



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS
Y ARTES DE CHIAPAS

UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ENERGÍAS RENOVABLES

**SÍNTESIS DE PEROVSKITAS
PARA APLICACIONES EN CELDAS
SOLARES**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**Maestro en Materiales y Sistemas
Energéticos Renovables**

PRESENTA:

Vicente Pérez Madrigal

DIRECTORES DE TESIS:

**Dr. José Francisco Pola Albores
Dr. Óscar Felipe Amelines Sarria**

ASESORA:

Dra. Bertha Oliva Aguilar Reyes



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS
Dirección de Investigación y Posgrado



Tuxtla Gutiérrez, Chiapas
06 de marzo de 2018
Oficio No. DIP- 318/2018

C. Vicente Pérez Madrigal
Candidato al Grado de Maestro en
Materiales y Sistemas Energéticos Renovables
P r e s e n t e.

En virtud de que se me ha hecho llegar por escrito la opinión favorable de la Comisión Revisora que analizó su trabajo terminal denominado "**Síntesis de perovskitas para aplicaciones en celdas solares**", y que dicho trabajo cumple con los criterios metodológicos y de contenido, esta Dirección a mi cargo le autoriza la impresión del documento mencionado, para la defensa oral del mismo, en el examen que usted sustentará para obtener el Grado de Maestro en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables. Se le pide observar las características normativas que debe tener el documento impreso y entregar en esta Dirección un tanto empastado del mismo

Atentamente

"Por la Cultura de mi Raza"


Dra. Magnolia Solís López
Directora.



**DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN
Y POSGRADO**

C.c.p. Expediente

Unidad de Estudios de Posgrado
Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. México
Libramiento Norte Poniente No 1150. C.P. 29000
Teléfono: 61-70440 Ext.4360.
investigacionyposgrado@unicach.mx

*”Investigación es lo que hago cuando no sé lo que
estoy haciendo”.*

Wernher Von Braun.

Dedicatoria

A Dios.

A mi madre: Deici.

A mi padre: Vicente.

A mi esposa: Karina Alejandra.

A mi hermana: Maria Guadalupe.

A mi sobrino: El pequeño Darío.

Agradecimientos

A mi asesor el Dr. José Francisco Pola Albores por su apoyo, tiempo y por compartir conmigo sus invaluable conocimientos en este proyecto que hicieron posible que este proyecto sea una realidad.

A mi asesor el Dr. Óscar Felipe Amelines Sarria por haberme guiado en la elección del tema de esta tesis y por su valioso apoyo.

A mi asesora la Dra. Bertha Oliva Aguilar Reyes, por su colaboración, apoyo y atenciones durante mi estancia en el Instituto de Investigaciones en Materiales, unidad Morelia (UNAM).

A la Dra. Hailin Zhao Hu por recibirme en su laboratorio y el apoyo brindado en mi estancia en el IER-UNAM.

A mi Comité de tesis por su tiempo, su trabajo y valiosos comentarios durante y al final de la presentación de este trabajo. Gracias a los doctores: Dra. Edna Iris Ríos Valdovinos y Dr. Héber Vilchis Bravo.

A CONACYT por la beca otorgada para poder desarrollar este trabajo de investigación.

A la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas por la oportunidad que me brindó en esta etapa de mi formación académica y profesional.

Finalmente a mis compañeros de grupo por su amistad y apoyo en esta etapa.

Índice general

Nomenclatura y Acrónimos	6
Resumen	7
Abstract	8
Introducción	9
1. Fundamentos Teóricos y Antecedentes	11
1.1. Celdas Solares	11
1.1.1. Diodo Solar	11
1.1.2. Celdas Convencionales	12
1.1.2.1. Generaciones de las Celdas Fotovoltaicas	12
1.2. Celdas Solares Orgánicas Híbridas (HOIPs)	14
1.2.1. Perovskitas	15
1.2.2. Estructura, propiedades, usos, síntesis, evaluación y eficiencia	16
1.2.3. Antecedentes de aplicaciones de perovskitas	18
1.2.4. Antecedentes de las perovskitas híbridas	20
1.3. Planteamiento del problema	24
1.4. Justificación	24
1.5. Objetivo general y objetivos particulares	25
1.6. Hipótesis	25
2. Materiales y Métodos	26
2.1. Materiales	26
2.2. Síntesis de las Perovskitas	26
2.2.1. Formación del gel-xerogel de $\text{SrFeO}_{2.5}$	27
2.2.2. Formación del gel-xerogel de FeLaO_3	28
2.2.3. Formación del gel-xerogel de LaMoO_3	29
2.2.4. Formación de las perovskitas simples(etapa de calcinación)	29
2.2.5. Síntesis del haluro orgánico	31
2.2.6. Síntesis de la Perovskita IPA- PbI_3	32
2.2.7. Síntesis de la Perovskita IPA- SnI_3	33
2.3. Técnicas de Caracterización	35
2.3.1. Caracterización elemental	35
2.3.1.1. MEB-EDS	35
2.3.2. Caracterización estructural	36
2.3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	36
2.3.3. Caracterización óptica	37
2.3.3.1. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	37
2.3.3.2. Espectroscopía Raman	39

2.3.3.3. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	39
2.4. Caracterización eléctrica	40
2.4.1. Fotocorriente	40
2.4.2. Curva I-V	41
3. Resultados y discusión	42
3.1. Caracterización MEB	42
3.1.1. Caracterización por MEB del SrFeO _{2.5}	42
3.1.2. Caracterización por MEB del FeLaO ₃	46
3.1.3. Caracterización por MEB del LaMoO ₃	49
3.1.4. Caracterización por MEB de IPA-PbI ₃	51
3.2. Difracción de Rayos X (DRX)	53
3.2.1. DRX del SrFeO _{2.5}	53
3.2.2. DRX del FeLaO ₃	54
3.2.3. DRX del LaMoO ₃	55
3.2.4. DRX del IPA-PbI ₃	56
3.3. Espectroscopía FT-IR	57
3.3.1. FT-IR del SrFeO _{2.5}	57
3.3.2. FT-IR del FeLaO ₃	58
3.3.3. FT-IR del LaMoO ₃	59
3.3.4. FT-IR del IPA-PbI ₃	60
3.4. Caracterización UV-Vis	62
3.4.1. UV-Vis del SrFeO _{2.5}	62
3.4.2. UV-Vis del FeLaO ₃	63
3.4.3. UV-Vis del LaMoO ₃	63
3.4.4. UV-Vis del IPA-PbI ₃	66
3.4.5. UV-Vis del IPA-SnI ₃	67
3.5. Evaluación por Fotocorriente.	68
3.5.1. Fotocorriente del IPA-PbI ₃	68
3.5.1.1. IPA-PbI ₃ con relación 1:1	68
3.5.1.2. IPA-PbI ₃ con relación 3:1	70
3.5.2. Fotocorriente del IPA-SnI ₃	72
3.5.2.1. IPA-SnI ₃ con relación 1:1	72
3.5.2.2. IPA-SnI ₃ con relación 3:1	73
4. Conclusiones	75
Trabajos Futuros	76
Referencias	77

Índice de figuras

1.1.	<i>Estructura de una celda de silicio.</i>	13
1.2.	<i>Estructura cristalina de la perovskita con la relación de su factor de tolerancia.</i>	16
1.3.	<i>Estructura cubica ideal de la perovskita ABO_3, donde se muestra el ión alcalino o alcalinotérreo o tierra rara de configuración dodecaédrica. El metal de transición de configuración octaédrica y los átomos de oxígeno.</i>	17
1.4.	<i>Evolución de las diferentes tecnologías fotovoltaicas.</i>	17
1.5.	<i>Esquema de la primer perovskita utilizada en celdas solares.</i>	18
1.6.	<i>Perovskita depositada por los métodos de síntesis de “one-step” y “two-step”.</i>	21
2.1.	<i>Diferentes rutas de síntesis por el método de sol-gel.</i>	27
2.2.	<i>Ruta por el método de deposición directa.</i>	27
2.3.	<i>Formación del xerogel de la perovskita $SrFeO_{2.5}$.</i>	28
2.4.	<i>Formación del xerogel de la perovskita $FeLaO_3$.</i>	28
2.5.	<i>Xerogel de la perovskita $LaMoO_3$.</i>	29
2.6.	<i>Mufla utilizada para la etapa de calcinación.</i>	30
2.7.	<i>Gráfica de comportamiento de la temperatura en la mufla.</i>	30
2.8.	<i>Perovskitas simples formadas por sol-gel.</i>	31
2.9.	<i>Formación del haluro orgánico en reacción exotérmica.</i>	32
2.10.	<i>Consumo del haluro orgánico a temperatura.</i>	32
2.11.	<i>Antes y después del lavado.</i>	33
2.12.	<i>Resultado del secado en vacío.</i>	33
2.13.	<i>Síntesis de IPA-PbI_3 por deposición directa.</i>	34
2.14.	<i>Síntesis de IPA-SnI_3 por deposición directa.</i>	34
2.15.	<i>Efecto de la solución IPA-SnI_3 después de la síntesis.</i>	34
2.16.	<i>Microscopio Electrónico de Barrido (JSM-IT300).</i>	36
2.17.	<i>Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material.</i>	37
2.18.	<i>Equipo NICOLET iS50 FT-IR.</i>	38
2.19.	<i>Equipo UV-Vis-nir espectrometro shimadzu modelo UV-3600.</i>	40
2.20.	<i>Curva I-V de una celda solar.</i>	41
3.1.	<i>Perovskitas de IPA-PbI_3 y IPA-SnI_3 depositadas por spin coating.</i>	43
3.2.	<i>Micrografía por MEB de $SrFeO_{2.5}$.</i>	43
3.3.	<i>Micrografía por MEB de $SrFeO_{2.5}$.</i>	44
3.4.	<i>Micrografía por MEB de $SrFeO_{2.5}$ con diferente morfología.</i>	44
3.5.	<i>Análisis por elementos del $SrFeO_{2.5}$.</i>	45
3.6.	<i>Análisis EDS del $SrFeO_{2.5}$.</i>	45
3.7.	<i>Micrografías por MEB de $FeLaO_3$.</i>	47
3.8.	<i>Análisis por elementos del $FeLaO_3$.</i>	48
3.9.	<i>Analisis EDS del $FeLaO_3$.</i>	48
3.10.	<i>Micrografías por MEB de $LaMoO_3$.</i>	49
3.11.	<i>Morfología del $LaMoO_3$.</i>	50

3.12. <i>Análisis por elementos del LaMoO₃.</i>	50
3.13. <i>Análisis EDS del LaMoO₃.</i>	51
3.14. <i>a) Micrografías MEB de IPA-PbI₃, b) Análisis por elementos, c) Análisis por EDS.</i>	52
3.15. <i>Difractograma del SrFeO_{2.5}.</i>	53
3.16. <i>Difractograma del FeLaO₃.</i>	54
3.17. <i>Difractograma del LaMoO₃.</i>	55
3.18. <i>a) Difractograma del IPA-PbI₃ obtenido después de la síntesis. b) Difractograma del IPA-PbI₃ obtenido 3 semanas después de su síntesis. c) Difractograma del IPA-PbI₃ obtenido 2 meses después de su síntesis.</i>	56
3.19. <i>Espectro FT-IR del SrFeO_{2.5}.</i>	57
3.20. <i>Espectro FT-IR del FeLaO₃.</i>	58
3.21. <i>Espectro FT-IR del LaMoO₃.</i>	59
3.22. <i>Espectro FT-IR del IPA-PbI₃.</i>	60
3.23. <i>Espectro UV-Vis del SrFeO_{2.5}.</i>	62
3.24. <i>Modificación Kubelka-Munk al SrFeO_{2.5}.</i>	63
3.25. <i>Espectro UV-Vis del FeLaO₃.</i>	64
3.26. <i>Modificación Kubelka-Munk al FeLaO₃.</i>	64
3.27. <i>Espectro UV-Vis del LaMo₃.</i>	65
3.28. <i>Modificación Kubelka-Munk al LaMoO₃.</i>	65
3.29. <i>Espectro UV-Vis del IPA-PbI₃ con relación 1:1.</i>	66
3.30. <i>Espectro UV-Vis del IPA-PbI₃ con relación 3:1.</i>	66
3.31. <i>Espectro UV-Vis del IPA-SnI₃ con relación 1:1.</i>	67
3.32. <i>Espectro UV-Vis del IPA-SnI₃ con relación 3:1.</i>	67
3.33. <i>Fotocorriente del IPA-PbI₃ con 1 V.</i>	68
3.34. <i>Fotocorriente del IPA-PbI₃ con 10 V.</i>	69
3.35. <i>Fotocorriente del IPA-PbI₃ con 50 V.</i>	69
3.36. <i>Fotocorriente del IPA-PbI₃ con 1 V.</i>	70
3.37. <i>Fotocorriente del IPA-PbI₃ con 10 V.</i>	71
3.38. <i>Fotocorriente del IPA-PbI₃ con 50 V.</i>	71
3.39. <i>Fotocorriente del IPA-SnI₃ con 10 V.</i>	72
3.40. <i>Fotocorriente del IPA-SnI₃ con 50 V.</i>	72
3.41. <i>Fotocorriente del IPA-SnI₃ con 1 V.</i>	73
3.42. <i>Fotocorriente del IPA-SnI₃ con 10 V a 20 seg de luz y 20 seg de oscuridad.</i> . . .	74
3.43. <i>Fotocorriente del IPA-SnI₃ con 10 V a 10 seg de luz y 20 seg de oscuridad.</i> . . .	74

Índice de Tablas

1.1. Resumen de los recientes trabajos reportados utilizando HIOPs.	23
2.1. Materiales utilizados para las diferentes síntesis.	26
2.2. Cantidades obtenidas de las perovskitas simples.	29
2.3. Cantidades utilizadas para la síntesis de IPA-PbI ₃	32
2.4. Subdivisiones de la región infrarroja.	38
3.1. Porcentajes de los elementos en SrFeO _{2.5}	42
3.2. Porcentaje de los elementos en FeLaO ₃	46
3.3. Porcentaje de los elementos en LaMoO ₃	49
3.4. Porcentajes de los elementos en IPA-PbI ₃	51
3.5. Descripción de bandas en SrFeO ₃	57
3.6. Descripción de bandas en FeLaO ₃	58
3.7. Descripción de bandas en LaMoO ₃	59
3.8. Descripción de bandas en IPA-PbI ₃	61

Nomenclatura y Acrónimos

Abreviatura	Término
IPA $\rightarrow (CH_3)_2CHNH_2$	Isopropilamina
DSSC	Celdas solares sensibilizadas por colorantes
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
RPM	Revoluciones Por Minuto
E_g	Ancho de banda prohibida
UV-Vis	Espectroscopía ultra violeta visible
nm	Nanometros
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de fourier
HCON(CH ₃) ₂	Dimetilformamida
(C ₂ H ₅) ₂ O	Éter Etílico
HI	Ácido yodhidrico
PbI ₂	Yoduro de plomo
HOC(COOH)(CH ₂ COOH) ₂ ·H ₂ O	Ácido cítrico monohidratado
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Nitrato de fierro
MoO ₃	Oxido de molibdeno
Sr(NO ₃) ₂	Nitrato de estroncio
HNO ₃	Ácido Nítrico
SnI ₂	Yoduro de estaño
MA $\rightarrow CH_3NH_3$	Metilamina

RESUMEN

En la búsqueda de nuevos materiales para reemplazar al silicio en celdas solares, podemos encontrar a la perovskita, el cual es un material con una determinada estructura cristalina, estas perovskitas pueden ser simple o híbridas. En los últimos 5 años, se han fabricado celdas solares de perovskita híbrida inorgánica-orgánica obteniendo eficiencias superiores al 20 % [1, 2]. La fórmula general de la perovskita es ABX_3 , donde A es un catión orgánico (metilamina normalmente), B es un catión inorgánico (usualmente Pb) y X es un haluro, comúnmente yodo. Se ha obtenido un valor óptimo del E_g de 1.6 eV para la perovskita híbrida $CH_3NH_3PbI_3$ [3]. Para la síntesis de este tipo de compuestos, se parte de precursores disueltos en disolventes orgánicos de alto punto de ebullición, o bien se utilizan precursores en estado sólido, los cuales se depositan por una técnica llamada spin-coating para obtener una estructura cristalina estratificada del compuesto ABX_3 . En este trabajo reportamos la síntesis del compuesto $C_3H_7NH_3PbI_3$, obtenido en solución con N,N-dimetilformamida. La caracterización por Difracción de Rayos X indica la estructura cristalina es ortorrómbica. La muestra de perovskita fue sometida a pruebas de espectroscopía Ultravioleta-Visible; los datos de reflectancia, se graficaron en función de la longitud de onda, se aplicó la modificación de Kubelka-Munk y después de una interpolación lineal, se determinó un valor del E_g de 1.85 eV. Este valor es ideal para semiconductores de tipo híbrido ya que puede absorber gran parte de la región visible.

ABSTRACT

In the last 5 years, solar cells of inorganic-organic hybrid perovskite have been produced obtaining efficiencies higher than 20 %. The general formula is ABX_3 , where A is an organic cation (methylamine normally), B is an inorganic cation (usually Pb) and X is a halide, commonly iodine. An optimum E_g of 1.6 eV was obtained for the hybrid perovskite $CH_3NH_3 PbI_3$. For the synthesis of this type of compounds, is started from dissolved precursors in organic solvents of high boiling point or using solid-state precursors, which are deposited by spin-coating to obtain a crystalline structure of the compound ABX_3 . In this work we report the synthesis of the compound $C_3H_7NH_3 PPbI_3$, obtained in solution with N, N-dimethylformamide. The XRD characterization indicates the desired crystal structure. The perovskite sample was subjected to UV-Vis tests; the reflectance data were plotted as a function of wavelength, the Kubelka-Munk modification was applied and after a linear interpolation, and later a E_g value of 1.85 eV was determined. This value falls in the ideal range for hybrid type semiconductors.

INTRODUCCIÓN

El calentamiento global es uno de los grandes desafíos a los que se enfrenta la humanidad. El aumento de la temperatura media de la Tierra en los últimos 130 años ha sido aproximadamente de 0.85 °C, lo que ha provocado una disminución de los glaciares oceánicos de alrededor del 4% por década en el ártico, resultando en una subida media del nivel del mar de 0.19 metros en los últimos 100 años [4]. Existen numerosas pruebas de que estos cambios climáticos son producidos, al menos en parte, por el rápido aumento hasta niveles sin precedentes en los últimos 800,000 años de la concentración de los gases de efecto invernadero, siendo el CO₂ el máximo responsable de este efecto [5].

En los últimos 50 años la concentración de CO₂ en la atmósfera ha aumentado alrededor de un 33%, incremento producido especialmente por el uso de combustibles fósiles, base de la industria energética de la sociedad actual. La gran dependencia del sector energético en combustibles fósiles no sólo genera problemas medioambientales, el hecho de que estén desigualmente distribuidos en la corteza terrestre genera tensiones geopolíticas y deja a las regiones con pocos recursos naturales en complicadas posiciones de dependencia exterior. Es más, estas reservas son finitas, y aunque las estimaciones pueden variar según las fuentes, es obvio que se acabarán agotando, o su extracción será inviable tecnológica y económicamente, probablemente en un plazo inferior a 100 años. Es apremiante, por tanto, la implementación de nuevas tecnologías energéticas sostenibles con el medio ambiente en todos sus aspectos, y especialmente neutras en emisiones en CO₂. En este ámbito las energías renovables, especialmente la eólica y la fotovoltaica, son las tecnologías más prometedoras y maduras, con emisiones nulas de CO₂ en fase de operación y con unas fuentes de energía virtualmente inagotables como lo son el viento y el Sol [4], significando que la energía eólica y la fotovoltaica pueden ser las que alimenten a la población en un futuro cercano. Aunque cabe destacar el gran inconveniente que es el desecho de las baterías de este tipo de energías renovables al momento de acabar su tiempo de vida.

Hay muchas formas de aprovechar el sol para producir energía y estas se pueden clasificar en pasivas o activas según como capturan, convierten y distribuyen la energía solar. Las tecnologías activas incluyen el uso de paneles fotovoltaicos y colectores solares térmicos para recolectar la energía, entre las tecnologías pasivas, se encuentran diferentes técnicas enmarcadas en la arquitectura bioclimática (orientación de los edificios al sol), selección de materiales con una masa térmica favorable o que tengan propiedades para la dispersión de la luz (refractantes), así como el diseño de espacios mediante ventilación natural. Entre todas estas técnicas la que más destaca es la energía solar fotovoltaica, por ser la más desarrollada en la actualidad, según informes del Greenpeace, la energía solar fotovoltaica podría suministrar energía a dos tercias partes de la población mundial en el 2030 [6]. Es por eso que la energía fotovoltaica tiene un inmenso campo de estudio, por tal motivo, esta tesis se enfoca en la implementación de perovskitas en la energía fotovoltaica.

Esta tesis está organizada de la siguiente forma: en el capítulo 1 se hablará de las principales generaciones de celdas fotovoltaicas, posteriormente de las perovskitas implementadas en celdas

solares, la evolución de la perovskita, así como su estructura y sus fundamentos teóricos.

