el pico característico, N-H, lo que se puede atribuir a que se está perdiendo este enlace [41]. Por otra parte la Tabla 3 muestra que al incrementar la concentración de MAI se alargan los picos característicos de la parte orgánica, indicando un exceso de MAI que no reaccionó con el  $\text{PbI}_2$  [50,53]. Como se muestra en la Figura 19 y en la Tabla 5. Grupos funcionales y porcentaje de transmitancia con diferentes concentraciones donde a mayor concentración de MAI aumentan los picos de los grupos. la cantidad de MAI indica una reacción parcial de los precursores. Esto se demostró con la caracterización por difracción de rayos X a  $1.54\text{ \AA}$ , donde muestran señales características de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ,  $\text{PbI}_2$  y  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (figura 20) [44].

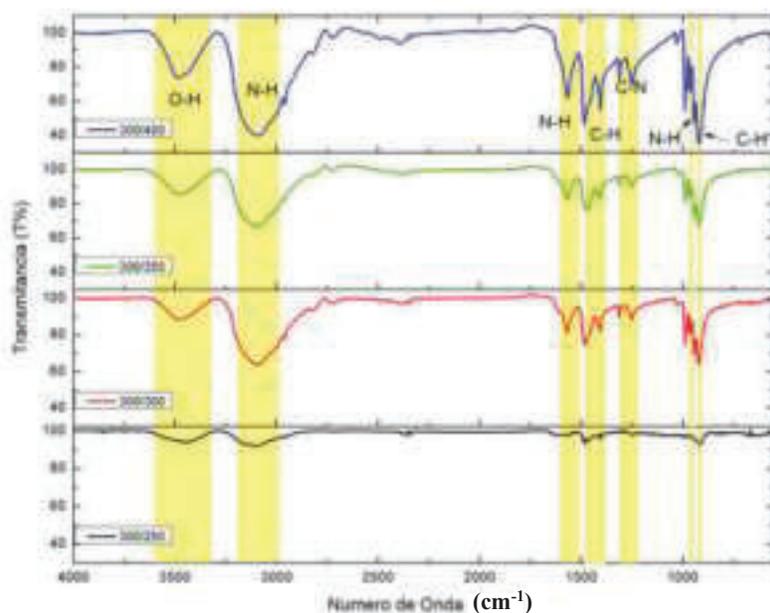


Figura 19. Espectroscopia FT-IR de perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) con diferentes concentraciones en tiempo cero.

Tabla 5. Grupos funcionales y porcentaje de transmitancia con diferentes concentraciones donde a mayor concentración de MAI aumentan los picos de los grupos.

Grupo Funcional	Numero de Onda	%T			
		300/250	300/300	300/350	300/400
NH	660	97,4	97,27	98,1	96,57
CH3	910	87,19	83,39	78,73	29,85
NH3	947	89,71	91,28	85,80	39,46
	961	94,03	94,89	90,98	55,28
	1252	97,24	96,27	94,67	75,32
NH	1654	98,42	95,23	97,81	88,52
NH	3208	85,74	84,12	75,97	33,79
OH	3470	95,30	97,34	97,40	92,45

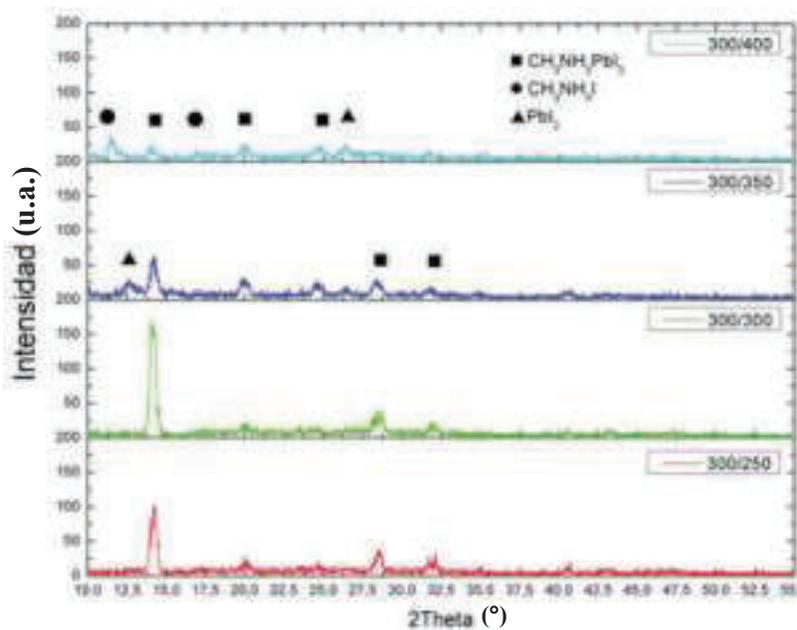


Figura 20. Difractograma comparando las diferentes concentraciones de MAI.

Una vez obtenida la perovskita se monitoreo durante 14 días, el monitoreo por microscopia óptica a 20x reveló que al degradarse la perovskita cambia su tonalidad oscura a amarilla. Investigaciones pasadas exponen que la tonalidad amarilla es debido al yoduro de plomo. Por otra parte, se observan pequeños granos blancos. Lo que se señala en la literatura la presencia de yoduro de metilamonio (figura 21 y figura 22).

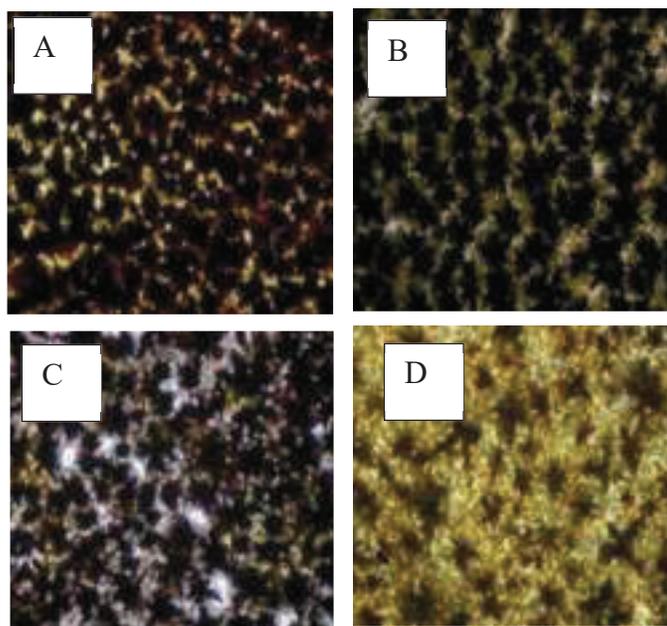


Figura 21. Vista de microscopio óptico de la película A) 0 días, B) 7 días y C) 14 días, donde se muestran orificios en la película a lo que se le atribuye a la humedad relativa de la reacción (50% HR).

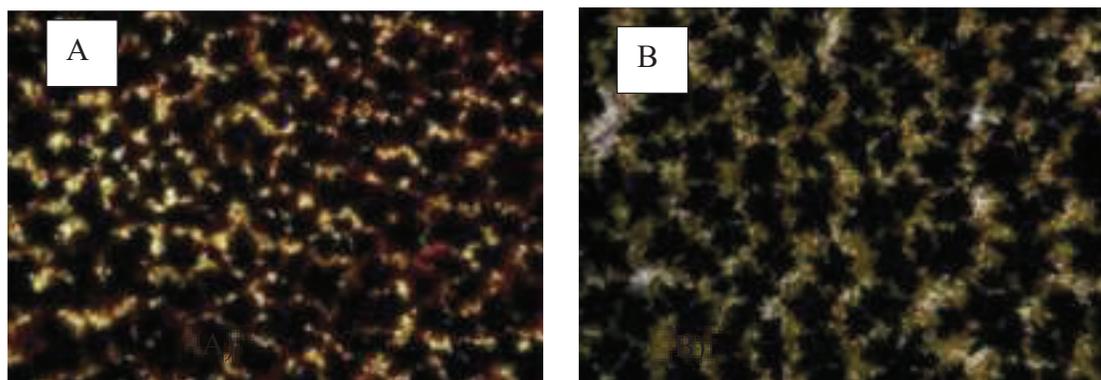


Figura 22. Vista de microscopio óptico de la película A) 0 días, B) 7 días.

El monitoreo por IR-TF se observó que los picos van aumentando a través del tiempo, esto se debe a que la parte orgánica se está separando de la inorgánica, lo cual nos indica que el material se está degradando (figura 23) [45].