En el capítulo 2 se argumentará los materiales y métodos, viendo puntos como el proceso de síntesis y caracterización de la perovskita, las técnicas de síntesis y caracterización son descritas respectivamente. En los capítulos 3 y 4, se hablará de los resultados al igual que la discusión de los mismos, como lo son la estructura de perovskita obtenida o el E_g ideal obtenido, por tanto esta tesis llega a una conclusión respecto a los resultados obtenidos en esta investigación.

Capítulo 1

Fundamentos Teóricos y Antecedentes

1.1. Celdas Solares

El interés general por la energía solar se ha acrecentado en los últimos años y ha sido considerada la más atractiva de las fuentes energéticas alternativas del futuro, no solo por ser limpia y de bajo costo, sino también por su carácter inagotable. La conversión directa de radiación solar a energía eléctrica destaca por ser la más abundante en el planeta brindando eficiencia y sustentabilidad [7], sin mencionar que es prácticamente inagotable. La posibilidad de utilizar la energía en forma controlada para nuestros fines, ha permitido el desarrollo de sistemas completos de transformación, almacenamiento y distribución.

La energía solar fotovoltaica es una fuente de energía que produce electricidad de origen renovable obtenida directamente a partir de la radiación solar mediante un dispositivo semiconductor denominado diodo solar [8], o bien mediante un depósito de metales sobre un sustrato denominado celda solar de película fina.

1.1.1. Diodo Solar

El fotodiodo ó diodo solar se parece mucho a un diodo semiconductor común, pero tiene una característica que lo hace muy especial: es un dispositivo que conduce una cantidad de corriente eléctrica proporcional a la cantidad de luz que lo incide (lo ilumina) [8].

Un fotodiodo resulta ser un semiconductor construido con el tipo de unión p-n, este elemento es sensible a la presencia de luz visible e incluso infrarroja. En pocas palabras el fotodiodo resulta ser un diodo con sensibilidad a la luz, al ser un diodo se debe considerar que su polarización es muy importante ya que será la que haga funcionar al sensor.

Para que el funcionamiento de este sistema sea correcto se debe polarizar al fotodiodo de una manera inversa, esto provocará que exista la circulación de una pequeña corriente cuando el elemento sea excitado por la luz.

Una de las principales características que se debe tener en cuenta a la hora de considerar el uso de un fotodiodo es el material semiconductor del que está hecho, puesto que el material es lo que le da sus propiedades fotoeléctricas. Por lo general, estos elementos se fabrican en silicio (este material lo hace sensible a la luz), germanio (lo hace sensitivo a la luz infrarroja), sulfuro de plomo e indio, galio o arsénico en los cuales cada uno de estos materiales tiene su propia longitud de onda lo cual permite tener mayor eficiencia [9].

1.1.2. Celdas Convencionales

La forma más común que funcionan las celdas solares esta basada en el efecto fotovoltaico, en el cual la luz que incide sobre un dispositivo semiconductor de dos capas produce una diferencia del voltaje o de potencial entre las capas. Este voltaje es capaz de conducir una corriente a través de un circuito externo de modo de producir trabajo útil para una aplicación determinada.

Existen diferentes tipos de celdas fotovoltaicas, entre las cuales encontramos a las de silicio, la cual es la más comercializada en la actualidad, además los diferentes tipos de celdas podemos encontrarlos en las distintas generaciones de celdas fotovoltaicas que existen, desde la primera hasta una posible cuarta generación que algunos autores la clasifican con las celdas de perovskitas [10].

1.1.2.1. Generaciones de las Celdas Fotovoltaicas

Las celdas fotovoltaicas se suelen dividir en tres categorías principales y algunas personas lo hacen en 4, denominadas generaciones. La primera generación contiene celdas solares hechas a base de silicio o germanio que son relativamente caras de producir, y tienen una eficiencia alta. La segunda generación contiene tipos de celdas solares hechas a base de silicio amorfo, silicio policristalino, cobre, indio y diseleniuro que tienen una eficiencia aún más baja, pero son mucho más baratos de producir, de forma que el costo por watts es menor que en las celdas de primera generación. El término tercera generación se utiliza sobre las celdas que son muy eficientes como las de silicio utilizando puntos cuánticos y celdas solares orgánicas. La mayoría de las tecnologías en esta generación aún no es comercial, pero hay una gran cantidad de investigación en curso en esta área. Es por eso que se busca tener un costo bajo al momento de producir las celdas, sobretodo en la tercera generación. La cuarta generación para algunos es donde se encuentra la perovskita de bajo costo y además es altamente eficiente, esta generación se encuentra totalmente a prueba.

Primera Generación.

La primera generación incluye celdas que están hechas a base de silicio o germanio que están dopados con fósforo y boro en una unión p-n. Esta generación está dominando el mercado comercial. Las celdas de silicio tienen una buena eficiencia, pero se necesita de silicio muy puro, y debido al proceso que requiere de mucha energía, el precio es alto en comparación con la potencia de salida.

Este tipo de celdas funciona de la siguiente manera. Cuando la luz solar choca en la celda una cierta porción de ella es absorbida dentro del material semiconductor. Esto significa que la energía de la luz absorbida es transferida al semiconductor. La energía golpea los electrones libres permitiéndoles fluir libremente, como se muestra en la Figura 1.1.

Todas celdas tienen uno o más campos eléctricos que actúan para forzar a los electrones liberados por la acción de la luz para fluir en una cierta dirección. Este flujo de electrones es una corriente y poniendo los contactos de metal en la parte superior e inferior de la celda fv podemos dibujar la corriente para usarla externamente. Esta corriente junto con el voltaje de celda, define la potencia que puede entregar la celda solar.

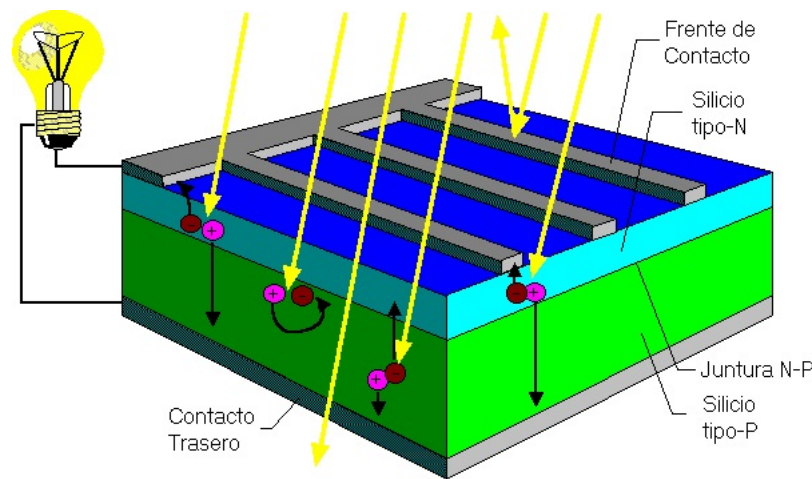


Figura 1.1: Estructura de una celda de silicio.

Segunda Generación.

Células de silicio amorfo.

Las celdas de silicio entran a la industria en 1953 cuando científicos de los laboratorios Bell desarrollaron con éxito una celda fotovoltaica de estado sólido que convertía 5% de la energía del sol produciendo solo 5 mW de potencia eléctrica. Estas celdas solares han sido optimizadas y actualmente pueden operar con eficiencias de conversión de potencia eléctrica mayor al 20%. Sin embargo, requiere condiciones de fabricación muy especializadas que implican un costo alto que no es rentable para determinadas aplicaciones y que hasta ahora ha restringido su uso masivo; además, dichas condiciones de producción generan importantes residuos contaminantes como el CO_2 .

En las celdas de silicio amorfo, se introduce hidrógeno al silicio para que sea posible impurificar el silicio con boro y fósforo. Las celdas se construyen en esta secuencia de abajo hacia arriba: Metal contacto de base, n-capa, capa intrínseca, p-capa, el contacto transparente, sustrato de vidrio. Estas celdas experimentan una caída en la eficiencia cuando se exponen a la luz solar, y este efecto se crea en la capa intrínseca. El efecto se puede reducir, en lugar de una capa, el uso de varias capas más delgadas [11].

Silicio policristalino sobre un sustrato de bajo costo.

Estas celdas utilizan capas anti-reflejantes para capturar las ondas de luz con longitudes de onda varias veces mayor que el espesor de la propia célula. Esto se puede hacer mediante el uso de un material con una superficie con textura tanto en el frente y la parte posterior de la celda, en lugar de una superficie plana. Esto hace que la luz pueda cambiar de dirección y ser reflejada, y por lo tanto recorre una distancia mayor dentro de la celda en el mismo espesor de ésta.

Celdas a base de cobre, indio, diseleniuro (CIS).

La composición base consiste en CuInSe_2 . Este material es uno de los mejores absorbentes de luz conocido, y alrededor de 99% de la luz es absorbida antes de llegar a $1 \mu\text{m}$ en el material. Se han hecho homo-uniones del CIS, pero una hetero-unión con sulfuro de cadmio (CdS) se ha encontrado que es más estable y eficiente [12].

Las celdas de telururo de cadmio.

Estas celdas están hechas de una hetero-unión con sulfuro de cadmio, al igual que el diseleniuro de cobre e indio. Las celdas de telururo de cadmio también tienen un E_g de 1.44 eV.

Tercera Generación.

Hay varias tecnologías en esta generación. Uno de ellas son las celdas solares *Quantum Dot* (QD). Estos están compuestos de un semiconductor (silicio), recubierta con una capa muy delgada de puntos cuánticos. Los puntos cuánticos son cristales en el rango de tamaño de unos pocos nanómetros de diámetro. Estos cristales se mezclan en una solución y se colocan en una pieza de silicio que se hace girar muy rápido. Los cristales se extienden hacia fuera debido a la fuerza centrífuga. La razón por la que estos puntos cuánticos llaman tanta la atención es que normalmente un fotón excita un electrón y crea un par electrón-hueco. La pérdida de energía es la energía original del fotón menos la energía necesaria para excitar el electrón (también llamado E_g), sin embargo, cuando un fotón golpea un punto cuántico hecho del mismo material, puede crear varios pares electrón-hueco, típicamente 2-3, pero han llegado a observar hasta 7.

Una alternativa para abaratar costos de fabricación, de producción masiva y de mínima generación de residuos, es el uso de semiconductores orgánicos en sustitución del tradicional silicio. Dichas celdas son consideradas de tercera generación. Desde el descubrimiento de los semiconductores orgánicos, ha existido un notable esfuerzo para que estos materiales puedan emular el comportamiento de dispositivos basados en sustancias inorgánicas. Ejemplos de estos dispositivos son las celdas solares orgánicas (OPV), los transistores de efecto de campo (FETs) y los diodos emisores de luz (LEDs). Fue solo hasta años recientes que el progreso logrado en la investigación básica y aplicada ha permitido considerar los materiales orgánicos para ser usados como una alternativa viable en esas aplicaciones, las cuales se denominan de forma genérica “optoelectrónicas” [13].

Cuarta Generación.

En esta generación podemos encontrar el uso de perovskitas. Estos materiales orgánicos-inorgánicos pueden ser usados para producir una celda fotovoltaica. El estudio de celdas solares de perovskitas ha tenido un rápido avance desde el 2009 con una eficiencia del 5%, al 2015 donde se obtiene una celda con 21% de eficiencia, valor mucho mayor a las celdas orgánicas y más baratas que las celdas de silicio, sin embargo, cabe mencionar que el tiempo de vida de estas aun es muy corto.

1.2. Celdas Solares Orgánicas Híbridas (HOIPs)

Una alternativa para abaratar costos de fabricación, de producción masiva y de mínima generación de residuos es el uso de semiconductores orgánicos en sustitución del tradicional silicio. Dichas celdas son consideradas de tercera generación. Desde el descubrimiento de los semiconductores orgánicos [13], ha existido un notable esfuerzo para que estos materiales puedan emular el comportamiento de dispositivos basados en sustancias inorgánicas. Ejemplos de estos dispositivos son las celdas solares orgánicas (OPV), los transistores de efecto de campo (FETs) y los diodos emisores de luz (LEDs). Fue sólo hasta años recientes que el progreso logrado en la investigación básica y aplicada ha permitido considerar los materiales orgánicos para ser usados

como una alternativa viable en esas aplicaciones, las cuales se denominan de forma genérica “optoelectrónicas” [14].

Es de importancia mencionar que en los “OLEDs” (Diodos Emisores de Luz Orgánicos) se aplica electricidad y se genera luz, mientras que en las celdas “OPVs” (*Organic Photovoltaic*) y “DSSC” (*Dye Syntetized Solar Cells*) se absorbe luz y se genera electricidad. Sin embargo, las celdas OPVs y DSSC presentan actualmente eficiencias alrededor de 9% y 11%, respectivamente, lo que las pone en desventaja con el silicio cuya eficiencia es arriba del 20%.

Una de las tecnologías más prometedoras actualmente involucra el uso de perovskitas. Estos materiales inorgánicos pueden ser usados en combinación con materiales orgánicos para producir una celda fotovoltaica que a diferencia de las OPV presenta eficiencias similares a las obtenidas para silicio. El estudio de celdas solares de perovskitas ha tenido un rápido avance desde el 2009 cuando aparece su primer reporte con una eficiencia del 5%, al 2015 donde se obtiene una celda con 21% de eficiencia, valor mucho mayor a las celdas orgánicas y más baratas que las celdas de silicio. Algunas personas describen a la perovskita incluida en la cuarta generación de celdas fotovoltaicas.

1.2.1. Perovskitas

El nombre de “perovskitas” viene de un tipo de mineral: titanato de calcio (CaTiO_3), que fue descubierto por el mineralogista alemán Gustav Rose en 1839. Él le dio el nombre de “Perovskitas” en honor a un mineralogista ruso Lev Alekseevich Von Perovski (1792- 1856) [15]. Más tarde muchos materiales con la misma estructura cristalina se descubrieron y se generalizó la estructura de las perovskitas (cristales ABX_3), donde A es un catión, B un catión metálico, X un óxido o un haluro.

La perovskita es un término genérico que se da a cualquier material que tiene una determinada estructura cristalina; una forma de cubo con las esquinas cortadas. Algunas de estas formas se producen de forma natural y tiene muy diversos usos industriales. La estructura de este material ha sido intensamente estudiada por las propiedades interesantes que presenta y sus aplicaciones prácticas, como su colosal magneto resistencia, ferro electricidad, superconductividad, propiedades de transporte, etc. En las últimas dos décadas los compuestos de las perovskitas han despertado un interés por distintivas propiedades ópticas.

En las perovskitas Orgánicas-Inorgánicas, cuando la estructura ABX_3 se presenta y A es un catión orgánico, existe un interés especial en esta familia de perovskitas, debido a su estructura única, donde los componentes orgánicos e inorgánicos están apilados a escala molecular. El grupo orgánico por lo general consiste en una cadena de alquilo o de “un grupo aromático de anillo simple”, estos híbridos orgánicos-inorgánicos son particularmente prometedores debido a sus propiedades ópticas y electrónicas únicas, donde las capas orgánicas ayudan a definir el grado de interacción entre las propiedades electrónicas que existen en las capas inorgánicas. Además, estos materiales son de fácil preparación y son de mucho menor costo además de una baja temperatura para los procesos de preparación de materiales [16].

1.2.2. Estructura, propiedades, usos, síntesis, evaluación y eficiencia

Las perovskitas son materiales descritas por la fórmula ABX_3 , donde X es un anión; y A y B son cationes de diferentes tamaños (A puede ser tan grande como B). La estructura cristalina de las perovskitas es tal cual se muestra en la Figura 1.2. Su probable estructura puede ser deducida considerando un factor de tolerancia t y un factor octaedral μ ; aquí t es definido como el radio de la distancia A-X a la distancia B-X en un modelo idealizado que será sólido-esférico ($t = (RA + RX) / (2(RB + RX))$) donde RA, RB y RX son los radios iónicos de los iones correspondientes) y μ es definido como el radio de RB/RX [17].

Las estructuras perovskitas presentan varios tipos de simetrías, como la ortorrómbica, romboédrica, tetragonal y cúbica, mismas que están determinadas por el radio atómico y naturaleza química de los cationes A y B.

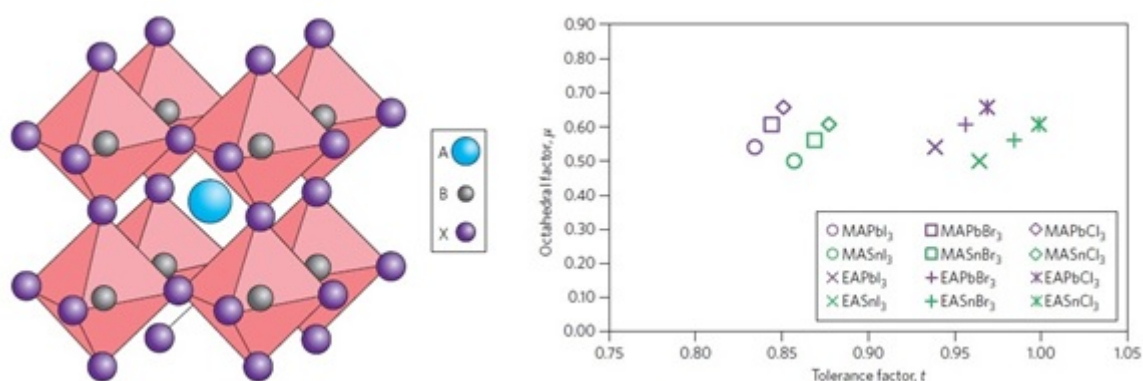


Figura 1.2: Estructura cristalina de la perovskita con la relación de su factor de tolerancia.

Una característica importante de las perovskitas es que permiten la sustitución parcial (dopaje) de uno o ambos cationes por otro de radio atómico semejante, lo que da lugar a la formación de estructuras polimórficas, las cuales sólo muestran una pequeña distorsión de la forma más simétrica de la estructura perovskita. En adición, el dopaje de uno o ambos componentes puede acentuar ciertas propiedades del compuesto, por ejemplo, la conductividad eléctrica y/o la actividad catalítica [18].

En la Figura 1.3 se puede apreciar tanto la celda unitaria como la interacción que tiene éste con otras celdas unitarias, además muestra las transformaciones estructurales de la perovskita; estos cambios van ligados a las propiedades que puede tener la perovskita. Estas propiedades tienen aplicaciones principales como pueden ser [19]:

- Producción de hidrógeno a partir de agua: los investigadores del Instituto Federal Suizo de Tecnología (ETH) han desarrollado un nuevo y eficiente proceso para “dividir” el agua en hidrógeno y oxígeno mediante la energía solar.

- Piezoeléctricos: pueden convertir débiles señales de presión en señales eléctricas y viceversa (un ejemplo de esta aplicación es la ecoPad, del concurso *FUJITSU desing award 2011*, la cual puede generar energía a partir de la lluvia, por medio de sus sensores piezoeléctricos).

- Celdas solares.

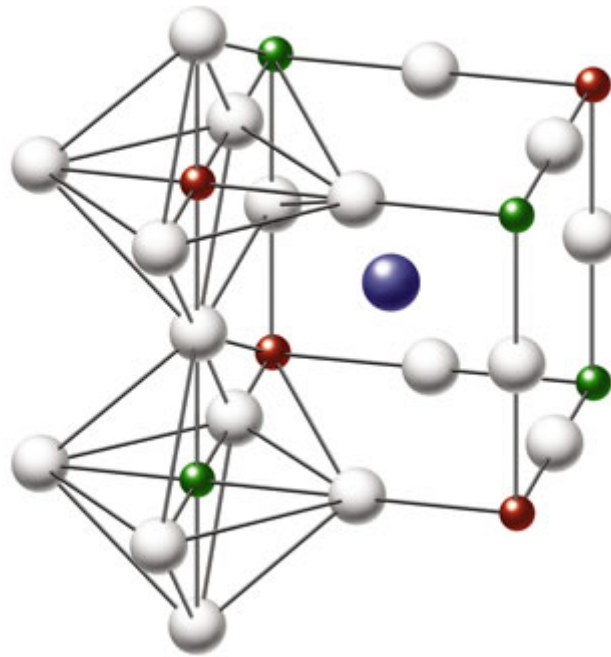


Figura 1.3: Estructura cubica ideal de la perovskita ABO_3 , donde se muestra el ión alcalino o alcalinotérreo o tierra rara de configuración dodecaédrica. El metal de transición de configuración octaédrica y los átomos de oxígeno.

Las celdas solares basadas en perovskitas han mostrado el mayor incremento de eficiencia en el menor lapso de tiempo de la historia de la energía fotovoltaica y son consideradas por muchos científicos el futuro de las celdas solares. La Figura 1.4 muestra como el vertiginoso avance de la eficiencia en celdas solares desde el 2009 hasta el 2018 con una eficiencia récord de 22.7%, que en comparación con los demas tipos de celdas que empiezan hasta de 1975, suenan como un material muy prometedor. [20].

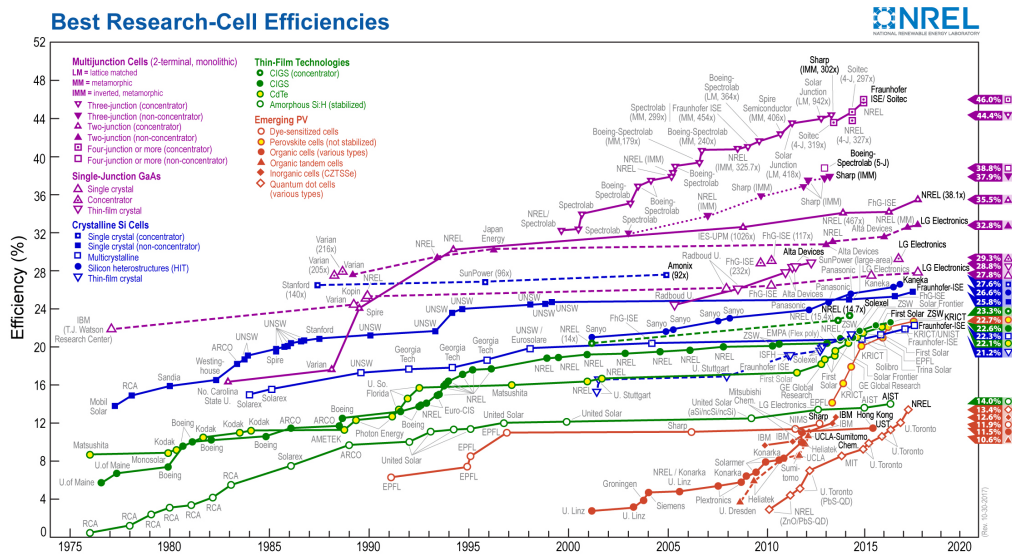


Figura 1.4: Evolución de las diferentes tecnologías fotovoltaicas.

Desde el descubrimiento del efecto fotovoltaico por el físico francés Edmond Becquerel en 1839, se ha desarrollado nuevas tecnologías solares, entre las tres tecnologías más investigadas están la fotovoltaica orgánica (OPV), las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSCs),

y la más reciente, basadas en perovskita [21].

1.2.3. Antecedentes de aplicaciones de perovskitas

El primer informe de perovskita usado en dispositivos para conversión de la luz en energía fue hecha por Miyasaka y colaboradores en el 2009 (Figura 1.5). Este trabajo empleó $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}, \text{Sn}$) para sustituir la convencional sensibilización por colorante, tiene una eficiencia relativamente baja del 3.8 % y 3.1 % en celdas basadas en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y celdas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, respectivamente, estas celdas sufrieron un importante inconveniente, se descomponen muy rápidamente, su degradación es del 80 % después de 10 min de iluminación, debido a la disolución de la perovskita en el electrolito líquido [22].

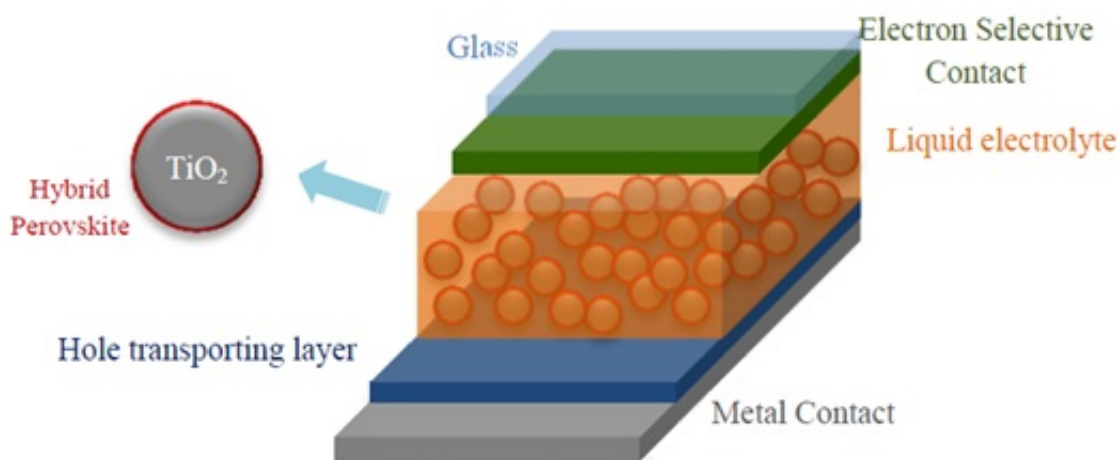


Figura 1.5: Esquema de la primer perovskita utilizada en celdas solares.

En el siguiente año los reportes de perovskitas aumentaron muy poco, dichos trabajos estuvieron centrados en sus propiedades para comprobar el potencial existente para el uso de celdas fotovoltaicas. Entre lo más sobresaliente encontramos el uso de la perovskita utilizado como catalizador y como semiconductor para purificar el agua mediante oxidaciones avanzadas, en el primer caso se estudia el reformado autotérmico de metano utilizando como catalizadores óxidos tipo perovskita soportados en estructuras metálicas, en este caso se sintetizaron por el método de sol- gel y se soportaron en la estructura metálica con el procedimiento de *washcoating* [23].

En el segundo caso se presentan los resultados obtenidos de óxidos semiconductores nanoestructurados que fueron preparados por el método sol- gel, estos pertenecen a la familia de perovskita simple ABO_3 , y doble laminar $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_7$, como el NaTaO_3 , $\text{NaTaO}_3: \text{A}$ ($\text{A}=\text{La}, \text{Sm}$) y $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ta}, \text{Nb}$), respectivamente. Estos óxidos mostraron la capacidad de degradar contaminantes orgánicos presentes comúnmente en aguas residuales como el azul de metileno, cristal violeta y rojo alizarin S, a partir de una reacción de óxido- reducción llevada a cabo bajo la acción de luz UV [24].

Más tarde, en el 2011 Jeong-Hyeok Im, et al, trabaja en la eficiencia de celdas sensibilizadas con colorante (DSSC), la perovskita que usa en este trabajo es $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, la cual es depositada por *spin coating* sobre una superficie de TiO_2 , la capa formada media de $3.6\mu\text{m}$ de espesor y se obtuvo una eficiencia de 6.54 % [25]. En ese mismo año, se empezó a trabajar más con el

tema de producción de perovskitas, buscando así nuevas técnicas para la producción de éstas y bajar los costos que este tiene, tal es el caso que J. Prado-Gonjal, et al, preparó con éxito una serie de perovskitas de lantano con un método muy rápido, económico y reproducible. Para los materiales impurificados el método tiene que ser combinado con otros como el sol-gel [26].

En el 2012 se incrementó notablemente el uso de la perovskita en celdas solares, por lo tanto, hubo varios reportes de perovskitas en celdas solares [27, 28, 29, 30]. De los anteriores trabajos se destaca el realizado por Kim et al. en el cual utilizó MAPbI_3 como un absorbente de luz en combinación con un agujero conductor en estado sólido *2,20,7,70-tetrakis-(N,N-dimethoxyphenylamine)-9,90-spirobifluorene* (*spiro-OMeTAD*). Se obtuvieron eficiencias de 9.7% para $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ depositado sobre TiO_2 , de igual manera se logra una mejor estabilidad que en líquidos homólogos [27]. Mientras que en el mismo período Lee et al. reportó una eficiencia de 10.9% para un haluro mezclado $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ depositada sobre Al_2O_3 . Estos dos trabajos llamaron la atención de la comunidad científica provocando el desarrollo de muchos estudios de perovskitas en varias arquitecturas fotovoltaicas [28].

En ese mismo año, las celdas solares de perovskita híbridas orgánico-inorgánico se disparó a eficiencias superiores al 15%, opacando varias tecnologías de películas delgadas. Estas celdas solares son procesables, baratas y utilizan sólo materiales abundantes como el CaTiO_3 , Mg, Fe, de costo moderado, por lo que se convierte en un fuerte contendiente por su alta eficiencia. La mayoría de estos avances han utilizado metilamonio trihaluro de plomo, un semiconductor de la perovskita que no absorbe la mayor cantidad del espectro solar, tal como una celda solar de una sola unión óptima debería, esta está limitado por su E_g de 1.55 eV, mientras que el E_g óptimo sería 1.1-1.4 eV [31].

Con el tiempo emergió una nueva era, en la cual la prioridad era bajar costos y aumentar la eficiencia en celdas solares con perovskitas (Henry J. Snaith), en el 2013 distintos autores realizaron experimentos con celdas solares basadas en perovskita, entre los más relevantes encontramos a Seong Sik Shin, et al, quien dice que existen muchos materiales que son grandes candidatos para reemplazar el TiO_2 para el transporte de electrones en una celda tipo DSSC entre los cuales el destaca al TiCl_4 , él obtiene como resultado que las celdas a base de BaSnO_3 , después de un tratamiento de TiCl_4 por 3 min, exhibió una eficiencia de 5.5%, que es 22% más alta a la eficiencia que tenía sin el tratamiento, que era de 4.5%, además después de aumentar el espesor del electrodo aumentó hasta 6.2%. Este fue uno de los primeros experimentos en el que una DSSC de perovskita no utilizaba como transportador de electrones el TiO_2 [32].

También podemos encontrar autores como Jin Hyuck Heo et al, que trabajaron celdas DSSC con arquitecturas tipo sandwich, el primero de estos comprende un nanocompuesto tridimensional bicontinuo de TiO_2 mesoporoso con la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ como recolector de luz y como polímero conductor de huecos, para crear esta celda la perovskita fue depositada por spin coating a 3000 rpm teniendo una eficiencia del 12% [33].

El segundo trabajo reportó nanorods sintetizados con la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, este sirvió como sensibilizador para el TiO_2 , los nanorods crecieron hidrotermicamente y sus longitudes variaban a través del control del tiempo. Este fue infiltrado por medio de spiro-MeOTAD, alcanzando una eficiencia del 9.4% [34].

Después de los estudios realizados en el 2013, se tomó la iniciativa por muchos investigadores para mejorar las celdas solares que trabajaban con perovskita, es por eso que en el 2014 se tienen más experimentos con estos materiales y con mejores resultados, en los que podemos des-

tacar los producidos por L. Liu et al. quien produce una celda solar de perovskita que utilizaba doble capa de TiO_2 mesoporoso y ZrO_2 como andamio, este fue infiltrado por perovskita por medio de goteo (*drop-casting*) de una solución de PbI_2 . Esta celda llegó a tener una eficiencia del 12.8 % [35]. De igual manera destaca J. Seo et al, por reportar una eficiencia del 17.9 %, con una celda solar de la perovskita $\text{CH}_2\text{NH}_3\text{AL}_2\text{O}_3$, esto se debió, a la combinación de un ánodo mesoporoso de TiO_2 , que fue infiltrada con la perovskita en su estado sólido [36].

Se puede concluir que ese año fue de nuevas experiencias con diferentes perovskitas y diferentes métodos, de los cuales destaca la producción de celdas solares con perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $\text{X}=\text{Cl, Br, I}$), ya que se llevaban a cabo al aire libre y a bajas temperaturas, lo que simplifica la producción de estos dispositivos y significa el poder bajar el precio de éstos, además la eficiencia ha ido incrementando del 16.6 % al 19.3 % en geometrías planas sin recubrimiento anti-reflectivo [37].

Tras 6 años de investigación con celdas solares a base de perovskita, en el 2015 Hui-Seon Kim et al, muestra el gran potencial que estas tienen e incluso llamando a las celdas solares a base de perovskita como un nuevo tipo de celdas, *Perovskite Solar Cell* (PSC), además hace mención de la evolución que han tenido, y que en ese momento la más eficiente era de estructura planar [38].

Por su parte Wei Chen et al, habla de la poca estabilidad que las PSCs tienen en áreas mayores a 1 cm^2 , por lo que publica la fabricación de una PSC con área de 1 cm^2 , teniendo una eficiencia mayor de 15 %, esto debido a que usa una estructura plana que mejora la extracción de portadores de carga, incluso con capas de 10 a 20 nm de espesor [39].

J. Seo et al, en ese mismo año trabajó con la perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}$, $\text{X}=\text{Cl, Br, I}$), quien realizó el depósito por el método de *spin-coating* y contribuye a la evolución de las PSC con la combinación de *tert-butyl copper (II)-phthalocyanine (CuPC)* y *po-spiro-OMeTAD* como material de transporte, en el cual tiene como una eficiencia máxima de 19.4 % para la perovskita MAPbI_3 [40].

En el 2016 se obtuvieron trabajos con diferentes perovskitas en los que podemos mencionar a J. Seo et al, que elaboró una PSC con una eficiencia del 16.9 % con la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ usando HTM como forma de síntesis, recientemente Wanyi Nie et al., reportaron un trabajo con la perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}$, $\text{X}=\text{Cl, Br, I}$). Se usó el método de *spin-coating* para hacer el depósito de la perovskita con lo cual ellos obtuvieron una eficiencia de 18 % [41]. Al mismo tiempo el rendimiento de la perovskita sigue evolucionando mediante la combinación de *tert-butyl copper (II)-phthalocyanine (CuPC)* y *po-spiro-OMeTAD* como material de transporte, para la perovskita (MAPbI_3) se informa una eficiencia de 19.4 % [42, 43, 44].

1.2.4. Antecedentes de las perovskitas híbridas

Existen diferentes perovskitas, tanto perovskitas simples como doble laminar, la más usada y más eficiente en celdas solares en la actualidad es la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Ésta ha sido sintetizada de diferentes maneras, a continuación, se mencionarán algunas de estas pruebas.

García Gonzalez, Fernan, sintetizó perovskitas híbridas usando técnicas tanto *one-step* por *spin-coating*, como *two-step* por *spin coating*, primero una capa no homogénea de $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{PbI}_3$ se depositó con una estructura en forma de aguja, debido al gran tamaño de partícula de las soluciones precursoras. El tamaño de partícula de las soluciones demostró que existe una relación con la cantidad de compuestos orgánicos presentes en la solución, ya que se redujo añadiendo

metilamina. Los resultados demuestran que el cloruro de metilamina empleado como aditivo induce a la reducción de tamaño de partícula de las soluciones precursoras que conducen a una mejor morfología (más homogéneos) [45].

Así como en el caso anterior, Jie Zhang y Thierry Pauporté investigaron el ZnO y TiO₂ ETLs (electron transport layers) y su influencia en la preparación de la película CH₃NH₃PbI₃ mediante dos diferentes técnicas. En la técnica “one-step” una solución se utiliza para el depósito de una capa precursora por medio de goteo y posteriormente a un tratamiento termico. En la técnica “two-step” se demuestra que, en ZnO, el tratamiento de recocido de la capa depositada en “one-step” es óptimo para un tiempo de duración de tan solo 2 minutos, como se muestra en la figura 1.6. También se demostró que la técnica de “one-step” da mejores resultados para la sensibilización de las capas inferiores de óxido lisas, mientras que “two-step” debe ser utilizada para la sensibilización de la capa inferior rugosa [46, 41].

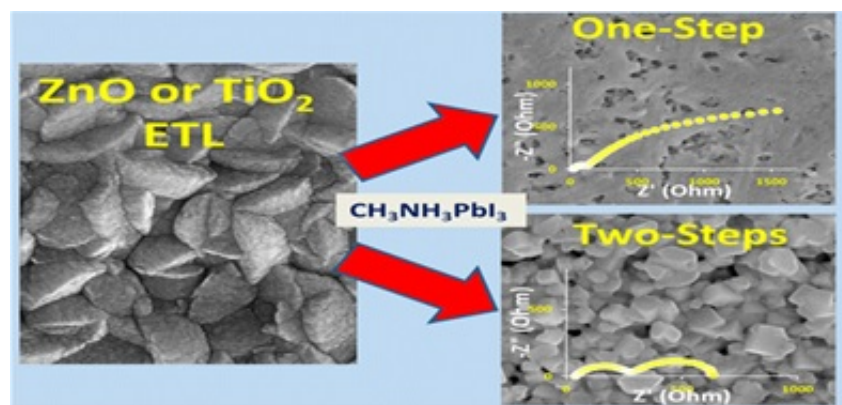


Figura 1.6: Perovskita depositada por los métodos de síntesis de “one-step” y “two-step”.

Shuang Yang et al, desarrollaron un enfoque versátil y fácil, basado en la reacción secuencial para producir cristales de CH₃NH₃PbI₃ como un modelo de crecimiento de cristales como mecanismo de estudio. Se encontró que la transformación in situ y la disolución-cristalización variaban sus papeles en la determinación de características de productos que en gran medida dependen de las reacciones químicas. Dicho método se puede utilizar fácilmente para la síntesis de cristales de CH₃NH₃PbI₃ con características morfológicas controlables (cuboides, varillas, alambres, placas) [47].

Zhiliang Ku et al, prepararon una perovskita utilizando el yoduro de plomo como precursor, mezclando el CH₃NH₃I y PbI₂ en relación 1:1 molar para satisfacer la relación de los átomos en CH₃NH₃PbI₃. En primer lugar, los sustratos de vidrio FTO fueron grabados con láser para formar dos modelos de electrodos separados antes de ser limpiados por baño ultrasónico con etanol. A continuación, los sustratos estructurados se recubrieron por una densa capa de TiO₂ por medio de pirólisis. Finalmente, a largo plazo en la oscuridad del carbón negro basado en CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ obtiene una eficiencia del 6.64%, este se puso a prueba en condiciones de aire seco, temperatura ambiente y sin encapsulación, después de 840 horas se midió una pequeña disminución de la curva I-V pero la eficiencia se mantuvo por encima del 6.5% [48].

Jeannette M. et al, utilizaron PbI₂ y CH₃NH₃I como precursores y *-butyrolactone* (GBL) fue usado como solvente, no se utilizaron aditivos tales como agentes de terminación, estabilizantes o partículas de siembra. Ambos se disolvieron en GBL en relación 1:1 molar. Los polvos se disolvieron bajo agitación vigorosa sobre una placa caliente puesta a 100 °C hasta que se obtuvieron soluciones claras. Para el crecimiento de los cristales se aumentó la temperatura

rápidamente a 190 °C y se mantuvo a esa temperatura hasta que se formaron los cristales en dimensiones deseadas [49].

Li-Min Chao et al, realizaron un estudio unidimensional, este se preparó mediante el uso de PbI_2 y PVP como precursores disueltos en N, N-dimetilformamida a través de un proceso electrospinning, cuando las fibras se emergieron en la solución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ este cambió su color, indicando la formación de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [50].

Sonia R. et al, trabajaron con la perovskita en la formación de gas de etilamina (CH_3NH_2) induciéndolo en la reacción de PbI_2 , normalmente se elabora con dos precursores en polvo sólido, haluros de methylammonium y haluros de plomo que se disuelven en soluciones mediante el revestimiento por centrifugación sobre los sustratos, además se requiere una etapa post recocido para dar conversión completa a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$. En este caso cabe destacar que este es un nuevo método que es capaz de formar películas delgadas uniformes de perovskitas en una zona en específico, esto se logra mediante la exposición de películas de PbI_2 a un gas de CH_3NH_2 [51].

También existen perovskitas bastantes parecidas como la $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, la cual Luciana C. et al, presentó la preparación de nanopartículas del tamaño de 6 nm por un método simple y rápido basado en el bromuro de amonio con una cadena de tamaño mediano que mantiene las nanopartículas dispersas en una red de solventes orgánicos. Estas nanopartículas se pueden mantener estables en estado sólido, así como soluciones concentradas de más de 3 meses, sin necesidad de un material mesoporoso. Esto hace posible la preparación de películas delgadas homogéneas por medio de *spin-coating* en un sustrato de cuarzo. Tanto la solución coloidal como la película emiten luz dentro de un ancho de banda estrecha del espectro visible y además tiene una eficiencia del 20 % [52].

A continuación se muestra en Tabla 1.1 donde se simplifica los trabajos de cada autor mostrando su eficiencia, la perovskita utilizada y el tipo de depósito que se utilizó.

Tabla 1.1: Resumen de los recientes trabajos reportados utilizando HIOPs.

Autor	Compuesto	Depósito	Eficiencia	Ref
Miyasaka <i>et al</i>	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Spin-Coating	3.8 %	13
Jeong-Hyeok Im <i>et al</i>	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Spin-Coating	6.54 %	16
Kim HS <i>et al</i>	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Spin-Coating	9.7 %	18
Lee <i>et al</i>	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_2\text{Cl}$	Spin-Coating	10.9 %	19
Jin Hyuck Heo <i>et al</i>	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Spin-Coating	12 %	24
J.Seo <i>et al</i>	$\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Al}_2\text{O}_3$	Spin-Coating	17.9 %	27
J.Seo <i>et al</i>	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Spin-Coating	19.4 %	31
García González Fernán	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{PbI}_3$	Spin-Coating	NA	36
Jie Zhang and Thierry Pauporté	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Spin-Coating	15 %	37
Hua Gui Yang, <i>et al</i>	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Spin-Coating	15 %	38
Hongwei Han, <i>et al</i>	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Drop Coating	6.64 %	39
Anders Hagfeldt, <i>et al</i>	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Spin-Coating	20 %	40
Henry J. Snaith, <i>et al</i>	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$	Spin-Coating	10.9 %	41
Julia Pérez-Prieto, <i>et al</i>	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	Spin-Coating	20 %	43

1.3. Planteamiento del problema

Los metales son posiblemente los tóxicos más antiguos conocidos por el ser humano. Difieren de otras sustancias químicas en que no son creados ni destruidos por el hombre [53].

El plomo es fácil de extraer, fácil de trabajarlo, es maleable, se funde con facilidad, quizás por todas estas cualidades es uno de los metales que más se ha utilizado y se sigue utilizando en una gran variedad de aplicaciones, como por ejemplo en las celdas solares.