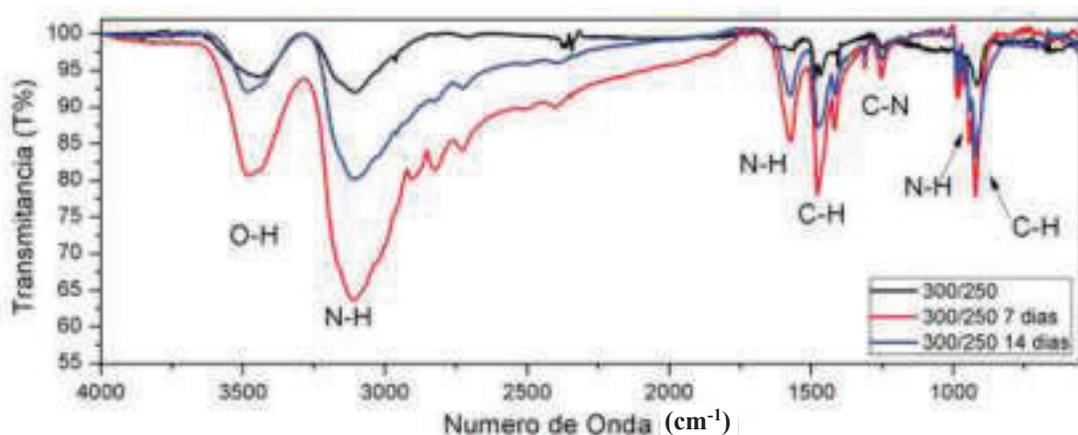


Figura 23. Espectroscopía IR-FT de perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) a través del tiempo de intervalos de 7 días con una humedad de relativa de reacción de 50%.

Tabla 6. Grupos funcionales a y porcentaje de transmitancia a través del tiempo donde se muestra que el porcentaje de transmitancia disminuye a los 7 días y aumenta a los 14, por otra parte, la banda OH no tiene diferencia aparente de los 7 días a los 14 días.

Grupo Funcional	numero de Onda	%T		
		0 días	7 días	14 días
NH	660	98,37	96,47	99,00
OH	3470	94,16	72,82	71,14

En la Figura 24 y en la Figura 25 se muestra el monitoreo en intervalos de tiempo de 7 días. Se puede observar que conforme pasa el tiempo el porcentaje de transmitancia de los grupos funcionales disminuye y aparece una nueva banda más intensa para el grupo O-H ( $\sim 3490 \text{ cm}^{-1}$ ). Reportes anteriores muestran una relación con la  $\text{H}_2\text{O}$ . Además, se observó que una señal de  $\text{NH}_3$  ( $\sim 990 \text{ cm}^{-1}$ ) desaparece a través del tiempo, lo que indica que el compuesto  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  se disocia en  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  y  $\text{HI}$  gaseoso [46].

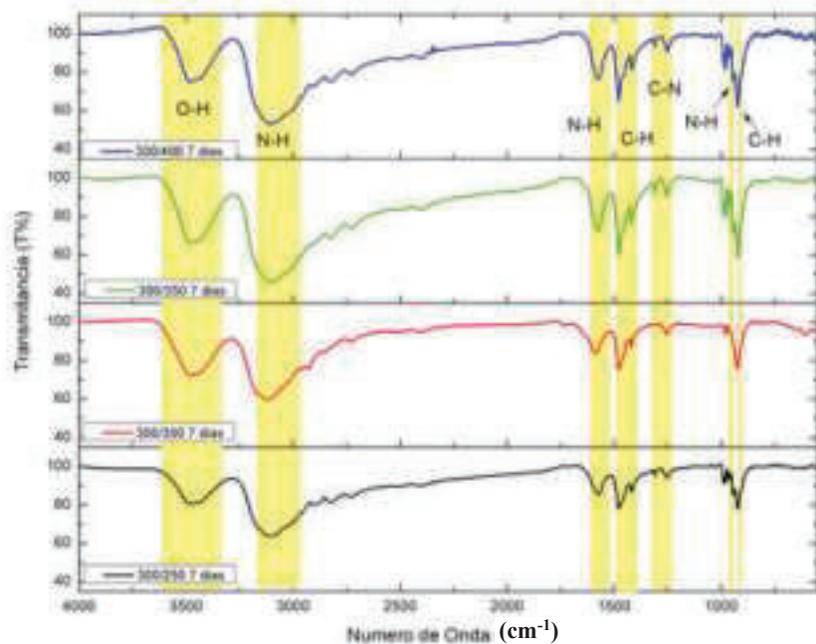


Figura 24. Espectroscopía IR-TF de perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) con diferentes concentraciones en 7 días.

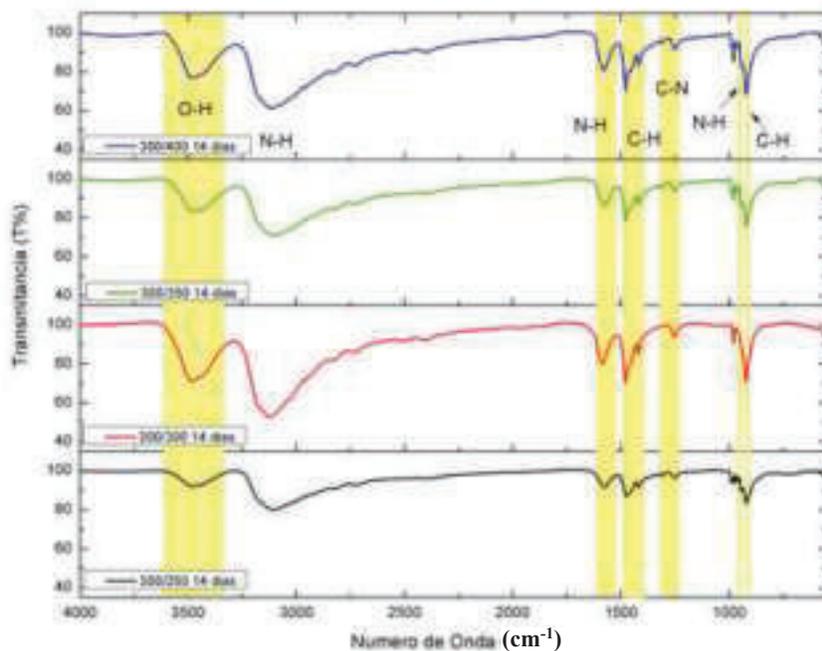


Figura 25. Espectroscopía FT-IR de perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) con diferentes concentraciones en 14 días.

## 4.2. Síntesis de perovskita por drop casting a dos pasos

Los resultados obtenidos en la caracterización y monitoreo de degradación de la formulación 1, dio origen a la formulación 2 donde se calculó la concentración adecuada por molaridad y nuevos parámetros de síntesis. Debido a la porosidad de las películas al sintetizarlas sobre vidrio Velab<sup>®</sup>, también se prefirió depositarlas en FTO por la superficie que este presenta. En la Figura 26 se muestran fotografías de microscopía óptica invertida de películas de  $\text{PbI}_2$  sobre FTO, donde se alteró la concentración del disolvente, en ellas se muestra que la película de menor concentración presenta cristales más compactados. Además, estas muestras o películas tienen mayor porcentaje de transmitancia en espectroscopia UV-Visible, lo que se le atribuyó a que la película tiene un espesor menor que las de mayor concentración (figura 27).

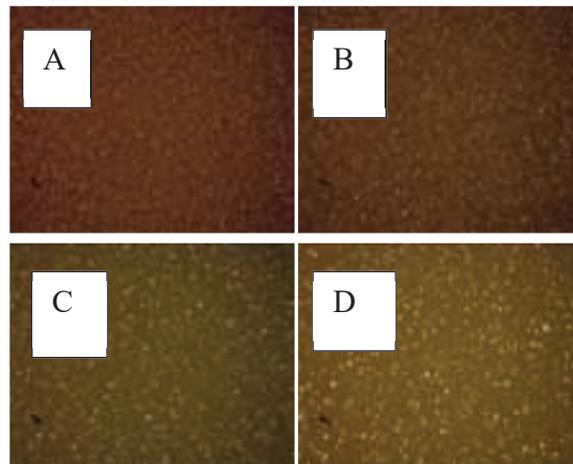


Figura 26. Fotografía de microscopía óptica a 10x de películas de  $\text{PbI}_2$  sobre FTO variando la concentración donde a) 0.0014 M, b) 0.0025 M, c) 0.0033 y d) 0.004 M.

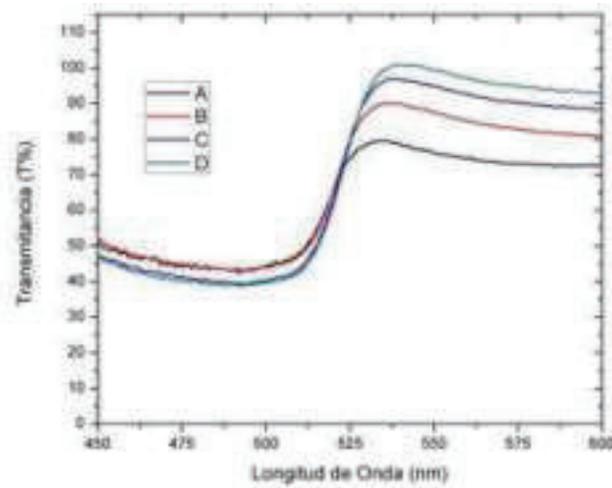


Figura 27. Espectro de UV- Vis de películas de  $PbI_2$  a diferentes concentraciones, donde A) 0.0014 M, B) 0.0025 M, C) 0.0033 M y D) 0.0040 M.