Las celdas solares que utilizan perovskitas orgánicas-inorgánicas están basadas principalmente en el uso de plomo en su gran mayoría, y la más utilizada actualmente es: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, o en su defecto $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{PbI}_3$ es decir con metilamina o etilamina, respectivamente, sin embargo el uso del plomo es riesgoso en su manipulación y un contaminante por naturaleza, su efecto sobre un ecosistema se manifiesta cuando entra al ambiente y la capacidad de los ecosistemas para asimilarlo y/o degradarlo es rebasado. El plomo es un metal tóxico presente de forma natural en la corteza terrestre. Su uso generalizado ha dado lugar en muchas partes del mundo a una importante contaminación del medio ambiente con un nivel considerable de exposición humana y graves problemas de salud pública.

El Pb es un elemento naturalmente tóxico y es uno de los cuatro metales que tienen un efecto dañino mayor sobre la salud humana. Entre las afectaciones que presenta se encuentran:

- Daños neurológicos.
- Daños Renales.
- Daños Hematológicos.
- Daños Endócrinos.
- Daños Gastrointestinales.
- etc.

Las poblaciones de alto riesgo son aquéllas en donde son mayores las probabilidades de que existan exposiciones a niveles de concentración peligrosos de plomo, es por eso que el uso del plomo en celdas solares puede llegar a ser peligroso y altamente contaminante, por esta razón se deben de buscar nuevas alternativas en materiales que puedan sustituirlo.

1.4. Justificación

El reto de la sostenibilidad del Planeta, está en encontrar nuevas tecnologías y procesos ambientales responsables, imprescindibles para la fabricación de productos que requiere la sociedad.

Como se evidenció en sección anterior, gran parte de las celdas solares fabricadas hasta el momento usan la perovskita basadas en plomo en su parte central, sin embargo, dicho elemento es tóxico tanto al momento de sintetizarlo como al momento de desecharlo. Por lo tanto, la justificación principal para éste trabajo es la de sintetizar perovskitas libres de plomo con una nueva metodología que pueda ser usada en celdas solares, además una pequeña contribución al vertiginoso avance que han tenido las perovskitas hasta el momento. Resaltando también que esta es una forma de ayudar a la química verde que actualmente es tan necesaria en nuestro planeta, el reto principal es eliminar gradualmente la generación de materiales peligrosos o nocivos, y sustituirlos por otros menos tóxicos y más seguros. Sin embargo, este proceso debe ser impulsado con desarrollos científicos y tecnológicos. Muchos procesos están todavía en fase

de investigación pero la magnitud del cambio es potencialmente promisorio y se observan resultados prometedores.

Por otra parte, la contribución de estudios con nuevos compuestos de perovskitas, como lo es la isopropilamina, es necesaria ya que la aplicación de este material a celdas solares es relativamente nueva y puede llegar ser una opción para las futuras generaciones en celdas solares.

1.5. Objetivo general y objetivos particulares

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar perovskitas libres de plomo que puedan ser aplicadas en celdas solares.

Objetivos particulares

- Sintetizar perovskitas simples e híbridas libres de plomo.*
- Caracterizar las perovskitas óptica, estructural y morfológicamente.*
- Determinar si las perovskitas pueden ser utilizadas en celdas solares mediante una caracterización eléctrica.*

1.6. Hipótesis

Las perovskitas libres de plomo a base de isopropilamina funcionarán para fabricar celdas solares, conservarán una eficiencia similar a las obtenidas con perovskitas a base de plomo y metilamina, brindarán una alternativa aún más ecológica para la fabricación de éstos dispositivos.

Capítulo 2

Materiales y Métodos

2.1. Materiales

Para las síntesis de las perovskitas es necesario contar con materiales tanto para las perovskitas simples como las Orgánicas-Inorgánicas. A continuación se muestra en la Tabla 2.1 los nombres y marcas de los materiales utilizados para los diferentes métodos de síntesis.

Tabla 2.1: Materiales utilizados para las diferentes síntesis.

Nombre	Formula	Marca	pureza
N-N, Dymetilformamida	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	Sigma Aldrich	99.9 %
Eter, Etílico	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	J. T. Baker	99.97 %
Isopropilamina	$(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$	Sigma Aldrich	99.5 %
Ácido yodhídrico	HI	Sigma Aldrich	99.99 %
Yoduro de plomo (II)	PbI_2	Sigma Aldrich	99.999 %
Ácido cítrico monohidratado	$\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99.5 %
Nitrato de hierro (III) nanohidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99.5 %
Oxido de Molibdeno (VI)	MoO_3	Sigma Aldrich	99.98 %
Nitrato de estroncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Sigma Aldrich	99.995 %
Ácido Nítrico	HNO_3	J. T. Baker	69 %

2.2. Síntesis de las Perovskitas

En la primer parte del proyecto se realizó la síntesis de perovskitas simples por el método de sol-gel, donde primero se pasó por una etapa de formación del gel y posteriormente a una etapa de xerogel y finalmente por medio de una calcinación se obtuvo la formación de la perovskita. Después se pasó a la síntesis de las perovskitas orgánicas-inorgánicas por el método de deposición directa donde primero se tuvo que describir la formación del haluro orgánico y

por último la formación de dichas perovskitas híbridas.

Para lograr dichas síntesis se tuvo que seguir ciertas rutas, debido a que se utilizaron diferentes métodos tanto para las perovskitas simples como para las híbridas. Para las perovskitas simples se utilizó una de las rutas tal cual se muestra en la figura 2.1 [54] y para las perovskitas híbridas se utilizó el método de deposición directa, como en la figura 2.2.

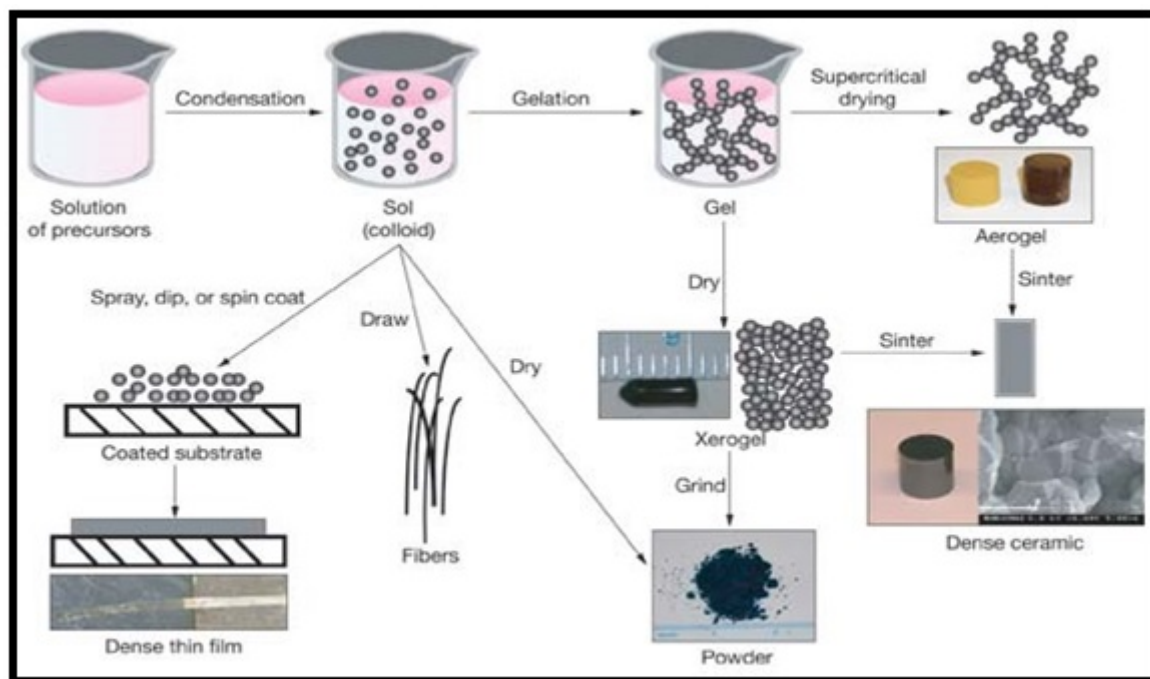


Figura 2.1: Diferentes rutas de síntesis por el método de sol-gel.

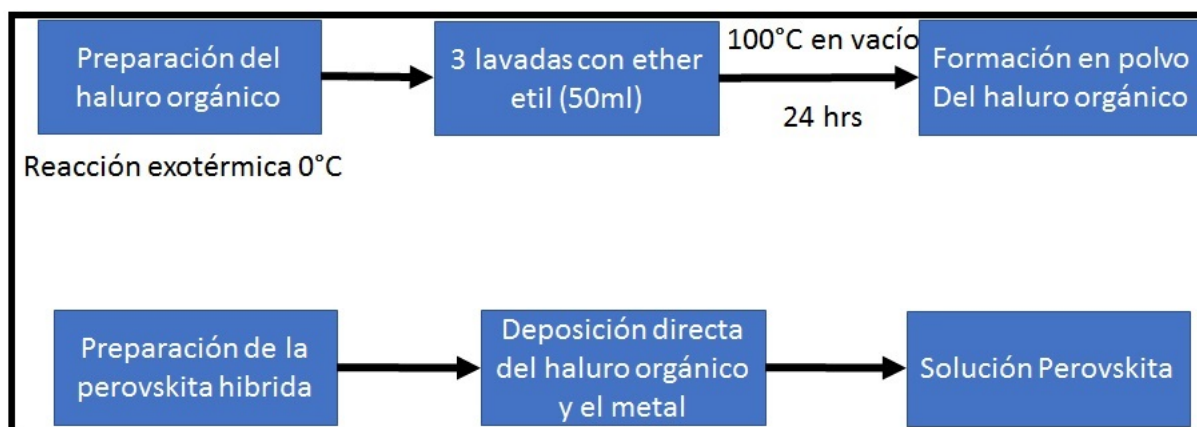


Figura 2.2: Ruta por el método de deposición directa.

2.2.1. Formación del gel-xerogel de $\text{SrFeO}_{2.5}$

Esta perovskita simple se sintetizó con el método de sol-gel, para la etapa de formación del gel-xerogel se preparó una solución de 1.2119 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.6348 g de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ y 1.0506 g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ disueltas en 200 ml de agua destilada. Dicha solución se puso en agitación a 200 rpm a una temperatura de 170 °C, después de 3:30 hrs se aumentó la temperatura

a 205 °C, cabe recalcar que la intención es que la solución se mantuviera a una temperatura de 95 °C y debido a las pérdidas de temperatura se utilizó una temperatura superior, 5:30 hrs después se quitó de agitación, dando como resultado una solución aceitosa, a este se le llama “gel”.

Después de haber obtenido el gel se puso a 75 °C por 48 horas, con la finalidad de eliminar el exceso de CO₂. El resultado después del secado es el “xerogel” en este caso un polvo color rojizo como se muestra en la figura 2.3.

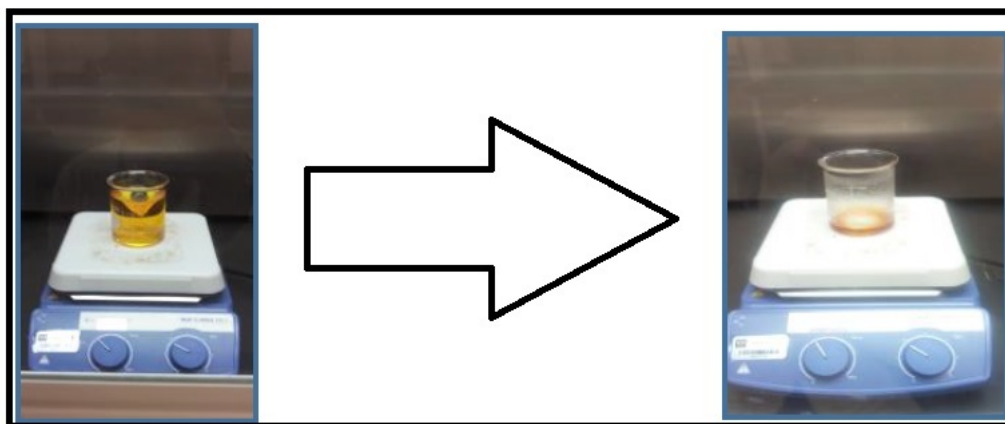


Figura 2.3: *Formación del xerogel de la perovskita SrFeO_{2.5}.*

2.2.2. Formación del gel-xerogel de FeLaO₃

Esta perovskita fue sintetizada por el método sol-gel, para su etapa de formación del gel-xerogel utilizó 0.202 g de Fe(NO₃)₃·9H₂O, 0.216 g de La(NO₃)₃·6H₂O y 0.210 g de C₆H₈O₇·H₂O, dando un total de mezcla de 0.628 g, dicha mezcla fue disuelta en 200 ml de agua destilada. Esta solución se puso en agitación a 200 rpm a una temperatura de 170 °C, después de 3:30 hrs se aumentó la temperatura a 205 °C.

Después de 6 hrs el “gel” ya estaba formado y se sometió a secado a una temperatura de 75 °C durante 48 horas para eliminar el exceso de CO₂. Después del secado se obtuvo el “xerogel”, el de esta perovskita estaba de un color amarillo como se muestra en la figura 2.4.

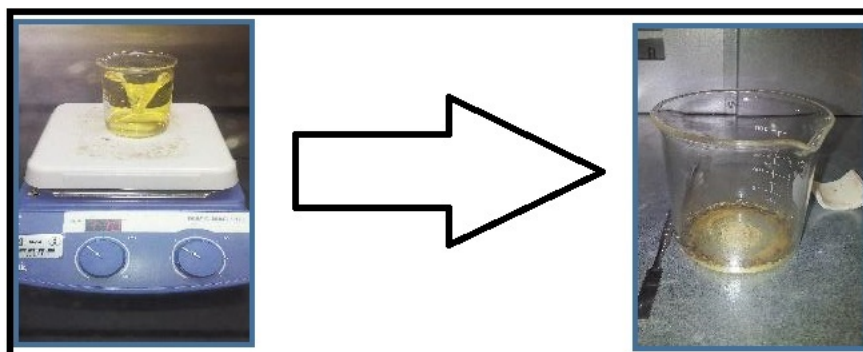


Figura 2.4: *Formación del xerogel de la perovskita FeLaO₃.*

2.2.3. Formación del gel-xerogel de LaMoO_3

En esta perovskita se calculó que se utilizaría 0.433 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.14395 g de MoO_3 , 0.1305 g de NH_3 y 0.4202 g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, esta mezcla fue disuelta en una solución de 200 ml de agua destilada y sometida a agitación a 200 rpm a una temperatura de 200 °C. Cabe mencionar que en la etapa experimental se tuvo que duplicar la cantidad de NH_3 debido a que la solución no hacía reacción. 5:20 hrs después el gel ya estaba formado y se colocó en secado a 75 °C. Posteriormente, después del secado se obtuvo el “xerogel”, este fue de un color blanco como se muestra en la figura 2.5.



Figura 2.5: Xerogel de la perovskita LaMoO_3 .

2.2.4. Formación de las perovskitas simples(etapa de calcinación)

Las perovskitas se forman a partir de los 750 °C, sin embargo, el CO_2 que es eliminado puede volver a formarse, es por eso que la calcinación se realiza a 950 °C para eliminar definitivamente los carbonatos, para esto se lleva a cabo la calcinación durante 4:30 hrs y posteriormente se dejó enfriar.

Los xerogeles se pesaron antes y después de la calcinación para después determinar el porcentaje de la masa, de ahí los siguientes datos. Los xerogeles fueron colocados en la mufia, la cual se muestra en la figura 2.6 y en la Tabla 2.2 se muestra las cantidades obtenidas de las perovskitas simples.

Tabla 2.2: Cantidades obtenidas de las perovskitas simples.

Perovskita	Pre-Calcinación	Post-Calcinación	Masa perdida	%
$\text{SrFeO}_{2,5}$	1.7427 g	0.258 g	1.4847 g	85.19
FeLaO_3	0.1802 g	0.0657 g	0.1145 g	63.54
LaMoO_3	0.5602 g	0.157 g	0.4032 g	71.97

En la figura 2.7 se demuestra el comportamiento de la temperatura que hubo en la mufia durante la calcinación, este proceso fue utilizado para llevar del xerogel producido a la formación de las perovskitas. En la figura 2.7 se observa que la mufia tardó 30 min en alcanzar la temperatura deseada y posteriormente duró 4 horas a 950 °C.



Figura 2.6: Mufla utilizada para la etapa de calcinación.

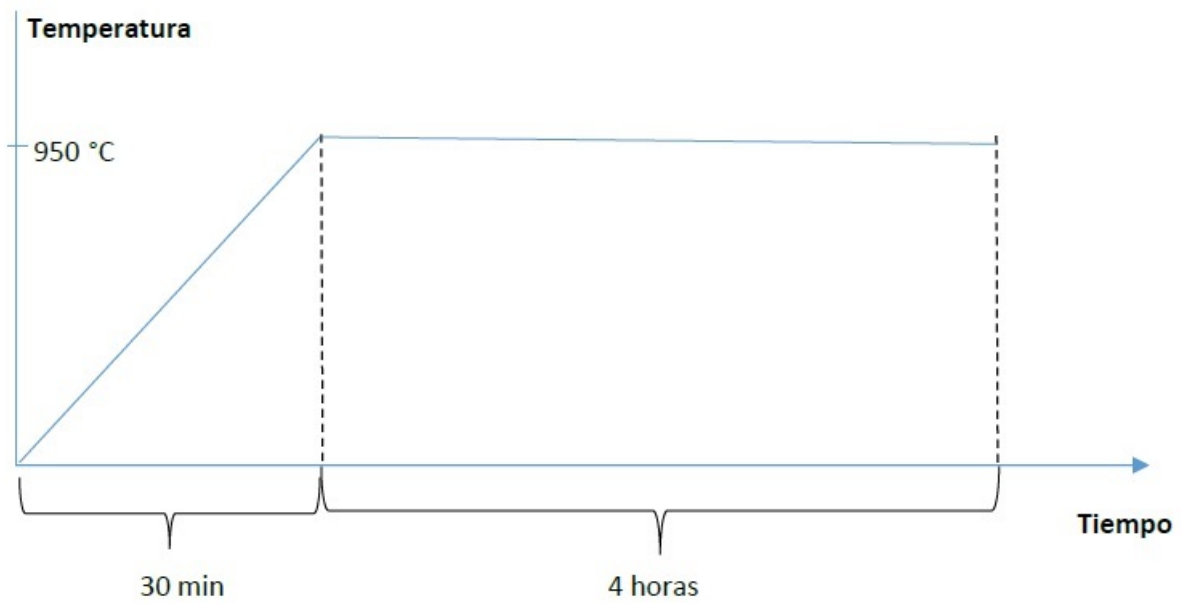


Figura 2.7: Gráfica de comportamiento de la temperatura en la mufla.

Después de dicha calcinación la perovskita ya estaba formada, y se notaron cambios como pérdida de masa y cambio de color, el resultado final de las primeras 3 perovskitas simples se puede apreciar en la figura 2.8.



Figura 2.8: *Perovskitas simples formadas por sol-gel.*

2.2.5. Síntesis del haluro orgánico

En esta parte se describe la síntesis de las perovskitas orgánicas-inorgánicas, como su nombre lo dice, dicha perovskita necesita una parte orgánica e inorgánica, para empezar la síntesis de la perovskita híbrida se tuvo que realizar primero la síntesis de la parte orgánica, la cual describiremos a continuación.

La primera parte de esta síntesis es la preparación del haluro orgánico, para dicha etapa se agregó 10 ml de HI (57% en agua) y 6.43 ml de Isopropilamina en 50 ml de etanol (grado reactivo), posteriormente se puso en agitación a aproximadamente 100 rpm a 0 °C (debido a que es una reacción exotérmica debe mantenerse a esa temperatura) durante 2 horas.

Después de esta reacción se le proporcionó una temperatura de 110 °C-125 °C, en esta se apreció como se comienza a consumir y a cambiar de color, tal cual se muestra en la figura 2.11. Como siguiente paso se puso en un horno a 70 °C, 2 horas después se colocó en una parrilla a 100 °C (para acelerar el proceso). Como resultado este regreso a su color original, después este se sometió a 3 lavados con *Eter Ethil* (50 ml) para eliminar restos de la parte orgánica restante (agua), después del lavado la solución se tornó a un color más opaco tal cual se puede apreciar en la figura 2.11.