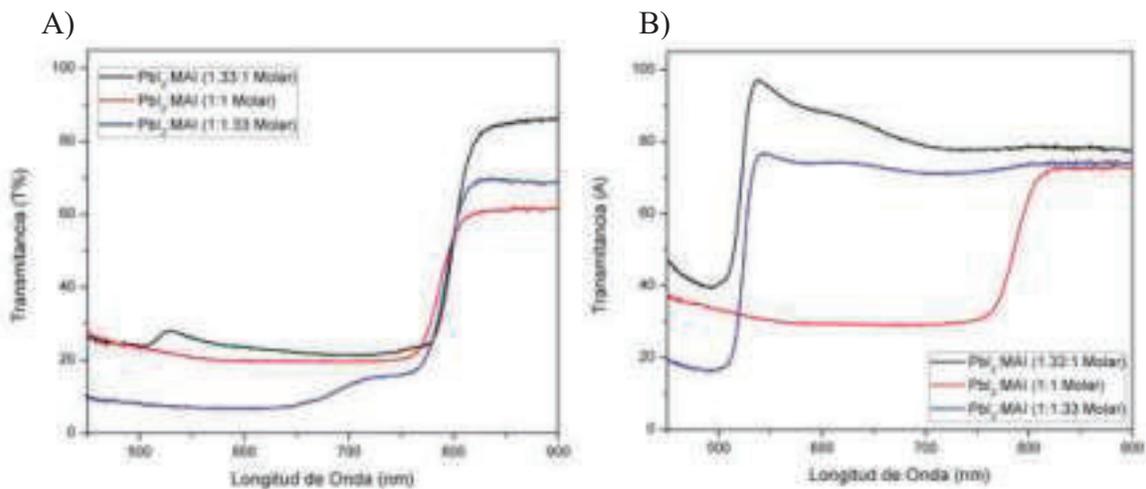


Figura 28. Espectroscopia UV-vis donde A) representa la perovskita a tiempo cero a diferentes proporciones de los precursores y B) representa la perovskita regenerada, donde el color negro para 1.33:1 M, el rojo para 1:1 M y el azul para 1:1.33 M

Se realizó un estudio para determinar las proporciones de los precursores donde se observó que a un exceso de  $\text{PbI}_2$  o MAI con una relación de (1.33 : 1 M y 1:1.33 M) no se regenera completamente, por lo tanto a relación 1:1 M muestra un efecto de regeneración completa como se observa en la figura 28.

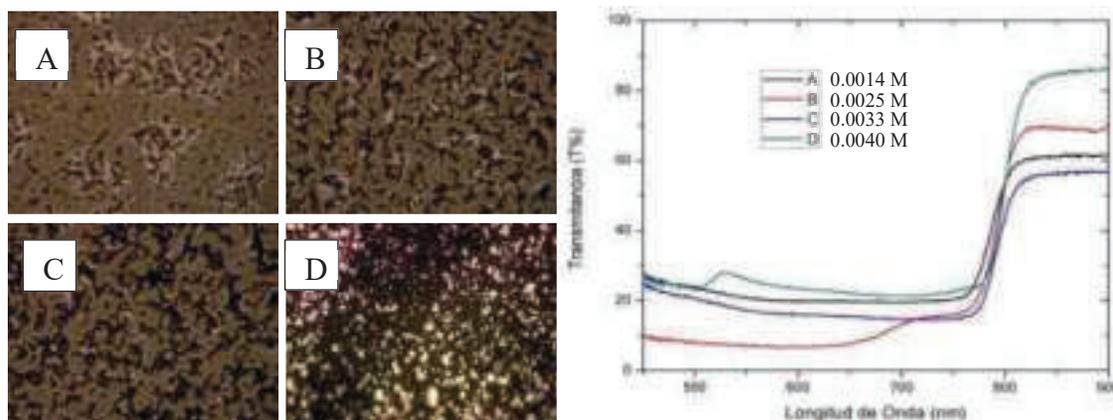


Figura 29. Fotografía de microscopía óptica a 10x y espectro UV-Visible de películas de Perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) sobre FTO aplicando MAI mediante *drop casting* a una concentración de 0.0033 M sobre una película de  $\text{PbI}_2$  a diferentes concentraciones a) 0.0014 M, b) 0.0025 M, c) 0.0033 M y d) 0.004 M.

La Figura 29 representa la película de perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) donde en el segundo paso se mantuvo a una concentración de 0.0033 M (figura 28c). En la Figura 29a se observan cristales grandes de color blanco, los cuales se pueden atribuir a un exceso en concentración del precursor MAI respecto al  $\text{PbI}_2$ , que sería material que no reaccionó, ya que estos cristales disminuyen al aumentar la concentración de  $\text{PbI}_2$ . Por otra parte, la Figura 29d tiene un fondo de color amarillo, lo que posiblemente representa un exceso de  $\text{PbI}_2$  respecto al MAI. El análisis de UV-visible reveló que hay presencia de  $\text{PbI}_2$  sin reaccionar por su señal característica a 550 nm (figura 29).

Una vez obtenida la perovskita con la formulación No.2 se comprobó que al sintetizarla con una relación 1:1 M de los precursores se obtiene una síntesis completa, por lo tanto estas películas se sometieron a degradación acelerada. La figura 30A muestra imágenes de las películas después de someterlas a degradación acelerada y la Figura 30 muestra que después de 5 minutos regresa al color gris oscuro, color inicial. Esto indica propiedades de reversibilidad de esta materia, las cuales se confirmaron con

espectroscopia UV-Visible, y donde se observó que el material degradado tiene las señales características del  $\text{PbI}_2$  (figura 31). Al secarse a temperatura ambiente, el material vuelve a mostrar la señal característica de perovskita, con una transmitancia mayor, por lo que se atribuyo a que la película pierde espesor de  $4\ \mu\text{m}$  a  $3.8\ \mu\text{m}$ [45,46].

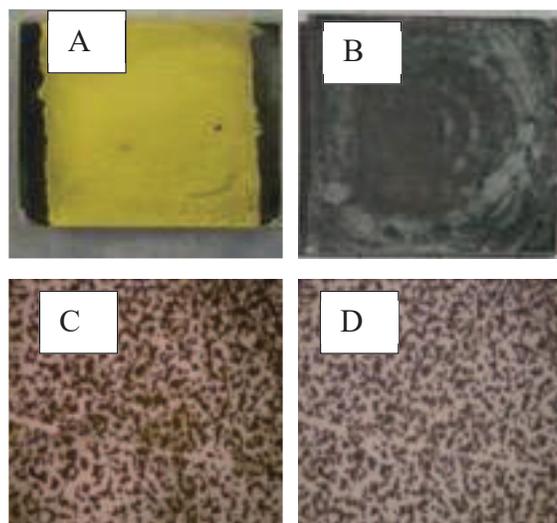


Figura 30. Fotografías de la perovskita después de someterla a degradación acelerada A) y después de 5 minutos de la degradación C) y su vista a través de microscopía óptica.

La figura 31, muestra los espectros UV-Visible de la perovskita a diferentes tiempos de degradación acelerada. En ella se observa que del tiempo 0 a 90 min (A-C) se mantiene la señal en  $800\ \text{nm}$ , característica de la perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Por otra parte, al degradarse completamente a una humedad mayor a  $80\ \%\text{HR}$  durante 45 minutos se observó la señal del  $\text{PbI}_2$ , lo que indica que la perovskita está completamente degradada. Se dejó secar durante 5 minutos a temperatura ambiente y después de la degradación esta volvió al color gris oscuro y manifestó nuevamente una señal en  $800\ \text{nm}$  por lo que se considera que la perovskita es reversible[49].

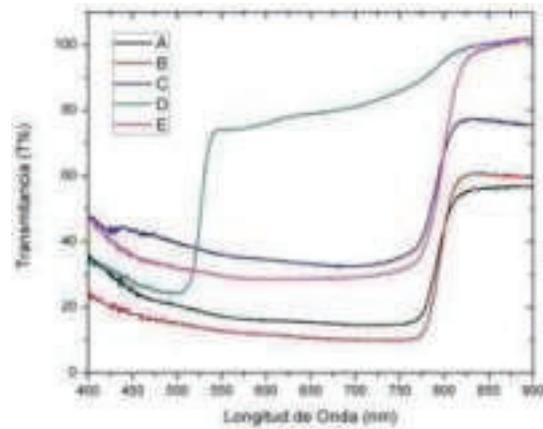


Figura 31. Espectro de UV- Vis de películas de Perovskita a diferentes tiempos de la degradación acelerada, donde A) 00 min / 28 % HR, B) 60 min / 6 % HR, C) 90 min / 88 % HR y D) 120 min / 100 % HR véase figura 2b.

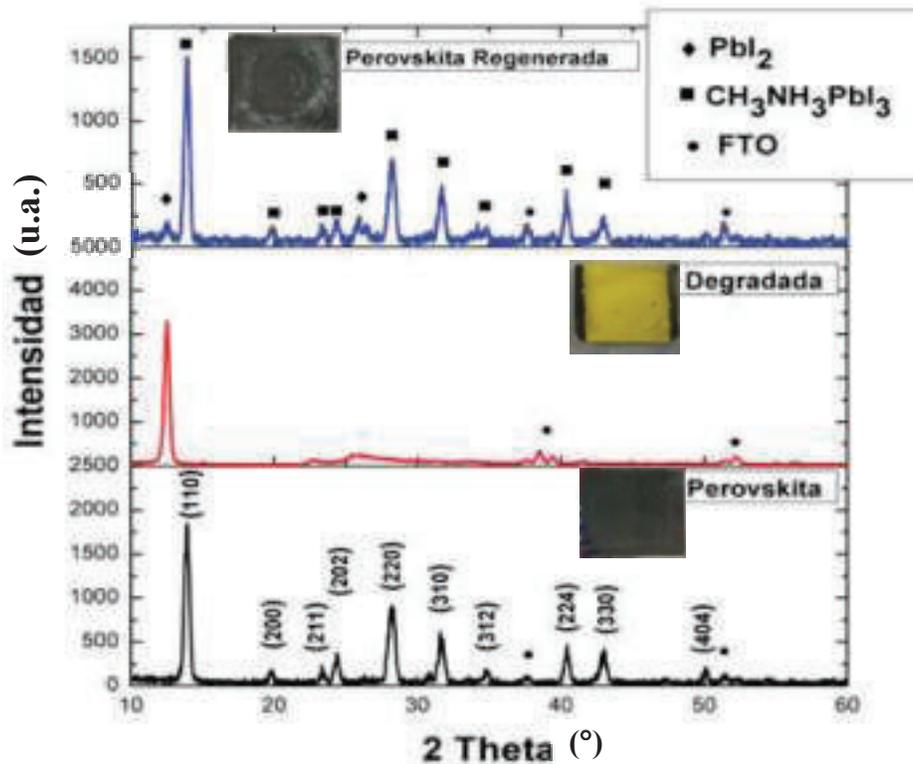


Figura 32. Difractograma DRX de perovskita degradada, Perovskita y perovskita regenerada.

La reversibilidad parcial se comprobó con el análisis de difracción de rayos X a 1.54 Å. El estudio reveló la obtención de perovskita tetragonal, al degradarse esta mostró gran similitud

al  $\text{PbI}_2$  y al regenerarse, la muestra es similar a la perovskita tetragonal, sin embargo aparece un nuevo pico de  $\text{PbI}_2$ .

Los patrones de DRX (Figura 32) muestran que todos los productos convertidos son la fase de perovskita, aunque queda algo de  $\text{PbI}_2$ . Las imágenes por MEB (Figura 33) se realizaron en Crestec lithography system modelo 9000C con una película de 4 nm de oro depositado por pulverización catódica. La caracterización por MEB reveló una cristalinidad (Figura 33B) que al regenerarse se pierde (Figura 33C), como lo indicó la división de los picos de difracción (004) y (220) cerca de los  $2\theta$  de  $28^\circ$  [7,48, 49].

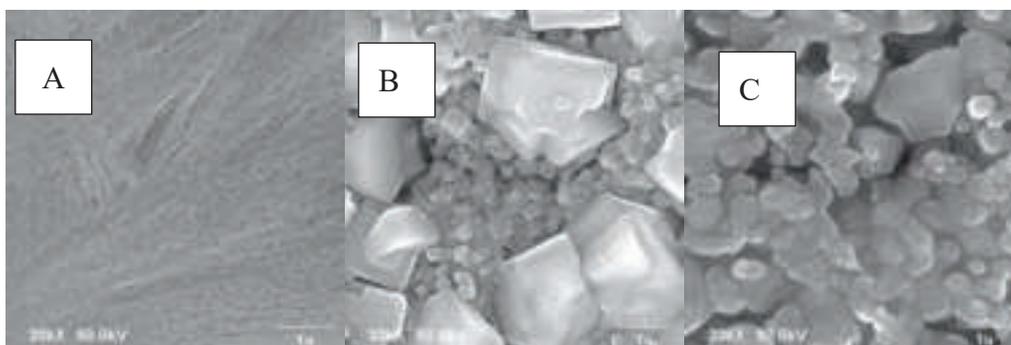


Figura 33. Imagen MEB a 20 kX de A)  $\text{PbI}_2$ , B) Perovskita y C) Perovskita regenerada.

### 4.3 Análisis de la degradación acelerada de la Perovskita $\text{MAPbI}_3$ y $\text{MAPbBr}_3$ por Spin Coating.

Para comprobar las concentraciones de precursores de síntesis de la Perovskita se realizó un estudio de la degradación acelerada de la Perovskita de bromuro de plomo y yoduro de plomo por spin coating a 3000 rpm. Éste mostró el espectro propio a una película de  $\sim 200$  nm [50,51], donde se observó la señal característica de la perovskita a los 750 nm – 800 nm, misma que se alcanza a distinguir en la perovskita regenerada.

La Figura 34 muestra el estudio de la perovskita  $\text{MAPbI}_3$  sometida a degradación acelerada, mostrando los espectros de UV-Visible antes y después del proceso de degradación. Se observa que la perovskita sintetizada por spin coating aumenta notablemente

la absorbancia y disminuye la transmitancia sin dejar a un lado la señal característica de este tipo de perovskita de 700 nm a 800 nm de longitud de onda [54].

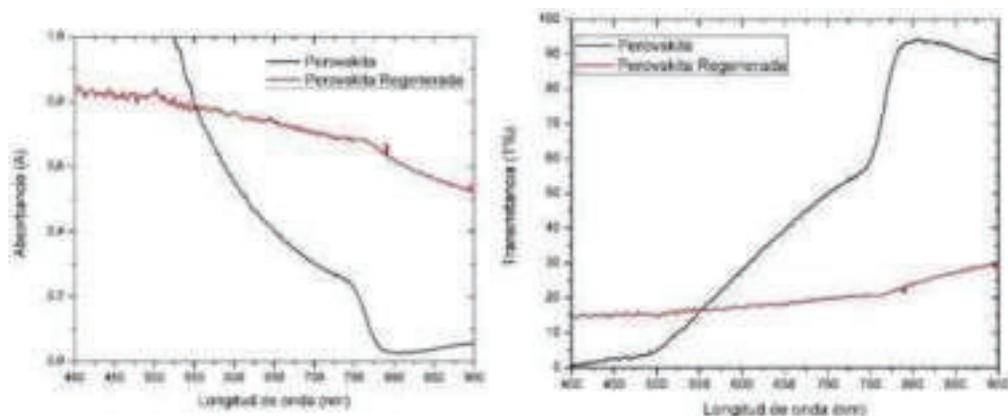


Figura 34. Espectro de UV-Visible de absorbancia y transmitancia de película de perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , antes y después de su degradación.

El estudio de DRX indicó mayor cambio en la descomposición del material, mostrando que aumenta notablemente el  $\text{PbI}_2$  como se muestra en la Figura 36, sin embargo, no muestra señal de  $\text{PbI}_2$  en el análisis de espectroscopía UV-Visible [44]. Se puede concluir que al regenerarse la perovskita ésta se opaca permitiendo un aumento en la absorbancia y una disminución en la transmitancia.

En el caso de la perovskita de tribromuro de plomo metilamonio (Figura 36) mostró el mismo efecto al regenerarse y aumenta notablemente la absorbancia sin perder su señal característica, lo que nos permite concluir que a comparación de la perovskita de yoduro, su señal característica permanece constante.

El cambio de las propiedades ópticas donde la perovskita aumenta su absorbancia y disminuye su transmitancia se le atribuye a que aumenta su rugosidad. Este efecto se estudió en la perovskita por drop castig donde al caracterizar por perfolometría este aumenta su espesor y rugosidad.

A diferencia de la perovskita en película delgada sintetizada por spin coating muestra mayor cambio en la descomposición del material mostrando que aumenta notablemente el  $\text{PbI}_2$  como se muestra en la Figura 36.

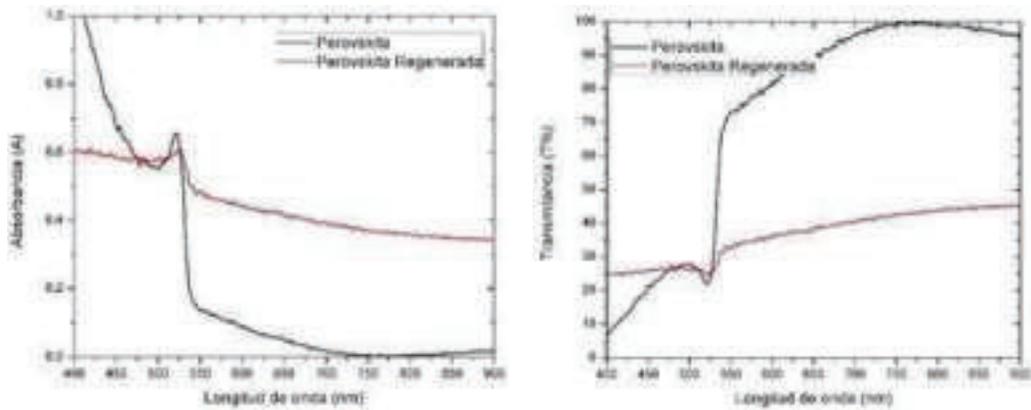


Figura 35. Espectro de UV-Vis de película de perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ , antes y después de su degradación.