Como último paso este se sometió a una estufa de vacío a 100 °C durante 24 hrs y se obtiene un polvo blanco el cual es nuestro haluro orgánico, el yoduro de isopropilamina (IPAI), este

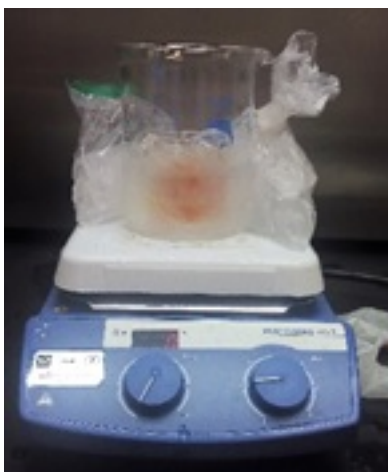


Figura 2.9: *Formación del haluro orgánico en reacción exotérmica.*

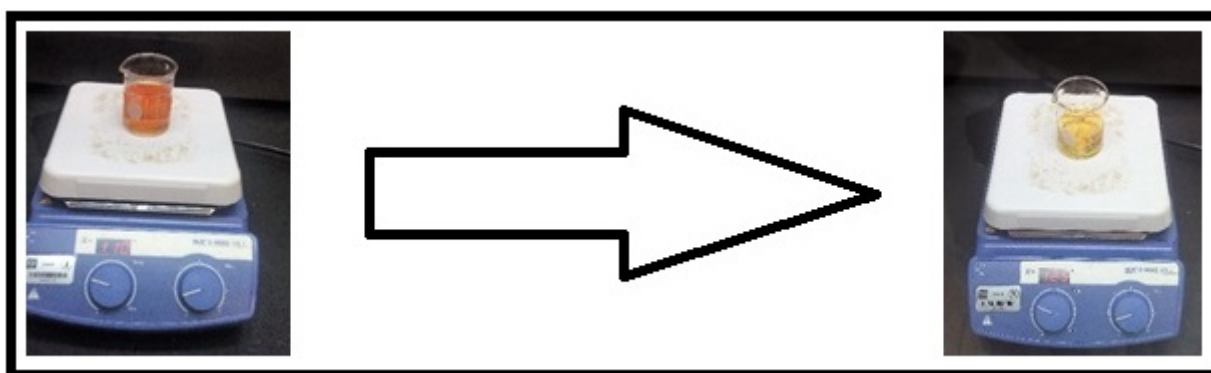


Figura 2.10: *Consumo del haluro orgánico a temperatura.*

polvo tiene gran parecido al de metilamina o etilamina que son los que se usan normalmente en este tipo de perovskitas, tal cual se muestra en la figura 2.12.

2.2.6. Síntesis de la Perovskita IPA-PbI₃

Una vez obtenido el haluro orgánico, se realizó la deposición directa en un medio de N,N dimetilformamida, con 1.33 g del haluro orgánico y con 3.457 g del PbI₂, este se sometió a una temperatura de 80 °C a 100 rpm durante 2 horas. Como resultado se produjo la solución perovskita (Figura 2.13), después ésta se deja secar y se obtiene el polvo de perovskita.

En este caso se realizaron síntesis con una variante, que eran las relaciones que se utilizaban (1:1, 3:1), es decir una parte orgánica y una metálica y la otra con una parte metálica y 3 orgánicas, como se muestra en la tabla 2.3.

Tabla 2.3: Cantidades utilizadas para la síntesis de IPA-PbI₃.

Perovskita	Haluro Orgánico	Precursor	Medio
IPA-PbI ₃ 1:1	IPA-I 1.33 g	PbI ₂ 3.457 g	Dimetilformamida 1 ml
IPA-PbI ₃ 3:1	IPA-I 3.99 g	PbI ₂ 3.475 g	Dimetilformamida 1 ml

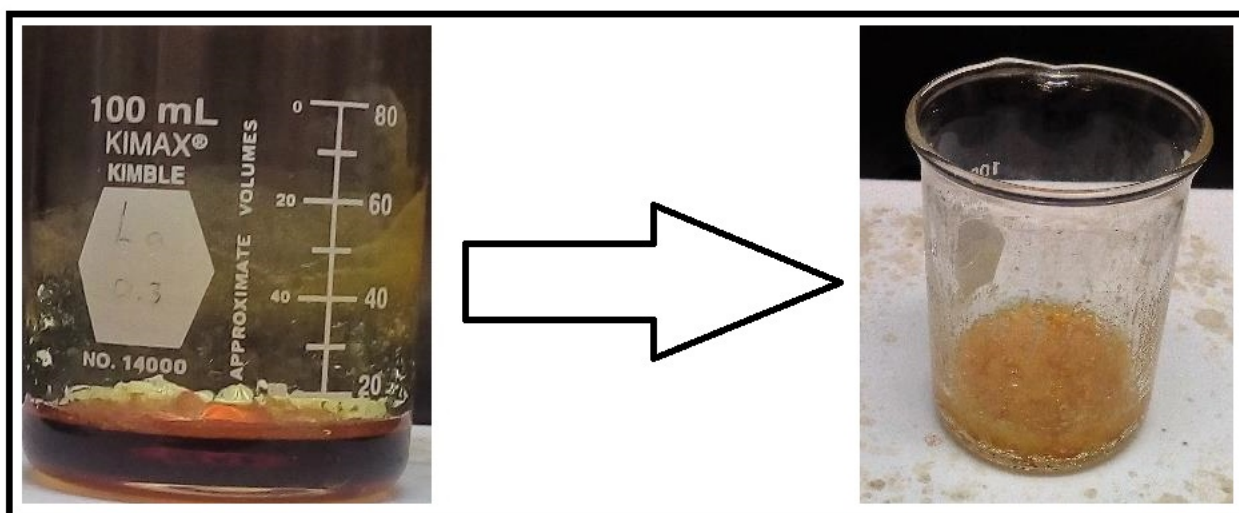


Figura 2.11: Antes y después del lavado.

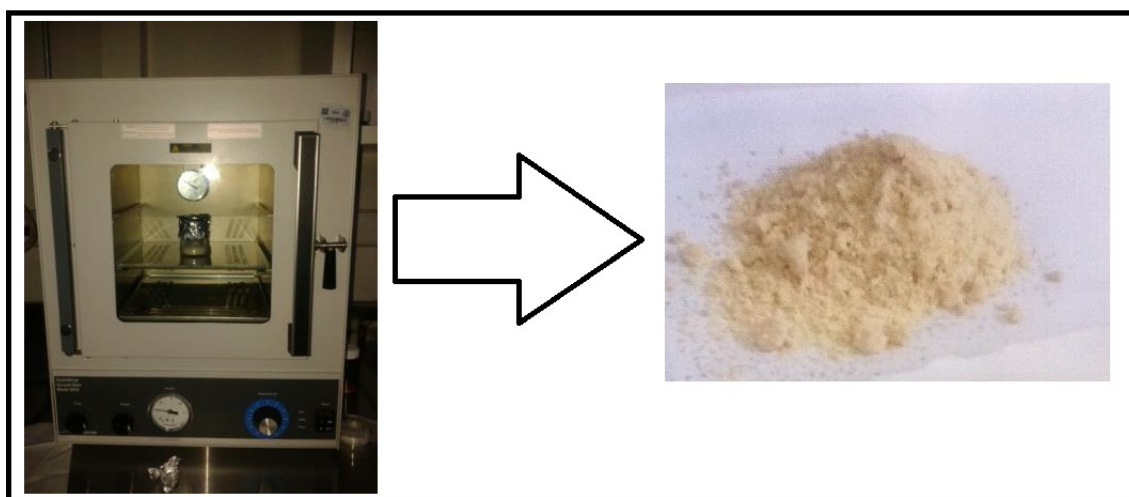


Figura 2.12: Resultado del secado en vacío.

2.2.7. Síntesis de la Perovskita IPA-SnI₃

Nuevamente se utilizó el mismo haluro orgánico (Isopropilamina) para esta síntesis, con la única variación de la parte metálica que se va utilizar, se realizó la deposición directa en un medio de N,N dimetilformamida, con 1.73 g del haluro orgánico y con 3.752 g del SnI₂, éste se sometió a una temperatura de 80 °C a 100 rpm durante 2 horas. Como resultado se produjo la solución perovskita, como se muestra en la figura 2.14.

Dicha solución perovskita mostró un comportamiento de gelatinización después de ponerse en reposo en un recipiente a vacío, como se muestra en la figura 2.15. Este tipo de comportamiento podría representar una manera más fácil de realizar depósitos en sustratos.

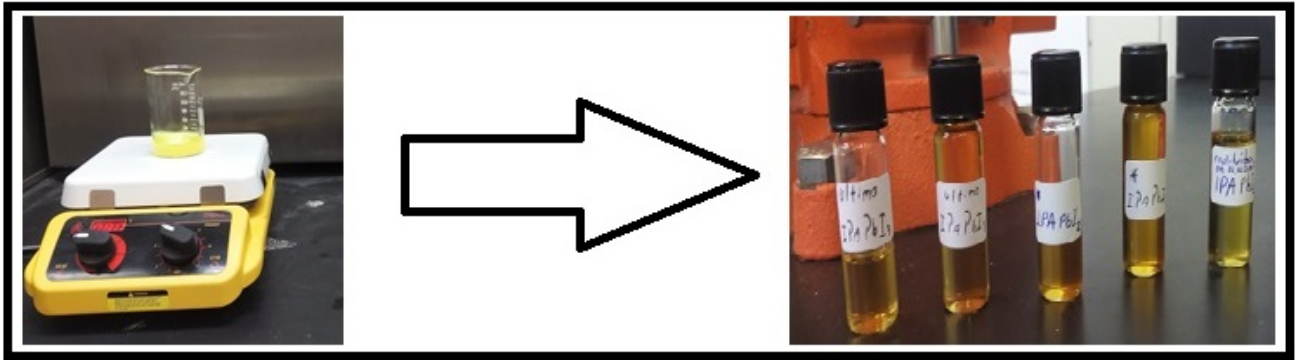


Figura 2.13: Síntesis de IPA-PbI₃ por deposición directa.



Figura 2.14: Síntesis de IPA-SnI₃ por deposición directa.

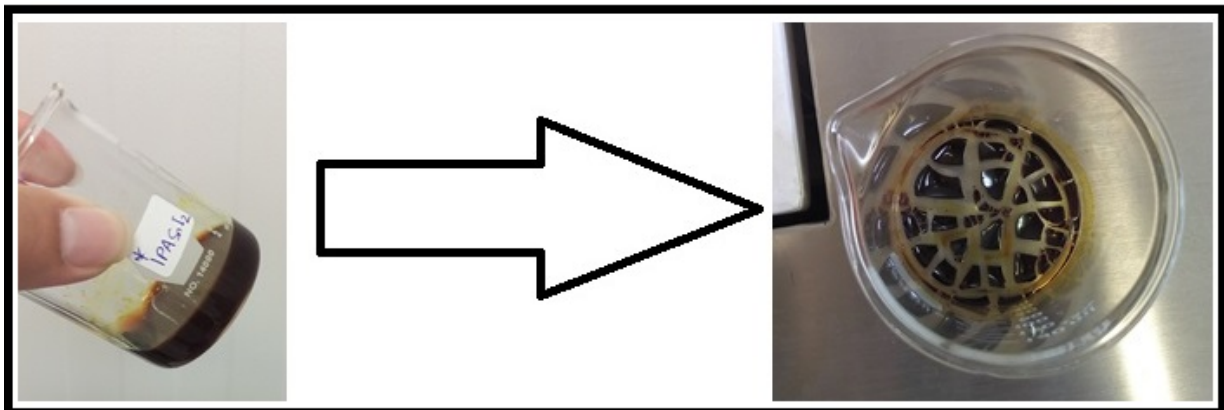


Figura 2.15: Efecto de la solución IPA-SnI₃ después de la síntesis.

2.3. Técnicas de Caracterización

Existen diferentes tipos de caracterización de materiales que se refieren a la identificación de un material a partir del estudio de sus propiedades físicas, ópticas, elementales, etc, dependiendo de las propiedades que se tenga mas interés.

En la síntesis de nuevos materiales, las propiedades de éstos dependen no sólo de las propiedades de los materiales de partida, sino también de su morfología y las características interfaciales, por lo que es muy importante su determinación [55].

2.3.1. Caracterización elemental

Este tipo de caracterizaciones se utiliza para corroborar los elementos que tenemos en nuestro material o si ha sufrido alguna pérdida de éstos a partir de los reactivos utilizados.

Entre las principales técnicas de caracterización elemental encontramos a la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) la cual nos proporciona datos tanto como de su morfología como de los elementos que este tiene.

2.3.1.1. MEB-EDS

El Microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) el cual colecta los Rayos X generados por la muestra y realiza diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores científicos y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del MEB son la alta resolución (1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras [56].

Se utilizó este tipo de microscopia para identificar los materiales que se tenían en la muestra, y de igual forma para explorar su morfología del material, el equipo utilizado fue el Microscopio Electrónico de Barrido (JSM-IT300) con tecnología de punta en la modalidad de emisión termoiónica, en la figura 2.16 se muestra el equipo utilizado.

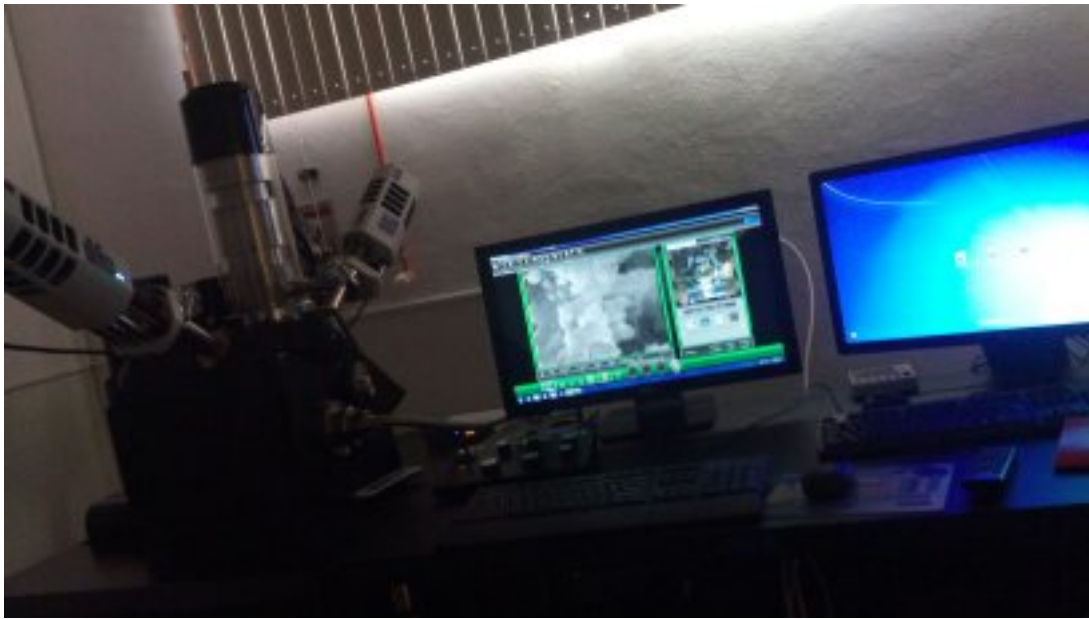


Figura 2.16: *Microscopio Electrónico de Barrido (JSM-IT300).*

2.3.2. Caracterización estructural

Entre las caracterizaciones estructurales mas importantes podemos encontrar la Difracción de Rayos X (DRX), la cual nos proporciona el tipo de estructura que tenemos en nuestro material.

2.3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-6} nm hasta 10 nm, sin embargo la espectroscopía de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.01 nm a 2.5 nm. La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, como se muestra en la figura 2.17 [57].

Un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R.

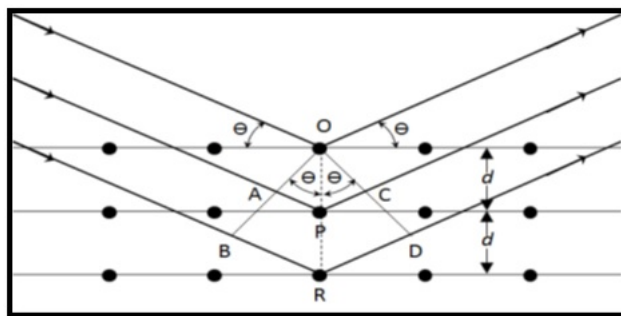


Figura 2.17: Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material.

Se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

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

Donde n es un número entero que representa el orden de la difracción y d es la distancia interplanar del cristal. En ésta ecuación llamada Ecuación de Bragg, hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición.

$$\theta = \lambda / 2 \quad (2.2)$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.

Los requisitos para la difracción de rayos X son:

- 1- Que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.
- 2- Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

Para este tipo de caracterización se utilizó un difractómetro de rayos X de marca Rigaku IV con ángulo de 2θ en el rango de 15° a 80° .

2.3.3. Caracterización óptica

Las técnicas de caracterización óptica pueden incluir microscopía, elipsometría, fotoluminiscencia, espectroscopia de transmisión, espectroscopia de absorción, espectroscopia Raman, la reflectancia de modulación, catodoluminiscencia, por nombrar algunos [58]. Las técnicas de caracterización óptica que se utilizarán principalmente en este proyecto son la espectroscopia infrarroja, espectroscopia Raman y espectroscopia ultravioleta-visible.

2.3.3.1. Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja (Espectroscopia IR) es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopia de absorción. Así como otras técnicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra.



Figura 2.18: *Equipo NICOLET iS50 FT-IR.*

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de 0.78 a $1000\ \mu\text{m}$. según las técnicas experimentales y las aplicaciones, la región infrarroja total puede subdividirse en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano, como se muestra en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4: Subdivisiones de la región infrarroja.

Región	Intervalo de longitud de onda (λ), μm	Intervalo de número de onda (ν), cm^{-1}
Cercano	0.78 a 2.5	12800 a 4000
Medio	2.5 a 50	4000 a 200
Lejano	50 a 1000	200 a 10

El principio de funcionamiento de ésta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros. Para interactuar radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación. Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados [59].

El equipo utilizado para este proyecto fue un NICOLET iS50 FT-IR marca Thermo Scientific que se corrió en modo de transmitancia de 4000 a $500\ (\nu), \text{cm}^{-1}$ a las muestras de perovskitas híbridas.

2.3.3.2. Espectroscopía Raman

La espectrometría Raman es una técnica espectroscópica utilizada en física de la materia condensada y también en química para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. Se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, que por lo general procede de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fonones u otras excitaciones en el sistema, por lo que la energía de los fotones láser se desplaza hacia arriba o hacia abajo. Normalmente, la muestra se ilumina con un rayo láser. La luz del punto iluminado se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador.

El efecto Raman se produce cuando la luz incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los átomos de esa molécula. El fotón incidente excita uno de los electrones a un estado virtual. La molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la dispersión de Raman Stokes. Si la molécula ya se encontraba en un estado elevado de energía vibracional, la dispersión Raman se llama entonces dispersión Raman anti-Stokes. Para que la molécula exhiba el efecto Raman es necesario un desplazamiento en la polarizabilidad molecular, o cantidad de deformación de la nube de electrones con respecto a la coordenada vibracional. La cantidad del desplazamiento de polarizabilidad determinará la intensidad de la dispersión Raman, siempre que el desplazamiento Raman sea igual al nivel vibracional que está involucrado.

La espectrometría Raman se utiliza comúnmente en química, ya que la información vibracional es muy específica para los enlaces químicos de las moléculas. Por lo tanto, proporciona una huella dactilar de la molécula que puede ser identificada. La región de huella digital de las moléculas orgánicas está en el rango de 500-2000 cm^{-1} [60].

2.3.3.3. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Cuando la radiación interactúa con la materia, pueden ocurrir varios procesos como reflexión, dispersión, absorbanza, fluorescencia/fosforescencia (absorción y reemisión) y una reacción fotoquímica (absorbanza y rotura de enlaces). En general, cuando se miden espectros UV-Visible, sólo es deseable que ocurra absorbanza [61]. Como la luz es una forma de energía, absorción de la luz por la materia causa que aumente el contenido de energía de las moléculas (o átomos). La energía potencial total de una molécula, generalmente se representa como la suma de sus energías electrónica, vibracional y rotacional:

$$E_{total} = E_{electrónica} + E_{vibracional} + E_{rotacional} \quad (2.3)$$

La cantidad de energía que una molécula posee en cada forma no es un continuo, sino una serie de niveles o estados discretos. Las diferencias de energía entre los diferentes estados siguen el orden:

$$E_{electrónica} > E_{vibracional} > E_{rotacional} \quad (2.4)$$

En algunas moléculas y átomos, los fotones de luz UV y visible tienen suficiente energía para causar transiciones entre los diferentes niveles. La longitud de onda de la luz absorbida es aquella que tiene la energía requerida para mover un electrón desde un nivel de energía inferior a uno superior.

La espectroscopía UV-visible puede utilizarse para determinar muchas características físico-químicas de los compuestos y, por tanto, puede proporcionar información como la identificación y corroboración del material [62]. En este caso se utiliza un UV-Vis-nir espectrometro marca shimadzu modelo UV-3600, el cual se muestra en la Figura 2.19.



Figura 2.19: *Equipo UV-Vis-nir espectrometro shimadzu modelo UV-3600.*

2.4. Caracterización eléctrica

En la evaluación nos centraremos principalmente en las caracterizaciones eléctricas donde se pueden utilizar para determinar la resistividad, degradación, concentración de portadores, la movilidad, la resistencia de contacto, altura de la barrera, ancho de agotamiento, óxido de carga, estados de interfaz, tiempos de vida del portador, y las impurezas de nivel profundo. Dentro de las técnicas de caracterización eléctrica se encuentran: espectroscopía de electrones Auger, curva capacitancia-voltaje, curva corriente-voltaje y fotocorriente, por mencionar algunas.

2.4.1. Fotocorriente

Este tipo de caracterización consiste en la emisión de electrones por metales iluminados con luz de determinada frecuencia, dicho efecto fue observado a finales del siglo XIX por Hertz y Hallwachs.