La difracción de rayos X indica el proceso de degradación acelerada y regeneración de la perovskita, como se muestra en la Figura 36, con el aumento del tiempo y a humedad la difracción muestra los picos del  $\text{PbI}_2$  debido a la degradación. Sin embargo, de acuerdo con la ley de conservación de elementos, al menos otro producto de descomposición debería estar allí. Dado que no aparecen picos elementales de otras fases en este patrón, se puede atribuir que al producto  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  acuoso (hidratado). La Figura 37 muestra el difractograma de Rayos X de la perovskita de bromuro, sometida a degradación acelerada analizando antes y después del proceso de degradación donde se observa que se obtiene una cristalización cubica monocristalina, donde al someterse a proceso de degradación acelerada esta no cambia su estructura al regenerarse.

Con este estudio se puede concluir que la perovskita  $\text{MAPbI}_3$  no se regenera totalmente lo que cambia su rugosidad con mayor facilidad que la perovskita  $\text{MAPbBr}_3$  que solo cambia su rugosidad volviéndola opaca. La difracción de rayos X de alta resolución se utilizó para evaluar la pureza de la fase cristalina de las películas. El espectro de la película Figura 37 muestra claramente que la película está orientada (001) por lo tanto cuenta con una estructura cristalina cubica monocristalina [44]. Se sometió a degradación acelerada analizando antes y

después del proceso de degradación donde se observa que se obtiene una cristalización cubica monocristalina, reveló que no cambia su estructura al regenerarse.

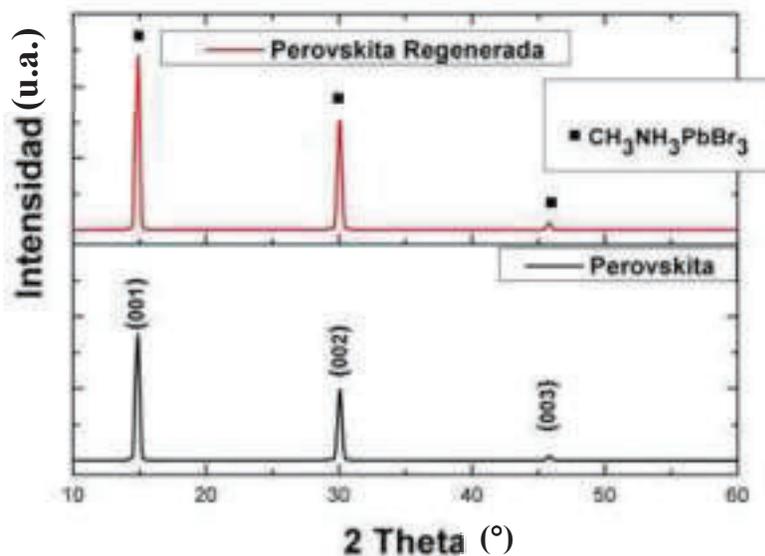


Figura 36. Difractograma DRX de Perovskita MAPbI y perovskita regenerada.

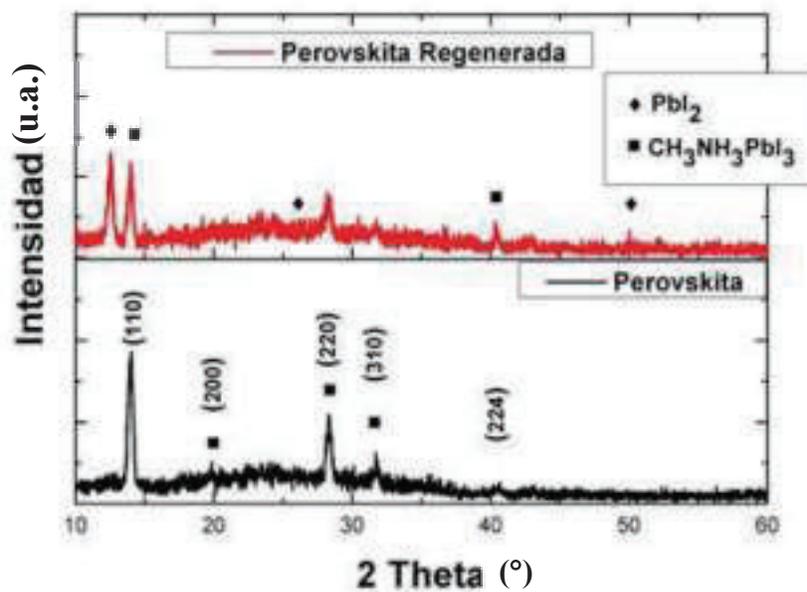


Figura 37. Difractograma DRX de Perovskita MAPbBr<sub>3</sub> y perovskita regenerada.

En este trabajo se demostró que la perovskita obtenida por *drop casting* en dos pasos se degrada en condiciones extremas de humedad y de radiación ultra violeta, sin embargo, ésta vuelve a regenerarse completamente una vez que el material se dejó de someterse a esas condiciones. La perovskita sintetizada por *spin coating* se demostró el mismo efecto. Se demostró que cuando la perovskita se sintetizó con la proporción 1:1 molar. Otros autores como Zhou et al, Zhu et al. demostraron que la perovskita se degrada con 40% y 80% de humedad relativa, respectivamente, y que no es posible regenerarla. El estudio para la perovskita de bromuro de plomo muestra que la cristalización no cambia al regenerarse por lo tanto estos resultados abren una puerta a la esperanza a las celdas solares basadas en perovskita.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

Las películas de perovskita fabricadas por *drop casting* a dos pasos mostraron mayor homogeneidad que las fabricadas por *drop casting* a un paso, por lo tanto, éste trabajo se desarrolló por el método de *drop casting* a dos pasos. De las diferentes proporciones de  $\text{PbI}_2$ :MAI que se probaron, se encontró que la proporción 1:1 M generó una reacción completa en la síntesis de perovskita y al someterla a degradación acelerada ésta se regeneró.

La proporción 1:1 M tanto las películas de perovskita de yodo como las de bromo tienen el mismo comportamiento de regenerarse.

El estudio de las películas de perovskita de yodo y de bromo fabricadas por *spin coating* utilizando las mismas concentraciones 1:1 M, mostró que las películas de perovskita de tribromuro de plomo metilamonio también se regeneran completamente cuando se somete a degradación acelerada.

Con este estudio se puede concluir que al someter la perovskita a degradación acelerada ayuda a determinar su comportamiento a condiciones extremas que afectan su estabilidad. Sin embargo, la proporción de precursores juegan un papel importante en la degradación de la perovskita  $\text{MAPbI}_3$  y  $\text{MAPbBr}_3$  ya que en los estudios de síntesis por *drop casting* y *spin coating* mostraron que reacciona completamente, sin embargo, para la perovskita  $\text{MAPbI}_3$  mostró una reversibilidad parcial y la  $\text{MAPbBr}_3$  una reversibilidad completa.

## **PERSPECTIVAS FUTURAS**

Estudiar a detalle la degradación acelerada para estandarizar un proceso que permita simular la reversibilidad de la perovskita y el tiempo de regeneración.

Comparar los diferentes métodos de síntesis de perovskita al someterse a degradación acelerada.

Realizar estudios de las propiedades eléctricas la perovskita a degradación acelerada.

Fabricar distintos dispositivos para observar con mayor detalle el efecto que tiene la degradación acelerada en nuestro material.

## REFERENCIAS

### BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Zhou, T. Zhou, Y. Tian, X. Zhu, y Y. Tu, “Perovskite-Based Solar Cells : Materials , Methods , and Future Perspectives”, *J. Nanomater.*, vol. 2018, núm. 2018, pp. 1–15, 2017.
- [2] M. A. Green, A. Ho-Baillie, y H. J. Snaith, “The emergence of perovskite solar cells”, *Nat. Photonics*, vol. 8, p. 506, jun. 2014.
- [3] N. G. Park, “Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology”, *Mater. Today*, vol. 18, núm. 2, pp. 65–72, 2015.
- [4] K. A. Bush *et al.*, “Minimizing Current and Voltage Losses to Reach 25% Efficient Monolithic Two-Terminal Perovskite–Silicon Tandem Solar Cells”, *ACS Energy Lett.*, vol. 3, núm. 9, pp. 2173–2180, sep. 2018.
- [5] J. Zhao *et al.*, “Investigation of the Hydrolysis of Perovskite Organometallic Halide CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> in Humidity Environment”, *Sci. Rep.*, vol. 6, núm. February, p. 21976, 2016.
- [6] D. Li *et al.*, “Humidity-Induced Grain Boundaries in MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Films”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, núm. 12, pp. 6363–6368, 2016.
- [7] Y. Han *et al.*, “Degradation observations of encapsulated planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells at high temperatures and humidity”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, núm. 15, pp. 8139–8147, 2015.
- [8] K. Lin *et al.*, “Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent”, *Nature*, vol. 562, núm. 7726, pp. 245–248, 2018.
- [9] J. Burschka *et al.*, “Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells”, *Nature*, vol. 499, p. 316, jul. 2013.
- [10] X. Liu *et al.*, “Organic-inorganic halide perovskite based solar cells-revolutionary progress in photovoltaics”, *Inorg. Chem. Front.*, vol. 2, núm. 4, pp. 315–335, 2015.
- [11] A. M. Glazer, “The classification of tilted octahedra in perovskites”, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 28, núm. 11, pp. 3384–3392, 1972.

- [12] R. J. D. Tilley, *Perovskites: Structure-Property Relationships*. Wiley, 2016.
- [13] M. T. Sebastian, *Dielectric Materials for Wireless Communication*. Elsevier Science, 2010.
- [14] T. M. Nam-Gyu Park, Michael Grätzel, *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures*, Ilustrada. Springer, 2016.
- [15] D. B. Mitzi, “Templating and structural engineering in organic–inorganic perovskites”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, núm. 1, pp. 1–12, 2001.
- [16] T. Minemoto, “Perovskite solar cells”, *Lab. & Ritsumeikan Univ. All rights.* .
- [17] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, y H. J. Snaith, “Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites”, *Science (80-. )*, vol. 338, núm. 6107, pp. 643 LP – 647, nov. 2012.
- [18] H.-S. Kim *et al.*, “Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%”, *Sci. Rep.*, vol. 2, p. 591, ago. 2012.
- [19] M. Liu, M. B. Johnston, y H. J. Snaith, “Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition”, *Nature*, vol. 501, p. 395, sep. 2013.
- [20] S. D. Stranks *et al.*, “Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber”, *Science (80-. )*, vol. 342, núm. 6156, pp. 341 LP – 344, oct. 2013.
- [21] G. Xing *et al.*, “Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing”, *Nat. Mater.*, vol. 13, p. 476, mar. 2014.
- [22] Z.-K. Tan *et al.*, “Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite.”, *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, núm. 9, pp. 687–692, sep. 2014.
- [23] F. Deschler *et al.*, “High Photoluminescence Efficiency and Optically Pumped Lasing in Solution-Processed Mixed Halide Perovskite Semiconductors”, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, núm. 8, pp. 1421–1426, abr. 2014.
- [24] A. Poglitsch y D. Weber, “Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy”, *J. Chem. Phys.*, vol. 87, núm. 11, pp. 6373–6378, 1987.

- [25] M. T. Weller, O. J. Weber, P. F. Henry, A. M. Di Pumpo, y T. C. Hansen, “Complete structure and cation orientation in the perovskite photovoltaic methylammonium lead iodide between 100 and 352 K”, *Chem. Commun.*, vol. 51, núm. 20, pp. 4180–4183, 2015.
- [26] T. Kerdcharoen y C. Wongchoosuk, *11 – Carbon nanotube and metal oxide hybrid materials for gas sensing*. Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [27] B. F. Kourosh Kalantar-zadeh, *Nanotechnology-Enabled Sensors*, Springer. Melbourne, Victoria, Australia, 2008.
- [28] N. Ahn, D. Y. Son, I. H. Jang, S. M. Kang, M. Choi, y N. G. Park, “Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, núm. 27, pp. 8696–8699, 2015.
- [29] Cpmt.org, Univerisy of Louisville, S. E. Spincoating, Brewer Science, y University of Louisville, “Spin Coating Theory”, <https://louisville.edu/micronano/files/documents/standard-operating-procedures/SpinCoatingInfo.pdf/view>, núm. October, pp. 2–3, 2013.
- [30] D. Garcia, S. J., Bausa, L. E., & Jaque, *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. Hoboken, NJ, 2005.
- [31] G. F. I. B. Henderson, “Optical Spectroscopy of Inorganic Solids”, vol. 0340, núm. 1990, 1989.
- [32] D. W. H. Heidcamp, “Cell Biology Laboratory Manual”, *Biology Department, Gustavus Adolphus College*,. [En línea]. Disponible en: <http://homepages.gac.edu/~cellab/chpts/chpt1/intro1.html>.
- [33] E. Moore, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR): Methods, Analysis and Research Insights*. Nova Science Publishers, Incorporated, 2016.
- [34] T. Piqué y A. Vázquez, “Uso de espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento”, *Concreto y Cem. Investig. y Desarro.*, vol. 3, núm. 2, pp. 62–71, 2012.
- [35] C. Müller *et al.*, “Water Infiltration in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: Fast and Inconspicuous”, *Chem. Mater.*, vol. 27, núm. 22, pp. 7835–7841, 2015.
- [36] D. B. S. L. S. K. G. Subhadra, *Atomistic Properties of Solids*. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2011.

- [37] D. R. ; P. P. P. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los materiales*, Cuarta. Cengage Learning, 2004.
- [38] G. Binnig and H. Rohrer, “Scanning tunneling microscopy”, *Helv. Phys. Acta*, vol. 55, pp. 726–735, 1982.
- [39] T. Baikie *et al.*, “Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> for solid-state sensitised solar cell applications”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, núm. 18, p. 5628, 2013.
- [40] A. M. A. Leguy *et al.*, “Reversible hydration of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> in films, single crystals, and solar cells”, *Chem. Mater.*, vol. 27, núm. 9, pp. 3397–3407, 2015.
- [41] J. Yang, B. D. Siempelkamp, D. Liu, y T. L. Kelly, “Investigation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using in situ techniques”, *ACS Nano*, vol. 9, núm. 2, pp. 1955–1963, 2015.
- [42] G. Abdelmageed *et al.*, “Mechanisms for light induced degradation in MAPbI<sub>3</sub> perovskite thin films and solar cells”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, núm. 23, pp. 0–5, 2016.
- [43] T. A. Berhe *et al.*, “Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, núm. 2, pp. 323–356, 2016.
- [44] M. Habibi, M.-R. Ahmadian-Yazdi, y M. Eslamian, “Optimization of spray coating for the fabrication of sequentially deposited planar perovskite solar cells”, *J. Photonics Energy*, vol. 7, núm. 2, p. 022003, 2017.
- [45] J. Idígoras, A. Todinova, J. R. Sánchez-Valencia, A. Barranco, A. Borrás, y J. A. Anta, “The interaction between hybrid organic–inorganic halide perovskite and selective contacts in perovskite solar cells: an infrared spectroscopy study”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, núm. 19, pp. 13583–13590, 2016.
- [46] M. A. Pérez-Osorio *et al.*, “Vibrational Properties of the Organic-Inorganic Halide Perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> from Theory and Experiment: Factor Group Analysis, First-Principles Calculations, and Low-Temperature Infrared Spectra”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, núm. 46, pp. 25703–25718, 2015.
- [47] J. Caram, N. Budini, y R. D. Arce, “Analysis of substrate coverage of hybrid halide perovskite thin films deposited on glass”, *Matéria (Rio Janeiro)*, vol. 23, 2018.

- [48] Y. K. Ren *et al.*, “Facile fabrication of perovskite layers with large grains through a solvent exchange approach”, *Inorg. Chem. Front.*, vol. 5, núm. 2, pp. 348–353, 2018.
- [49] M. Xie *et al.*, “Fully Solution-Processed Semi-Transparent Perovskite Solar Cells With Ink-Jet Printed Silver Nanowires Top Electrode (Solar RRL 2/2018)”, *Sol. RRL*, vol. 2, núm. 2, p. 1770152, 2018.
- [50] W. Peng *et al.*, “Solution-Grown Monocrystalline Hybrid Perovskite Films for Hole-Transporter-Free Solar Cells”, *Adv. Mater.*, vol. 28, núm. 17, pp. 3383–3390, 2016.
- [51] X. Li *et al.*, “A vacuum flash{\textendash}assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells”, *Science (80-. )*, vol. 8060, núm. June, pp. 1–10, 2016.
- [52] N. Ahn, S. Min Kang, J.-W. Lee, M. Choi, y N.-G. Park, *Thermodynamic regulation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> crystal growth and its effect on photovoltaic performance of perovskite solar cells*, vol. 3. 2015.
- [53] L. Yang, A. Barrows, D. Lidzey, y T. Wang, *Recent progress and challenges of organometal halide perovskite solar cells*, vol. 79. 2016.
- [54] J. L. Barnett, V. L. Cherrette, C. J. Hutcherson, y M. C. So, “Effects of Solution-Based Fabrication Conditions on Morphology of Lead Halide Perovskite Thin Film Solar Cells”, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2016, 2016.

## ANEXOS

### Congresos

- Participación en el Coloquio Bienal en Ciencia de Materiales XII en la Universidad de Sonora en 2017 con el tema de síntesis y caracterización de perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  para seguimiento de su degradación a través de la microscopía óptica.
- Participación en la Reunion Universitaria de Investigación en Materiales 2017 en la Universidad de Sonora con el tema de Estudio de la degradación acelerada de Perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) a través de microscopía óptica.
- Participación en el IV Congreso Multidisciplinario de Ciencias Aplicadas en Latinoamérica en la Universidad Autónoma de Yucatán en 2018 con el tema de Análisis de la degradación acelerada de la perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ).

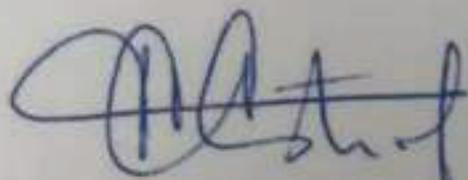
### Estancias

- Estancia en la Universidad de Texas en Dallas, en Natural Science and Engineering Research Laboratory (NSERL), en el grupo de trabajo del Dr. Manuel Quevedo López, durante el periodo, 1ro de enero del 2018 al 30 de junio del 2018.

## DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

La información generada en esta tesis es propiedad intelectual de la Universidad de Sonora y del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM). Se permiten y agradecen las citas breves del material contenido en esta tesis sin permiso especial del director de tesis, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente. Para la reproducción parcial o total de la tesis con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita del Director de la Tesis.