Sus características esenciales son:

-Para cada material hay una frecuencia mínima o umbral de la radiación electromagnética por debajo de la cual no se producen fotoelectrones.

-La emisión electrónica aumenta cuando se incrementa la intensidad de la radiación.

Esta técnica tiene la ventaja de poder variar los voltajes y los tiempos para poder observar su facilidad de respuesta, degradación y comportamiento del material. En este caso se utilizó un picoamperímetro / Fuente de voltaje Marca Keithley modelo 6487 para las pruebas de fotocorriente.

2.4.2. Curva I-V

El funcionamiento de una celda solar se puede representar por una curva de corriente-voltaje (I-V). Cuando la celda no está conectada tenemos un voltaje en circuito abierto V_{oc} , y cuando la celda está en cortocircuito la corriente es I_{sc} . Para un incremento en el voltaje desde 0 hasta V_{oc} la corriente es casi constante hasta un voltaje máximo V_{max} y de allí desciende rápidamente. Como $P=V \times I$, en cualquier punto podemos calcular la potencia P , lo cual se muestra en la curva de segmentos. Lo que nos interesa es obtener la máxima potencia, es decir cuando el área del rectángulo $V \times I$ es máxima. El punto P_{max} se conoce también como punto de máxima potencia (MPP).

La calidad de una celda solar se determina por la relación entre el área del rectángulo $V_{oc} \times I_{sc}$ y el área del rectángulo $V_{max} \times I_{max}$ y se conoce como factor de cuadratura (*fill factor*) [63].

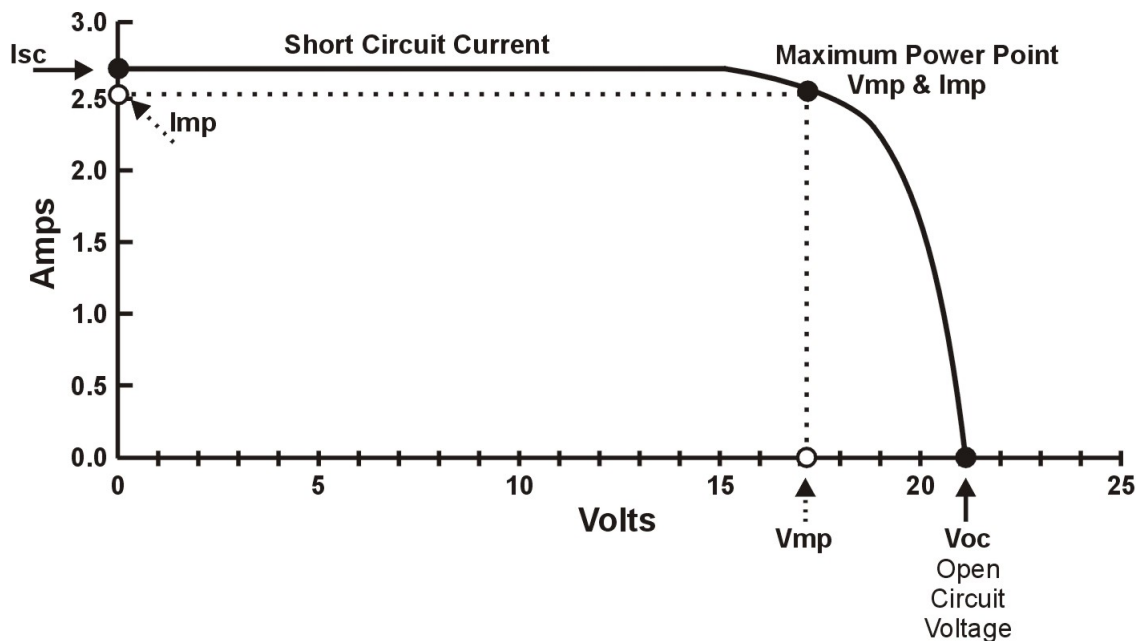


Figura 2.20: Curva I-V de una celda solar.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de los diferentes tipos de caracterizaciones, dependiendo de éstos se podrá determinar su viabilidad de estas perovskitas en el uso en celdas solares, para ciertos tipos de caracterizaciones fue necesario hacer el depósito de algunas perovskitas en películas delgadas, por *Spin Coating* a 2000 rpm con un tratamiento térmico de 80 °C por 15 minutos, el resultado se muestra en la figura 3.1.

3.1. Caracterización MEB

3.1.1. Caracterización por MEB del SrFeO_{2.5}

A continuación se muestra las micrografías del SrFeO_{2.5} (Figuras 3.2, 3.3 y 3.4) donde se puede observar su morfología en distintas partes del material a un aumento de 3000 en alto vacío, el material presenta diferentes topografías, así como paredes y aglomeraciones al igual que diversas contracturas y puntas. Las diferencias morfológicas entre estas micrografías se deben al procesamiento de condiciones variables, como lo demuestra *Giles E. Eperon, et al* [64]

Después se puede observar los elementos que convergen en este material, notamos que forman una mezcla homogénea y que corresponden a los elementos del O, Sr y Fe, esto se puede comprobar con el EDS y el mapeo que se realizó, como se muestra en las figuras 3.5 y 3.6. Además, las cantidades obtenidas en proporción al material con su masa atómica, coinciden con la concentración que debe llevar la perovskita, dichos datos se muestran en la Tabla 3.1.

En la Tabla 3.1 se muestran los elementos identificados en la perovskita SrFeO_{2.5}. Al igual que la concentración aparente, el cual indica el volumen de cada material por zona, de igual manera el porcentaje peso a peso indica el peso de soluto por cada 100 unidades de concentración, y finalmente nos muestra su porcentaje atómico de cada elemento el cual debe coincidir con la fórmula general de la perovskita.

Tabla 3.1: Porcentajes de los elementos en SrFeO_{2.5}.

Elemento	Concentración aparente	% P/P	%atómico
O	24.77	22.11	53.46
Fe	57.43	48.38	33.51
Sr	27.99	29.51	13.03
	Total	100	100

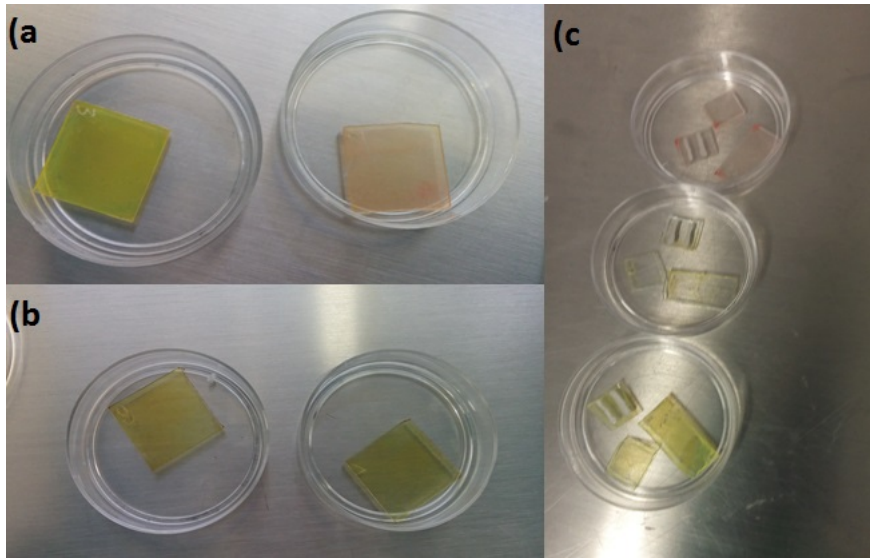


Figura 3.1: Perovskitas de IPA-PbI_3 y IPA-SnI_3 depositadas por spin coating.

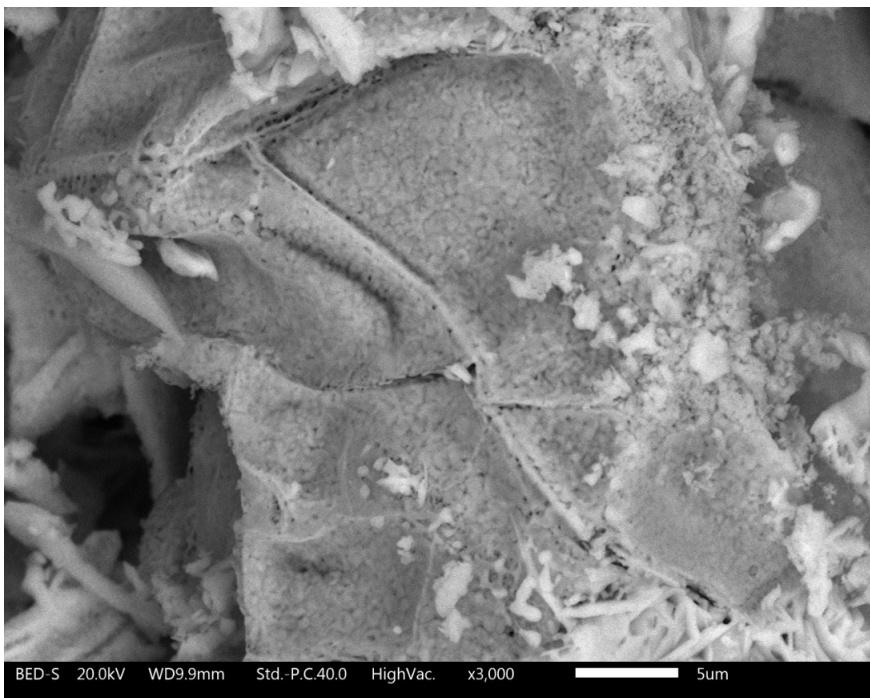


Figura 3.2: Micrografía por MEB de $\text{SrFeO}_{2.5}$.

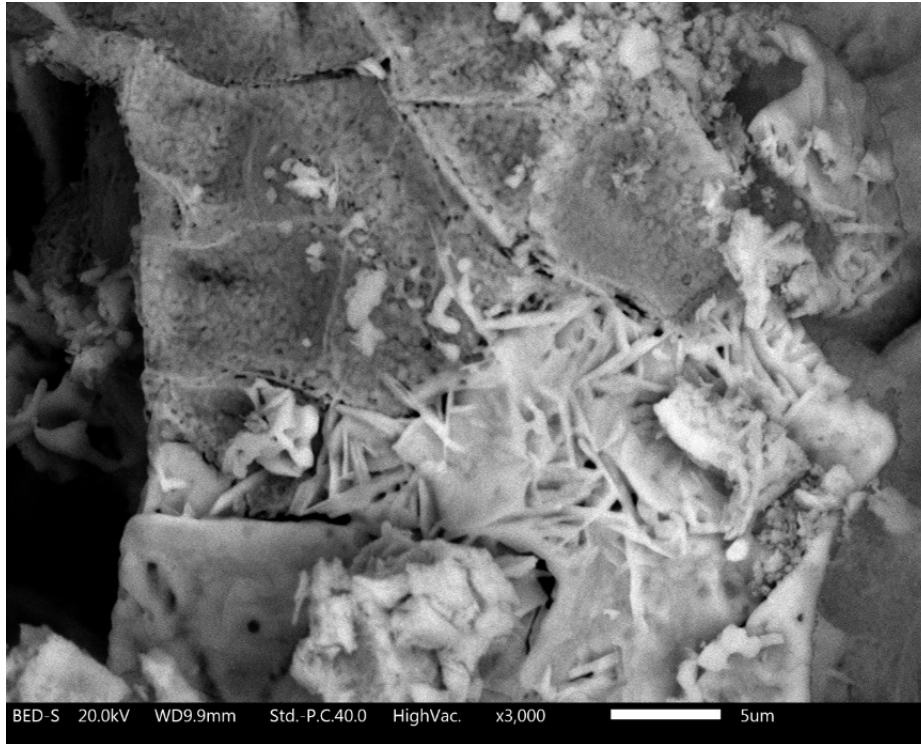


Figura 3.3: *Micrografía por MEB de $SrFeO_{2.5}$.*

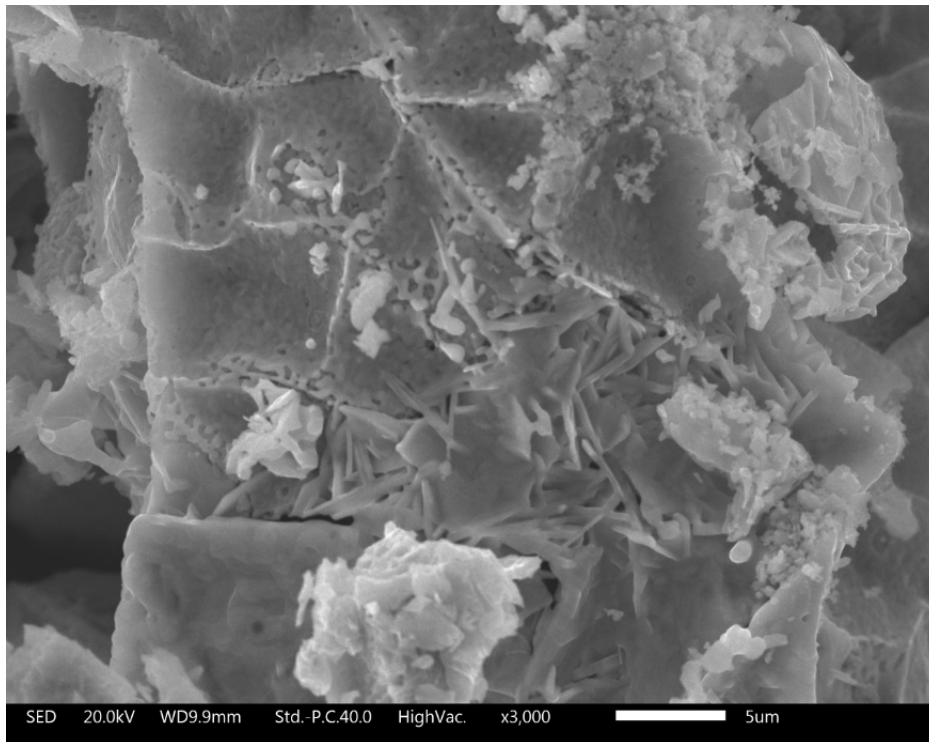


Figura 3.4: *Micrografía por MEB de $SrFeO_{2.5}$ con diferente morfología.*

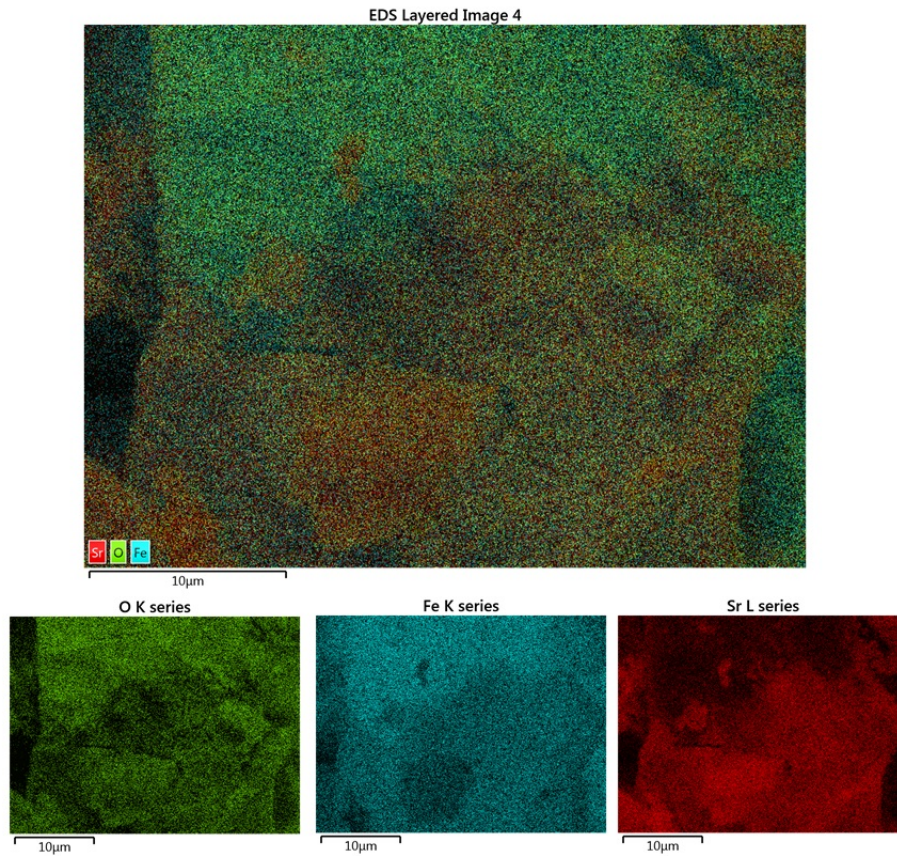


Figura 3.5: Análisis por elementos del $SrFeO_{2.5}$.

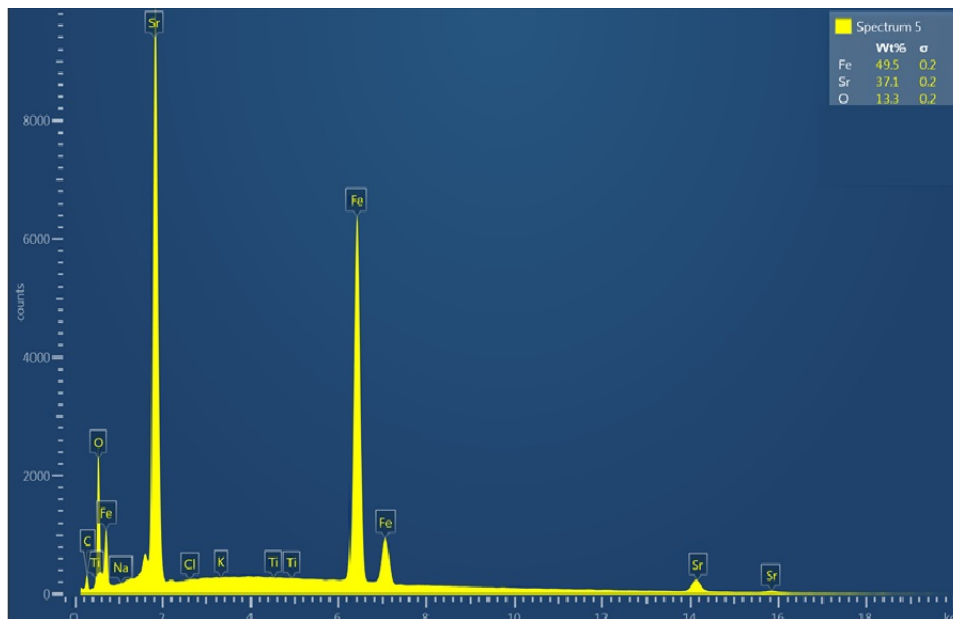


Figura 3.6: Análisis EDS del $SrFeO_{2.5}$.

3.1.2. Caracterización por MEB del FeLaO_3

A continuación se muestran las micrografías del FeLaO_3 donde se observa su morfología en diferentes puntos de vista del material y en la Tabla 3.2 se muestran las cantidades obtenidas en proporción al material con su masa atómica.

Tabla 3.2: Porcentaje de los elementos en FeLaO_3 .

Elemento	Concentración aparente	% P/P	%atómico
O	30.33	18	57.63
Fe	22.31	22.15	20.31
La	66.96	59.85	22.06
	Total	100	100

En la Figura 3.7 se observan las imágenes de la perovskita FeLaO_3 en una perspectiva general (aumento de 4000 en alto vacío), donde se pueden apreciar pequeñas paredes formadas por sub-redes de este material al igual que una secuencia en cuanto a su comportamiento. Desde otro ángulo se tomó con un aumento de 10,000 y en esta se puede apreciar como las paredes de la imagen anterior son formadas por las sub-redes de este material.

Al hacer el análisis a un aumento de 12,000 se puede apreciar con mayor claridad como se forman las paredes que se muestran en la primer imagen, por lo que podemos decir que este material tiene una secuencia para su morfología.

Las micrografías muestran partículas de diversos tamaños que van desde 0.1 a 0.3 μm , el tamaño de estos se debe al proceso del sol-gel y a las temperaturas sometidas, aunque para poder mejorar la uniformidad de las partículas es recomendable realizar una mejor molienda como lo hacen S. Yoshikawa, *et al* [65].

Después se puede observar los elementos que convergen en este material de manera homogénea, y que corresponden a los elementos del O, Fe y La, esto se puede comprobar con el EDS y el mapeo que se realizó individualmente por elemento y en conjunto, como se muestra en las figuras 3.8 y 3.9.