La publicación en comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en esta tesis, deberá dar los créditos al DIPM, previa autorización escrita del manuscrito en cuestión del director de tesis.



Dra. Teresa del Castillo Castro

Jefe del Departamento



# Análisis de la degradación acelerada de la perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ).

Merida Sotelo-Lerma<sup>1</sup>, Martin E. Dominguez-Rodriguez<sup>1</sup>, Marcos Alan Cota Leal<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México.  
msotelo@guaymas.uson.mx, eduardo\_dominguezr@hotmail.com, marcoscota@hotmail.com

## 1. Resumen

Se estudió la degradación de la perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) a través de un método de degradación acelerada. La perovskita en estudio se sintetizó por un método secuencial por la técnica de *drop casting*. Se lograron obtener películas uniformes de color negro de 3.8  $\mu\text{m}$  de espesor. La degradación acelerada se realizó en el equipo QV Accelerated Weathering Tester Q-Lab. Las películas de perovskita fueron caracterizadas por microscopía óptica, espectroscopia UV-Vis, Difracción de Rayos X y Microscopía electrónica de barrido. Los resultados mostraron que la degradación de la perovskita es reversible cuando ya no está expuesta a la humedad.

## 2. Introducción

Las celdas solares son dispositivos que convierten la energía del sol en energía eléctrica de manera directa. Las perovskitas de halogenuros híbridos inorgánicos-orgánicos que contienen metales del grupo 14 ( $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) en la posición B de la estructura ( $\text{ABX}_3$ ) y cationes orgánicos en la posición A, atraen interés debido a sus buenas propiedades óptico-electrónicas y fácil fabricación a bajas temperaturas. Las celdas solares basadas en perovskita han demostrado ser el camino hacia un mayor aprovechamiento de esta fuente energética. Este tipo de celdas solares han incrementado de manera exponencial su eficiencia desde un 3% a más del 20% en los últimos 9 años. Se prevé que los módulos solares de perovskita costarán alrededor de \$ 0.30 por vatio pico, que es significativamente más bajo que los módulos solares de silicio (1 dólar por watt), CIGS (0,55 dólares por watt) y CdTe (0,67 dólares por watt), lo que demuestra la competitividad de las celdas solares de perovskita. H. Snaith menciona que con tan solo 1 Kg de



$\text{PbCl}_2$  (un precursor de la síntesis de uno de los tipos de perovskita) es suficiente para cubrir  $1000 \text{ m}^2$  de película con un espesor de  $200 \text{ nm}$  y con un método de fabricación muy sencillo<sup>[1,2]</sup>. Además, esta tecnología fue seleccionada como uno de los mayores avances científicos del 2013 por los editores de Science y Nature<sup>[3,4]</sup>.

Sin embargo, la inestabilidad de las perovskitas en ambientes húmedos ha sido un gran problema, lo que dificulta su aplicación práctica en celdas solares. En vista al desarrollo de esta tecnología fotovoltaica basada en perovskita se hace necesario la generación de nuevos conocimientos en el tema de estabilidad de la perovskita y la implementación de nuevos procesos que permitan la fabricación de la perovskita de alta calidad y a niveles industriales. Enfocados en estos puntos, seguramente se tendrá un gran avance en la eficiencia de celdas solares y de bajo costo que permitan el abastecimiento de energía en el país y en el mundo.

### 3. Condiciones Experimentales

#### 3.1. Materiales

Yoduro de Plomo ( $\text{PbI}_2$ , Sigma Aldrich 99.9985% de pureza), yoduro de metilamonio (MAI),  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ , Sigma Aldrich 99.998% de pureza), dimetilsulfóxido ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ , Fermont 98.6% de pureza), 2-propanol o isopropanol, ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , Sigma Aldrich 99% de pureza).

#### 3.2. Síntesis de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

El proceso de síntesis de la perovskita se realizó de manera secuencial por el método de drop casting como se observa en la figura 1. En un primer paso se depositó  $300 \text{ uL}$  de una solución  $1 \text{ mM}$  de  $\text{PbI}_2$  en DMSO sobre el sustrato de FTO, una vez depositado se horneó por una hora a  $120^\circ\text{C}$  para la evaporación del solvente y formación de una película de color amarillo. Posteriormente sobre esta película, se depositaron  $300 \text{ uL}$  de una solución  $1 \text{ mM}$  de yoduro de metilamonio en isopropanol. Se dejó evaporar el isopropanol a  $60^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Se obtuvo una película de color negro, característico de la formación de la perovskita. El espesor fue de  $3.8 \text{ }\mu\text{m}$ .

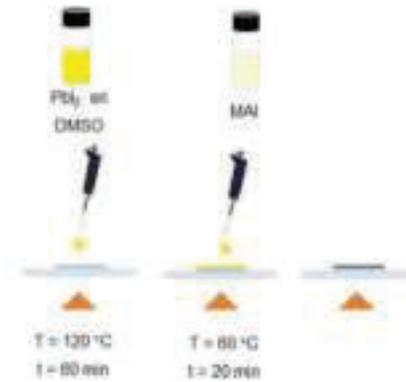


Figura 1. Proceso de depósito de perovskita en FTO donde a) representa el depósito de 300  $\mu$ L de alícuota de  $PbI_2$  y b) depósito de alícuota de MAI.

### 3.3. Degradación acelerada de la perovskita

Las películas de perovskita se sometieron a degradación acelerada durante dos horas en el equipo QUV Accelerated Weathering Tester–Qlab, como se muestra en la figura 2. En la primera hora se irradió luz ultravioleta (UV) ( $0.68 \text{ W/m}^2$ ) y en la segunda hora se sometió a 100% de humedad relativa (HR%) en oscuridad, como se muestra en la figura 3.

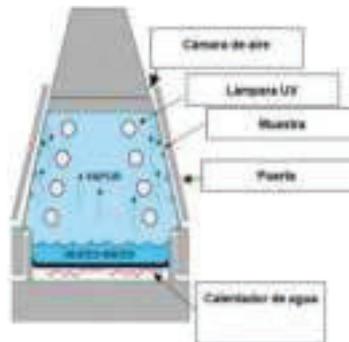


Figura 2. Diagrama de funcionamiento del equipo QUV Accelerated Weathering Tester – Q lab.

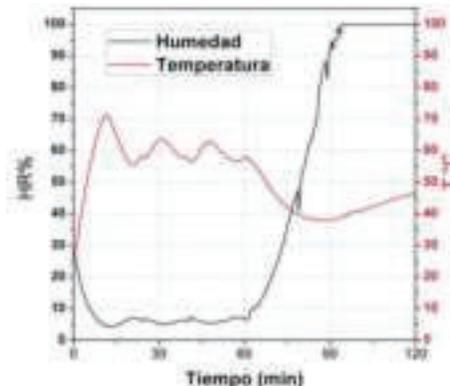


Figura 3. Cambio de temperatura y %HR con respecto al tiempo.



### 3.4 Caracterización

El estudio de la morfología se realizó por microscopía electrónica de barrido en Cres-tec lithography system cable modelo 9000C. Microscopía óptica se hizo utilizando el microscopio invertido OPTO-EDU modelo A33.0901; el análisis se realizó a 20x sin filtro de luz. Las propiedades ópticas fueron analizadas por espectroscopía de UV-Vis en un equipo Perkin Elmer Lamda-20. El estudio estructural se hizo por difracción de rayos X en el Rigaku Ultima III X-ray diffractometer.

## 4. Resultados y discusión.

Como muestra de comparación se realizó una degradación de una película de perovskita a condiciones ambiente y fue analizada por microscopía óptica al día 0, 7, 15 y 30. En la figura 4 se puede observar que hasta el día 30 ya existe una degradación notable debido al color amarillo presente.

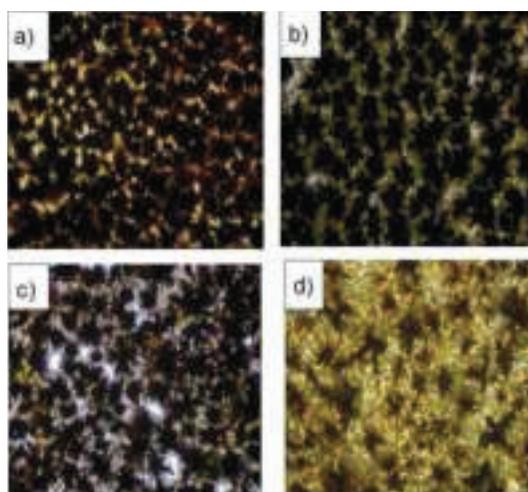


Figura 4. Vista de microscopio óptico de la película A) 0 días, B) 7 días, C) 15 días, y D) 30 días.

En la figura 5 se observan las fotografías de las películas de perovskita expuesta a una degradación acelerada. Se puede observar que fueron suficientes únicamente 2 horas para que el proceso de degradación de la perovskita se diera. Por otro lado, la película una vez retirada de la cámara de degradación requiere de tan sólo 5 minutos, a condiciones ambiente de 23°C y 40% HR. Esto se demostró en su caracterización óptica, estructural y morfológica.