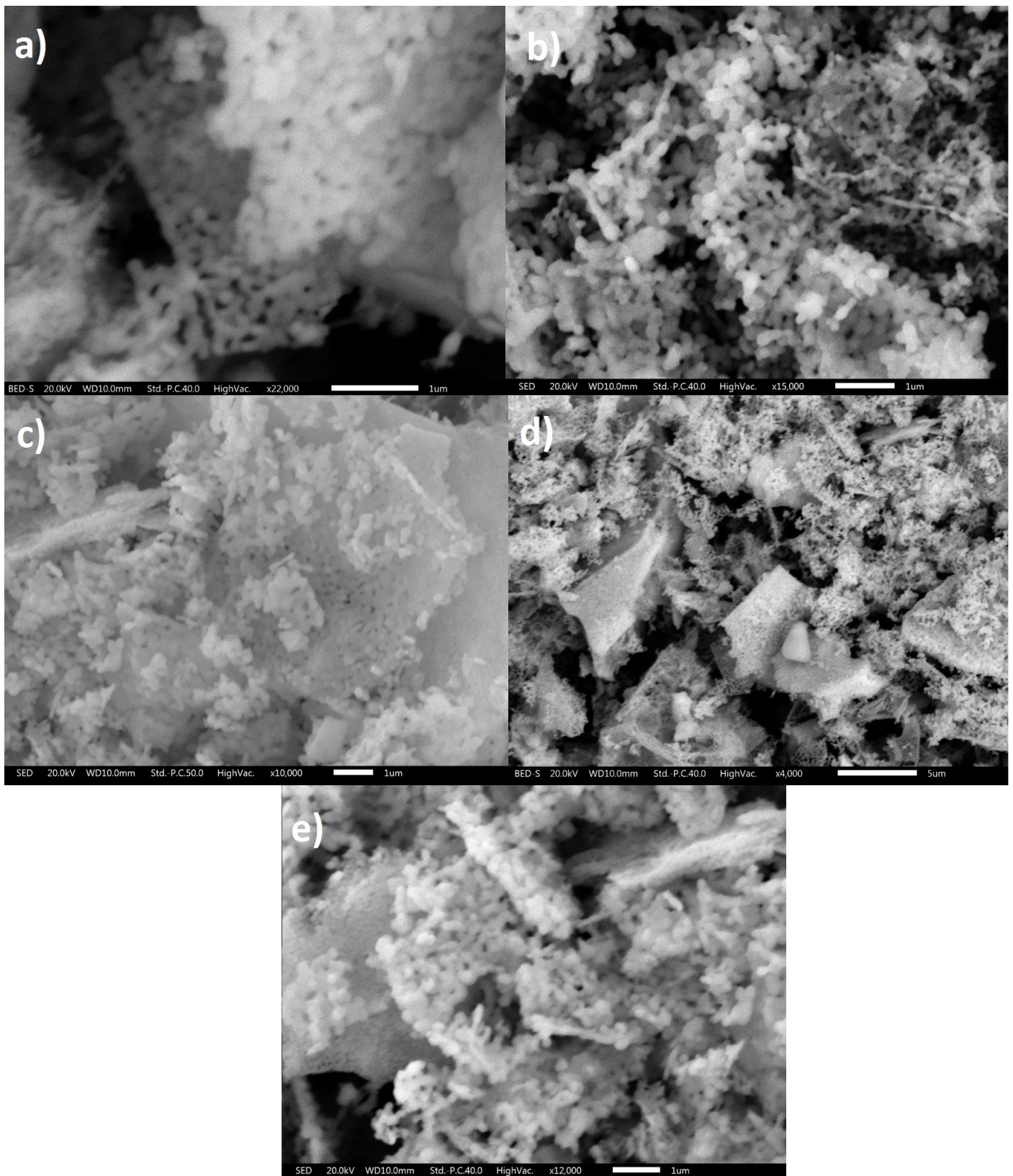


Figura 3.7: Micrografías por MEB de FeLaO₃.

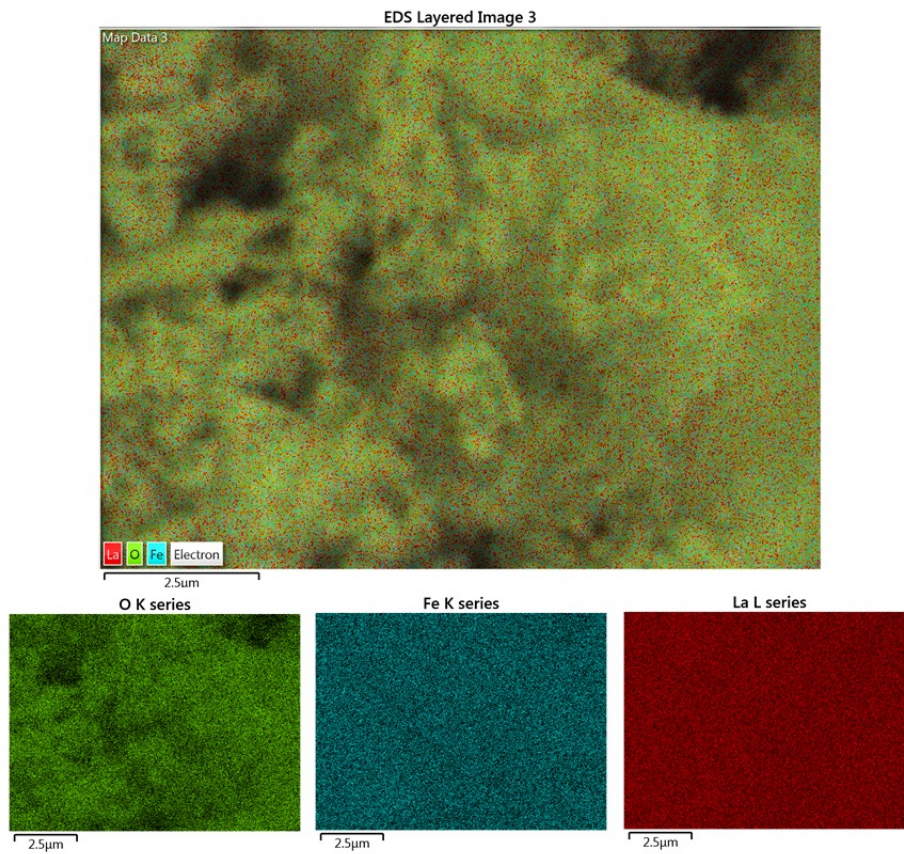


Figura 3.8: Análisis por elementos del $FeLaO_3$.

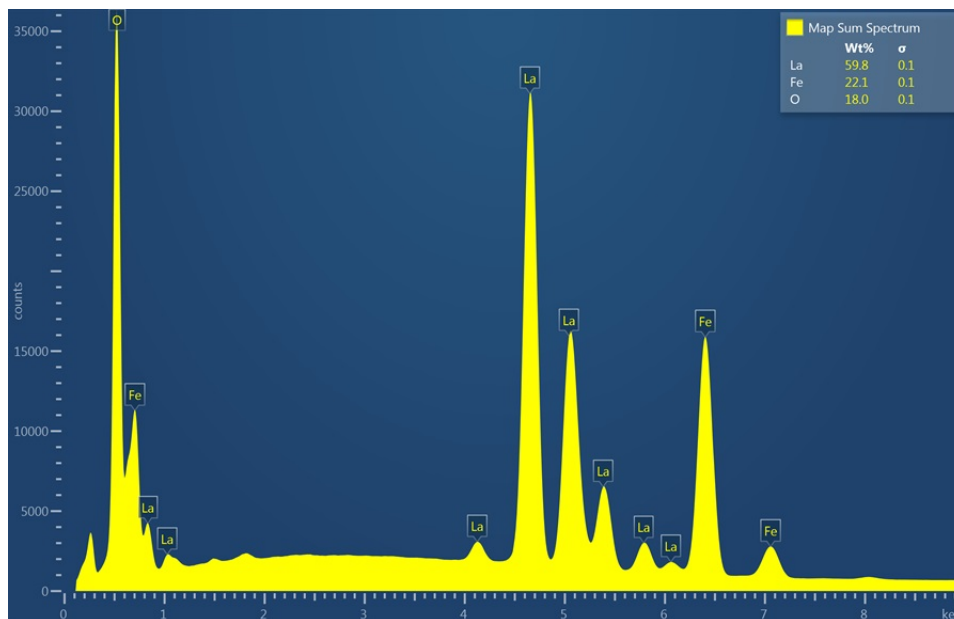


Figura 3.9: Análisis EDS del $FeLaO_3$.

3.1.3. Caracterización por MEB del LaMoO_3

En esta parte se muestran las imágenes obtenidas por MEB del LaMoO_3 donde se puede observar su morfología en distintas partes del material a un aumento de 3500 en alto vacío, se puede observar que el material presenta pequeños pentágonos de forma ordenada, e incluso las paredes tratan de seguir ese mismo orden, de igual manera se puede observar un pequeño orificio en el centro de dichos pentágonos, se cree que es ocupado por oxígeno pero este se elimina al hacer este tipo de caracterización, cabe recordar que este tipo de caracterización puede llegar a degradar la muestra como en este caso, esto se observa en las Figuras 3.10 y 3.11.

Después se puede observar los elementos que convergen en este material, notamos que forman una mezcla homogénea y que corresponden a los elementos del O, La y Mo, esto se puede comprobar con el EDS y el mapeo que se realizó, como se muestra en las figuras 3.12 y 3.13. Además, las cantidades obtenidas en proporción al material con su masa atómica, coinciden con lo que se desea obtener, dichos datos se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3: Porcentaje de los elementos en LaMoO_3 .

Elemento	Concentración aparente	% P/P	%atómico
O	19.65	22.85	68.81
Mo	23.65	28.59	14.35
La	49.77	48.56	16.84
	Total	100	100

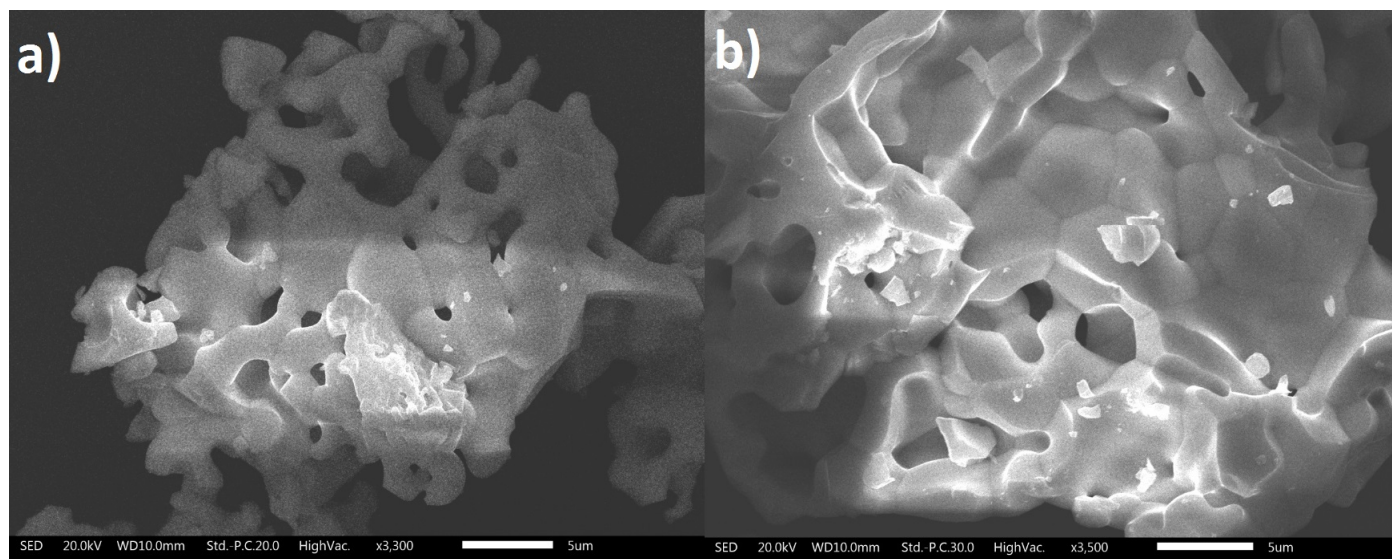


Figura 3.10: Micrografías por MEB de LaMoO_3 .

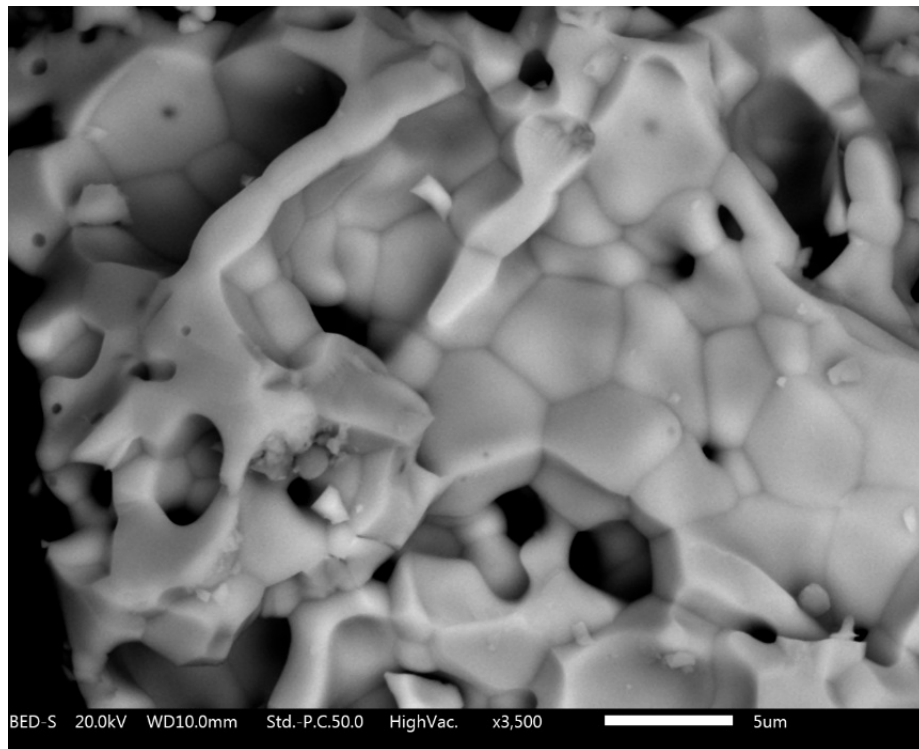


Figura 3.11: Morfología del LaMoO_3 .

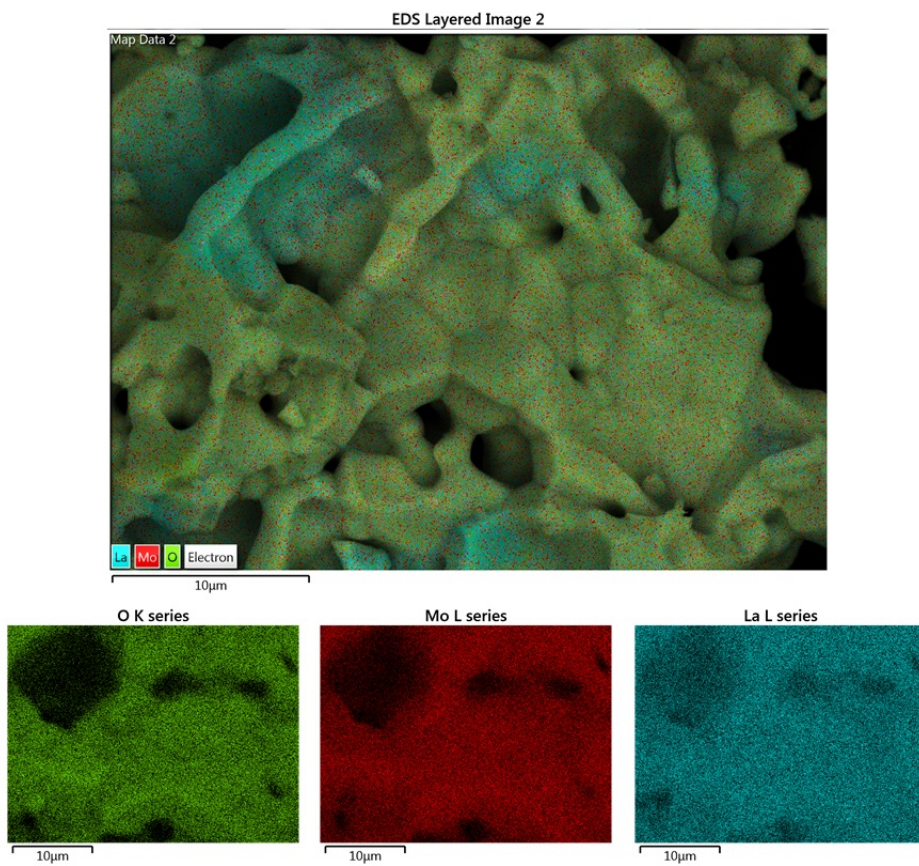


Figura 3.12: Análisis por elementos del LaMoO_3 .

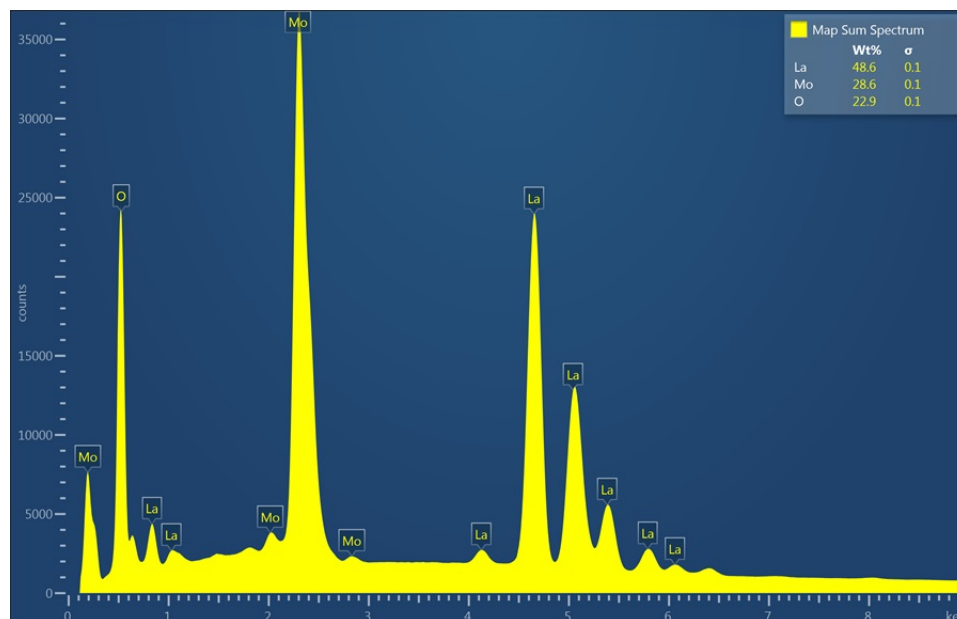


Figura 3.13: Análisis EDS del LaMoO_3 .

3.1.4. Caracterización por MEB de IPA-PbI₃

A continuación se presentan las caracterizaciones de las perovskitas Orgánicas-Inorgánicas, primero se muestra la perovskita IPA-PbI₃ donde se observa una morfología con aglomeraciones, y como se van formando en forma de capas en todas partes del material, cabe resaltar que esto se debe al medio que se utilizó para realizar la deposición directa (Dimethylformamide), sin embargo, este tipo de comportamiento en su morfología hace que sea un material bueno para poder hacer un buen depósito por *Spin Coating*.

Los elementos que conforman dicha perovskita son mostrados en la Tabla 3.4 y nos indica en que proporciones fueron identificadas.

Tabla 3.4: Porcentajes de los elementos en IPA-PbI₃.

Elemento	Concentración aparente	% P/P	%atómico
C	14.20	32.18	82.84
N	1.86	1.81	3.99
I	30.69	35.22	8.58
Pb	31.12	30.80	4.60
	Total	100	100

En los resultados obtenidos mediante el análisis por elementos se observan en las imágenes mostradas en la Figura 3.14 los elementos que los conforman obteniéndose una mezcla homogénea.