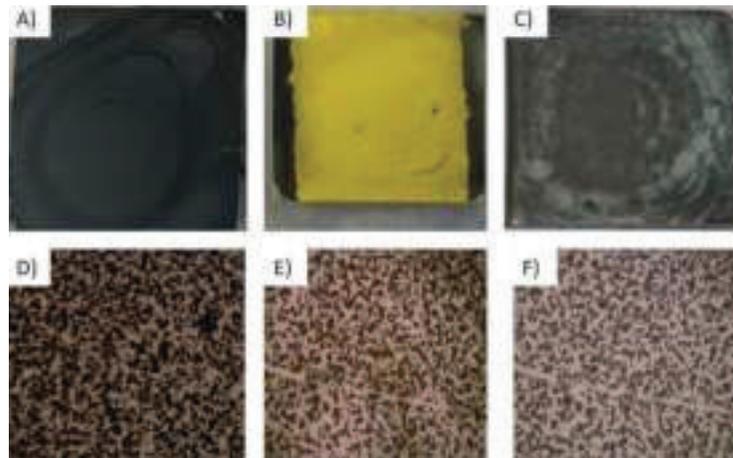


Figura 5. Fotografías y microscopi óptica de perovskita (A, D), perovskita degradada (B, E) y perovskita recuperada (C, F).

#### 4.1. Espectroscopia UV-Visible.

En la Figura 6, se muestran los espectros de la perovskita a diferentes tiempos de la degradación acelerada, donde se observa que de 0 a 60 min se tienen cambios sobre el porcentaje de transmitancia de la película de perovskita, aun así, se sigue observando el espectro característico.<sup>[5,6]</sup> Por otro lado, al exponerse a una humedad mayor a 80 %HR la perovskita se degrada quedando sólo el precursor  $PbI_2$  como se muestra su espectro característico en la figura 6.<sup>[7]</sup> Una vez retirada la película de la cámara de degradación, a los 5 minutos de estar expuesta al ambiente la película es regenerada, esta vuelve a oscurecerse y mostrar nuevamente el espectro característico de la perovskita por lo que se considera que es reversible.<sup>[8-11]</sup>

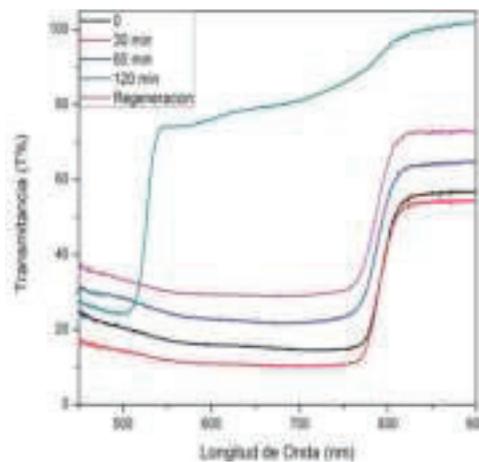


Figura 6. Espectro de UV-Vis de películas de Perovskita a diferentes tiempos de la degradación acelerada, donde 00 min / 28 %HR, 60 min / 6 %HR, 90 min / 88 %HR, 120 min / 100 %HR y regenerada.



### 4.2 Difracción de Rayos X.

En la figura 7 se muestra el patrón de difracción de rayos x. En éste se observa claramente las reflexiones de los planos (110), (220), y (310) característicos de perovskita.<sup>[12]</sup> La difracción de rayos X indica el proceso de degradación acelerada y regeneración de la perovskita, como se muestra en la figura 7, con el aumento del tiempo y la humedad, se va presentando el patrón de difracción para  $PbI_2$  debido a la degradación.<sup>[13,14]</sup> Una vez regenerada se puede observar que en el espectro de difracción para la película regenerada reaparece el patrón de difracción de la perovskita y disminuye a una mínima intensidad el patrón de  $PbI_2$ .

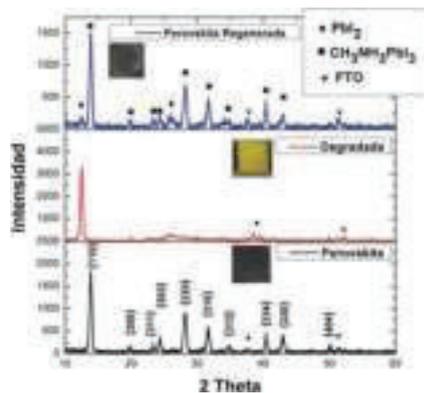


Figura 7. Patrón de difracción de rayos x para perovskita, perovskita degradada y regenerada.

### 4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En la figura 8 se muestran las imágenes de MEB. Se observa que para la perovskita antes de su degradación se muestran grandes cristales de alrededor de  $1 \mu m$  y así como también una distribución de cristales de aproximadamente  $250 nm$ . En la figura 8b se observa la película degradada, la cual presenta una apariencia no homogénea sin algún patrón de cristales. Una vez regenerada la película, se puede observar que vuelven a generar una distribución cristales los cuales parecen suavizados, debido a la nueva recristalización del material.

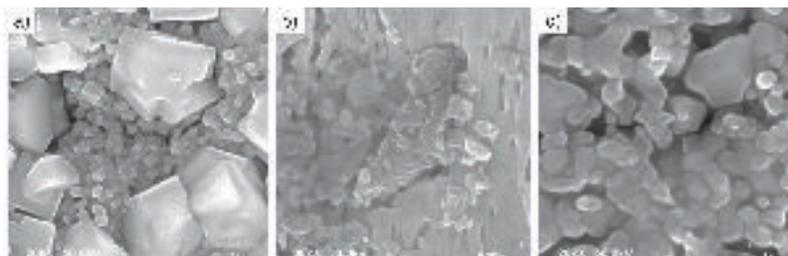


Figura 8. Micrografía MEB a 20 kX de, a) perovskita, b) perovskita degradada y c) perovskita recuperada.



## 5. Conclusiones

Con base al análisis de degradación acelerada, se logró estudiar rápidamente la descomposición de la perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Los resultados demostraron que en estas condiciones, la perovskita se degrada ya que se disuelve la sal de yoduro de metilamonio y queda una película de  $\text{PbI}_2$  (insoluble en agua) sobre el sustrato (FTO). Pero una vez que termina el proceso de degradación acelerada, se recupera la película de perovskita, con una superficie suavizada, que seguramente será de beneficio cuando se elaboren las otras capas de los materiales que constituirán la celda solar.

## 6. AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue financiado por CONACYT/Problemas Nacionales 2015-01-1739. Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora por facilitar las instalaciones para el estudio en degradación acelerada y equipo de espectroscopia UV-Visible y a la University of Texas at Dallas por las caracterizaciones de DRX.

## 7. Bibliografía

1. H. J. Snaith, Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, V. 4, 3623–3630, (2013).
2. F. H. Alharbi and S. Kais, Theoretical limits of photovoltaics efficiency and possible improvements by intuitive approaches learned from photosynthesis and quantum coherence, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, V. 43, 1073–1089, (2015).
3. Science, 2013 Runners-Up. Newcomer juices up the race to harness sunlight, *Science*, V. 342, 1438, (2013).
4. N. N. Features, 365 days: Nature's 10., *Nature*, V. 504, 357, (2013).
5. Menglan, X. *et al.* Fully Solution-Processed Semi-Transparent Perovskite Solar Cells With Ink-Jet Printed Silver Nanowires Top Electrode. *Sol. RRL*, V 2, 1700184, (2018).
6. Abdelmageed, G. *et al.* Mechanisms for light induced degradation in  $\text{MAPbI}_3$  perovskite thin films and solar cells. *Appl. Phys. Lett.* V. 109, 233905, (2016).
7. Melvin, A. A. *et al.* Lead iodide as a buffer layer in UV-induced degradation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  films. *Sol. Energy* V. 159, 794–799 (2018).
8. Xie, M. *et al.* Fully Solution-Processed Semi-Transparent Perovskite Solar Cells With Ink-Jet Printed Silver Nanowires Top Electrode (Solar RRL 2/2018). *Sol. RRL* V. 2, 1770152, (2018).



9. Song, Z. *et al.* Perovskite Solar Cell Stability in Humid Air: Partially Reversible Phase Transitions in the  $\text{PbI}_2\text{-CH}_3\text{NH}_3\text{I-H}_2\text{O}$  System. *Adv. Energy Mater.* V. 6, 1–7, (2016).
10. Leguy, A. M. A. *et al.* Reversible hydration of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  in films, single crystal and solar cells. *Chem. Mater.* V. 27, 3397–3407, (2015).
11. Halder, A., Choudhury, D., Ghosh, S., Subbiah, A. S. & Sarkar, S. K. Exploring Thermochromic Behavior of Hydrated Hybrid Perovskites in Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* V. 6, 3180–3184, (2015).
12. Phillips, L. J. *et al.* Maximizing the optical performance of planar  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  hybrid perovskite heterojunction stacks. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, V. 147, 1–7, (2015).
13. Yuan, H. *et al.* Degradation of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Structures through Light and Electron Beam Driven Ion Migration. *J. Phys. Chem. Lett.* V. 7, 561–566, (2016).
14. Zhao, J. *et al.* Investigation of the Hydrolysis of Perovskite Organometallic Halide  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  in Humidity Environment. *Sci. Rep.* V. 6, 21976, (2016).