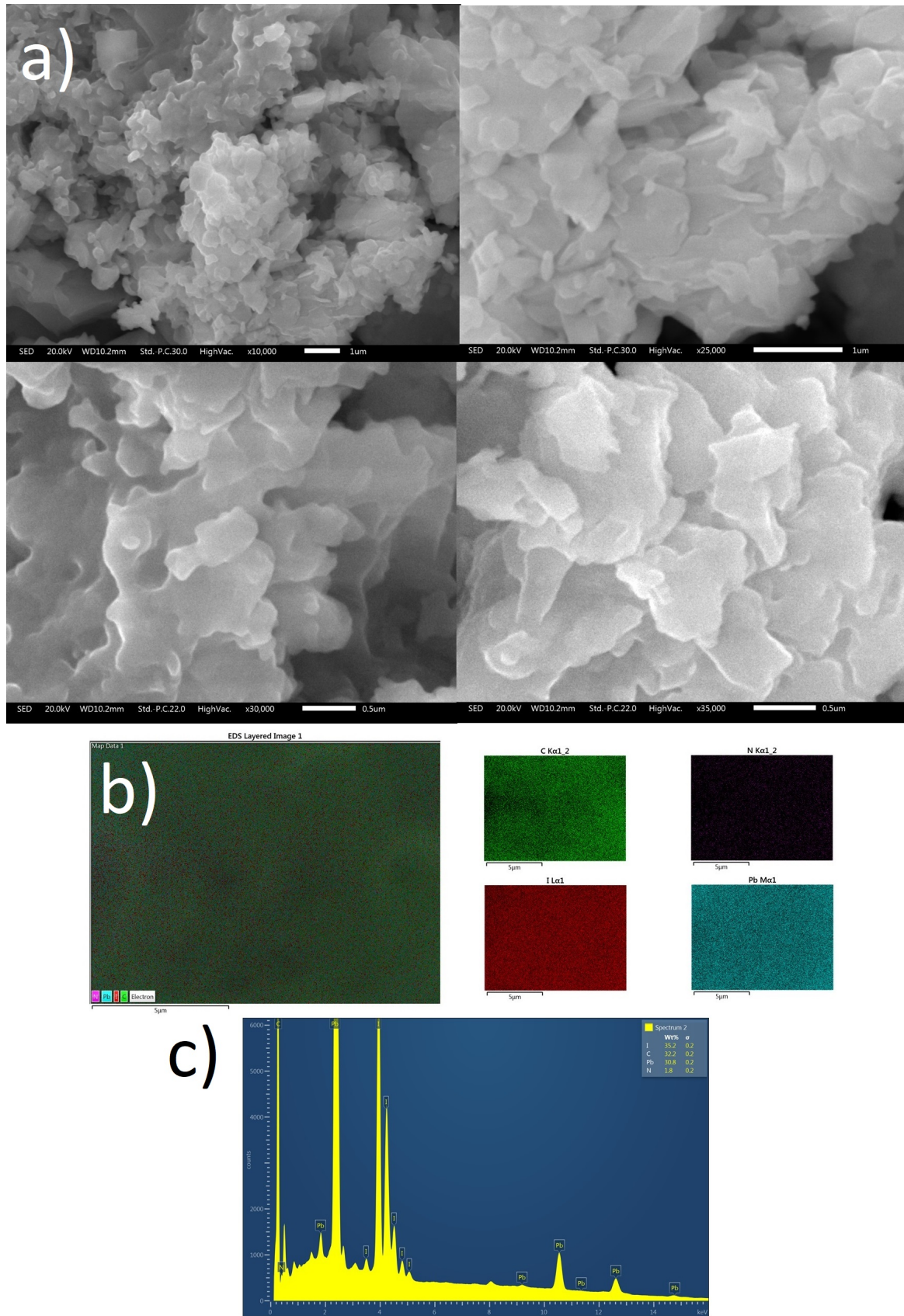


Figura 3.14: a) Micrografías MEB de IPA-PbI₃, b) Análisis por elementos, c) Análisis por EDS.

3.2. Difracción de Rayos X (DRX)

3.2.1. DRX del $\text{SrFeO}_{2.5}$

La Figura 3.15 muestra el difractograma para el $\text{SrFeO}_{2.5}$, a partir de este se pudo calcular la estructura de la perovskita, dando como resultado una estructura tetragonal, donde $a=3.8642$ y $c=20.1569$. En este difractograma se observa el refinamiento realizado, comparándolo con otro compuesto, el número de tarjeta es (00-045-0400) para el $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.75}$.

Por lo que podemos decir que la perovskita de $\text{SrFeO}_{2.5}$ se formó correctamente debido a la identificación de los principales picos, tal cual lo demuestra los picos en los grados 31° , 32° , 47° y 58° , los cuales son los picos característicos de este material, cabe mencionar que los picos que no son descritos se debe a la variación de temperatura que se obtuvo, tal cual es un trabajo similar al de David da Costa Calderón [66]. Además, cabe resaltar que el pico obtenido a 32° es característico de perovskitas simples y los elementos pueden variar.

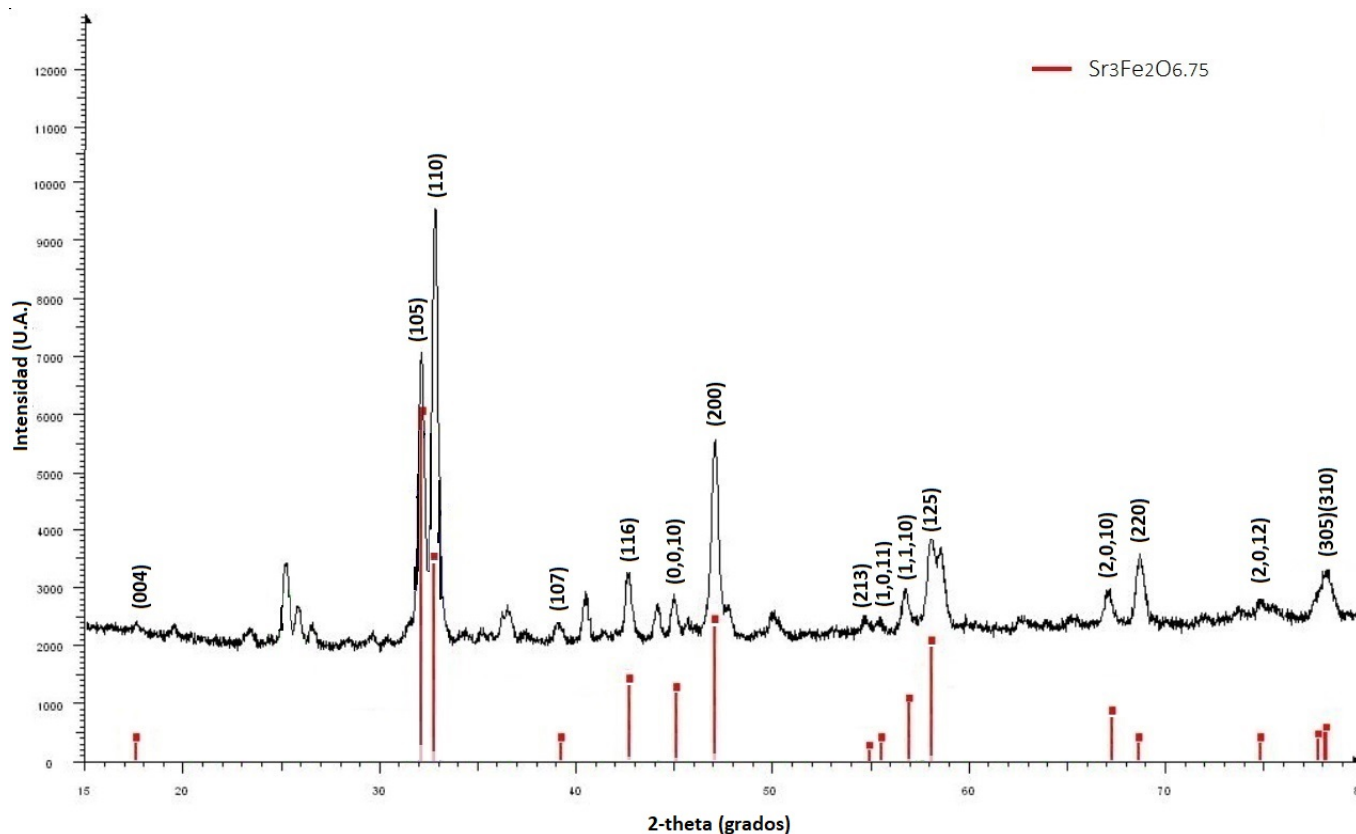


Figura 3.15: Difractograma del $\text{SrFeO}_{2.5}$.

3.2.2. DRX del FeLaO_3

La Figura 3.16 muestra el difractograma para el FeLaO_3 , de igual manera a partir de este se determina su estructura, dando como resultado una estructura ortorrómbica y con parámetros de red de: $a=5.56690$, $b=7.85470$ y $c=5.553$. En este difractograma se observa el refinamiento realizado, comparándolo con el registrado anteriormente.

Este difractograma empata perfectamente con los registrados anteriormente (00-037-1493) por lo que podemos decir que la perovskita de FeLaO_3 se formó correctamente, esto es comprobable con la comparación de la tarjeta de ese mismo material. En este caso se tienen todos los picos característicos principalmente en los grados 32° , 39° y 47° , cabe recalcar que nuevamente se encuentra un pico a los 32° , característicos de las perovskitas simples, cabe mencionar que este es característico de la estructura perovskita y pueden variar los elementos.

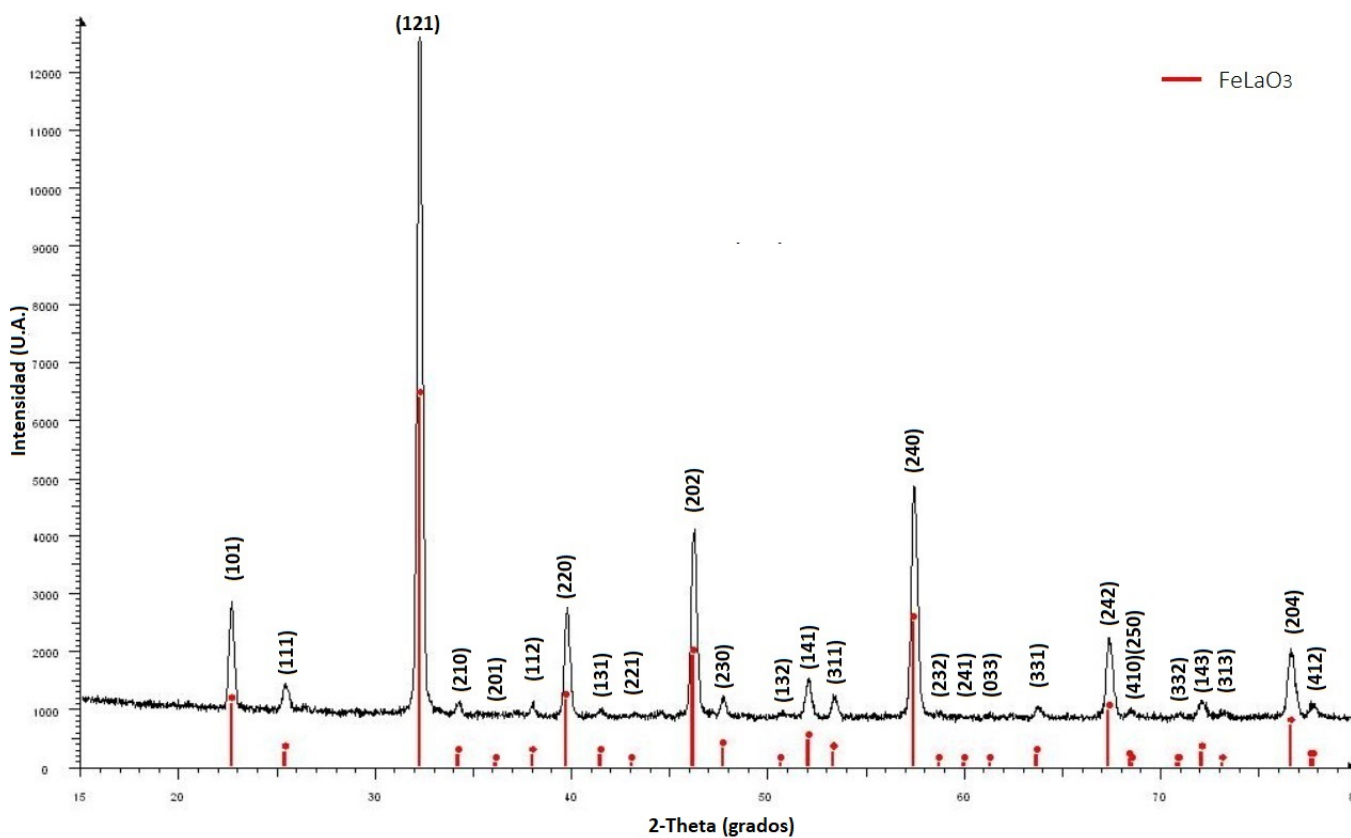


Figura 3.16: Difractograma del FeLaO_3 .

3.2.3. DRX del LaMoO_3

La Figura 3.17 muestra el difractograma para el LaMoO_3 , a partir de este se calculó su estructura, dando como resultado una estructura cubica, donde $a=7.155$. En este difractograma se observa el refinamiento realizado, comparándolo con el registrado anteriormente.

Este difractograma compara nuestro material con la estructura de LaMoO_3 cúbica (00-028-0509), por lo que podemos concluir que la perovskita de LaMoO_3 se formó correctamente. En este caso se tienen todos los picos característicos principalmente en los grados 25° , 28° y 31° .

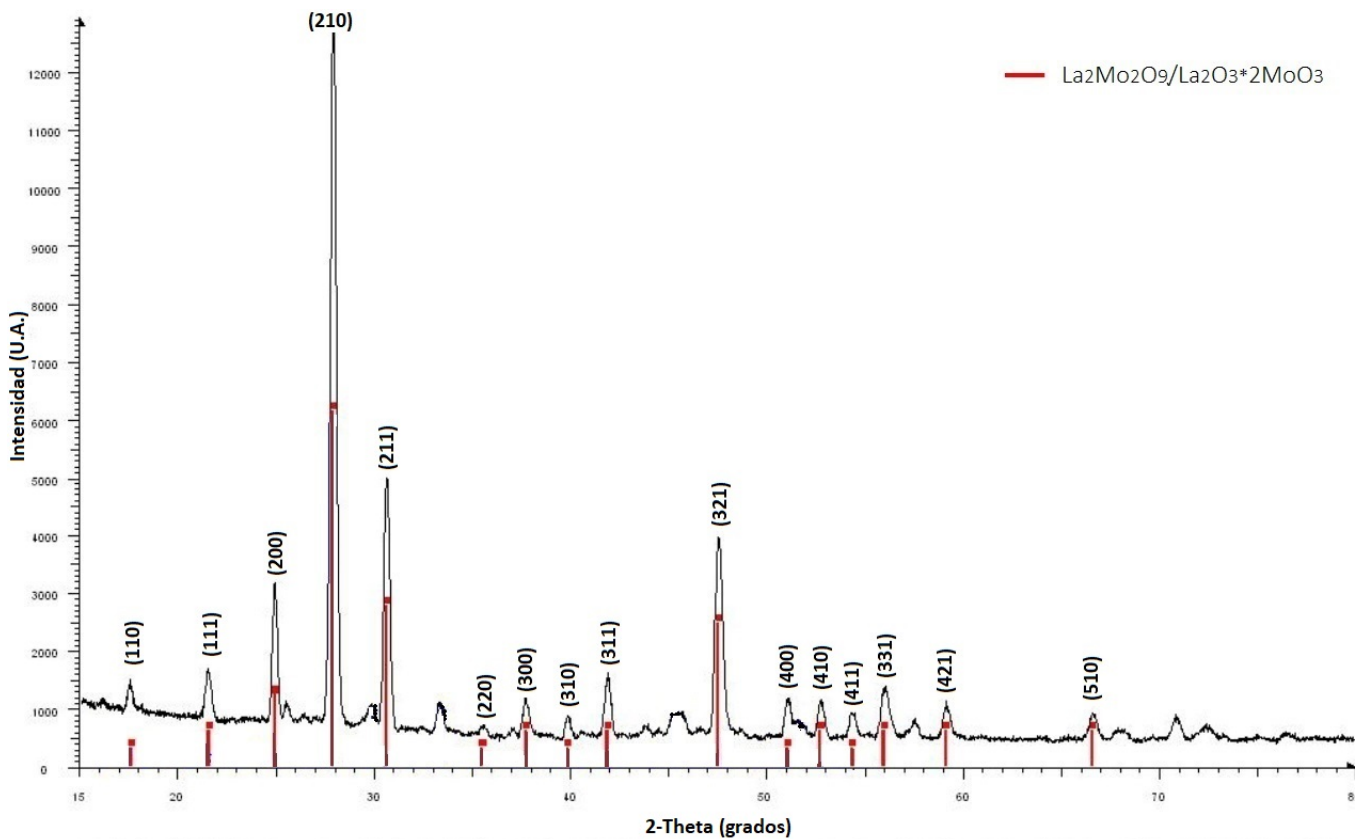


Figura 3.17: Difractograma del LaMoO_3 .

3.2.4. DRX del IPA-PbI₃

Para las perovskitas Orgánicas-Inorgánicas C₃H₇NH₃PbI₃ (IPA-PbI₃), debido a que no existen registros exactos para el material que sintetizamos, se compara con compuestos como el PbI₂, HI y NH₄NH₃

La estructura determinada mediante el difractograma es ortorrómbica y su pico característico de las perovskitas híbridas se encuentra en el grado 14°. Además, se pudo observar como se va degradando dicha perovskita, la primer prueba se realizó justo después de la síntesis, la segunda prueba se realiza 3 semanas después y la tercera 2 meses después, esta perovskita sufrió degradación a pesar de estar en un ambiente controlado, donde la única interacción que tenía era el contacto con la luz, después de que todos sus componentes se encontraban visibles en el primer difractograma (figura 3.18 a), para el segundo sólo se detecta el I₂Pb (figura 3.18 b) y para el tercero sólo se puede evidenciar la presencia de plomo (Pb)(figura 3.18 c).

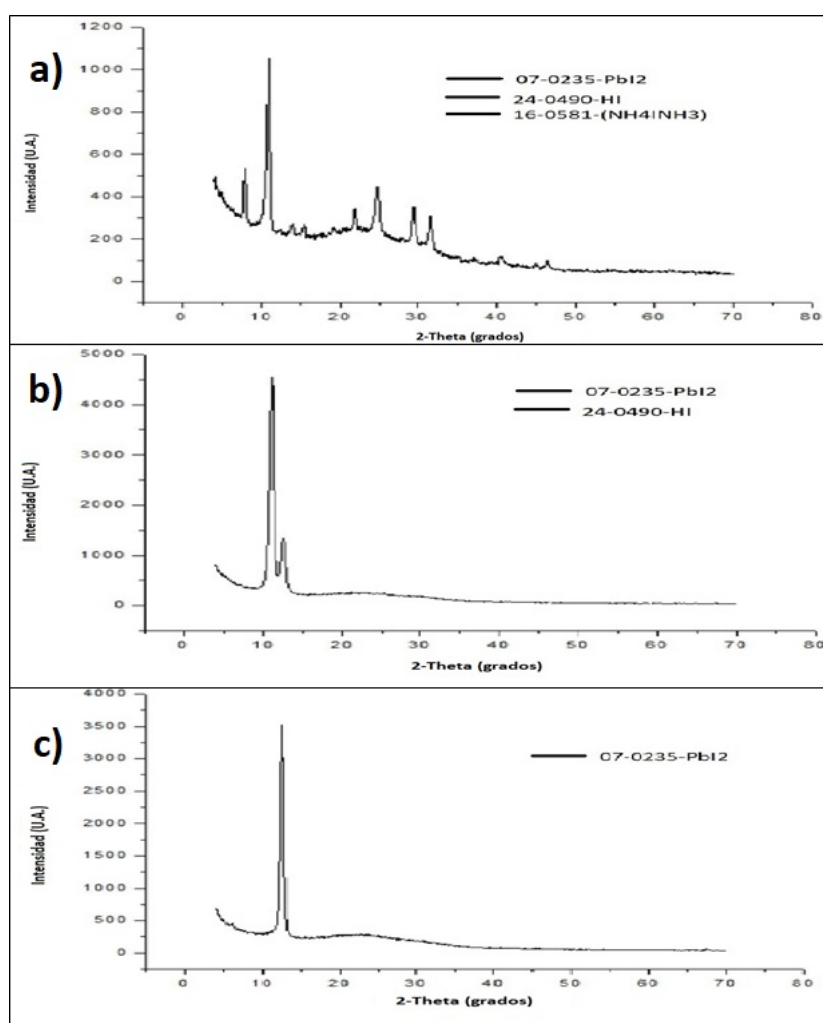


Figura 3.18: a) Difractograma del IPA-PbI₃ obtenido después de la síntesis. b) Difractograma del IPA-PbI₃ obtenido 3 semanas después de su síntesis. c) Difractograma del IPA-PbI₃ obtenido 2 meses después de su síntesis.

3.3. Espectroscopía FT-IR

3.3.1. FT-IR del SrFeO_{2.5}

La figura 3.19 muestra el espectro infrarrojo del compuesto SrFeO_{2.5} en la región comprendida de 400 a 3000 cm⁻¹ en los que se observan diversas bandas, de igual manera se muestra en la Tabla 3.5 las bandas obtenidas en este compuesto, la primera es de $\lambda = 2323.27$ cm⁻¹ con una tensión de triples enlaces acumulados con una banda mediana-fuerte, la segunda banda corresponde a $\lambda = 1435.73$ cm⁻¹ en el intervalo 1600-1450 cm⁻¹ que corresponde a la vibración -C=C- la cual indica estiramiento de anillo aromático, la tercera banda corresponde a $\lambda = 853.977$ cm⁻¹ teniendo una intensidad mediana cuya flexión de vibración corresponde al grupo de aminas; la cuarta banda es de 536.944 cm⁻¹ la cual corresponde al grupo anhídrido C-I derivado de los ácidos carboxílicos; la quinta banda $\lambda = 417.660$ cm⁻¹ es una banda débil con una flexión C-O correspondiente al alcohol primario; la quinta banda $\lambda = 402.749$ cm⁻¹ presenta una flexión C-H la cual corresponde al grupo de los aldehídos.

Tabla 3.5: Descripción de bandas en SrFeO₃.

λ Teórico (cm ⁻¹)	λ Practico (cm ⁻¹)	Intensidad	Inferencia
2,000-2,300	2323.27	Banda mediana	tensión -C=C-
1,600-1,450	1435.73	Banda fuerte	-C=C- anillo aromático
900-650	853.977	Banda mediana	Flexión S=O
500-750	536.944	Banda mediana	Tensión C-I
menor a 600	417.660	Banda débil	Flexión C-O
menor a 600	402.749	Banda débil	Flexión C-H

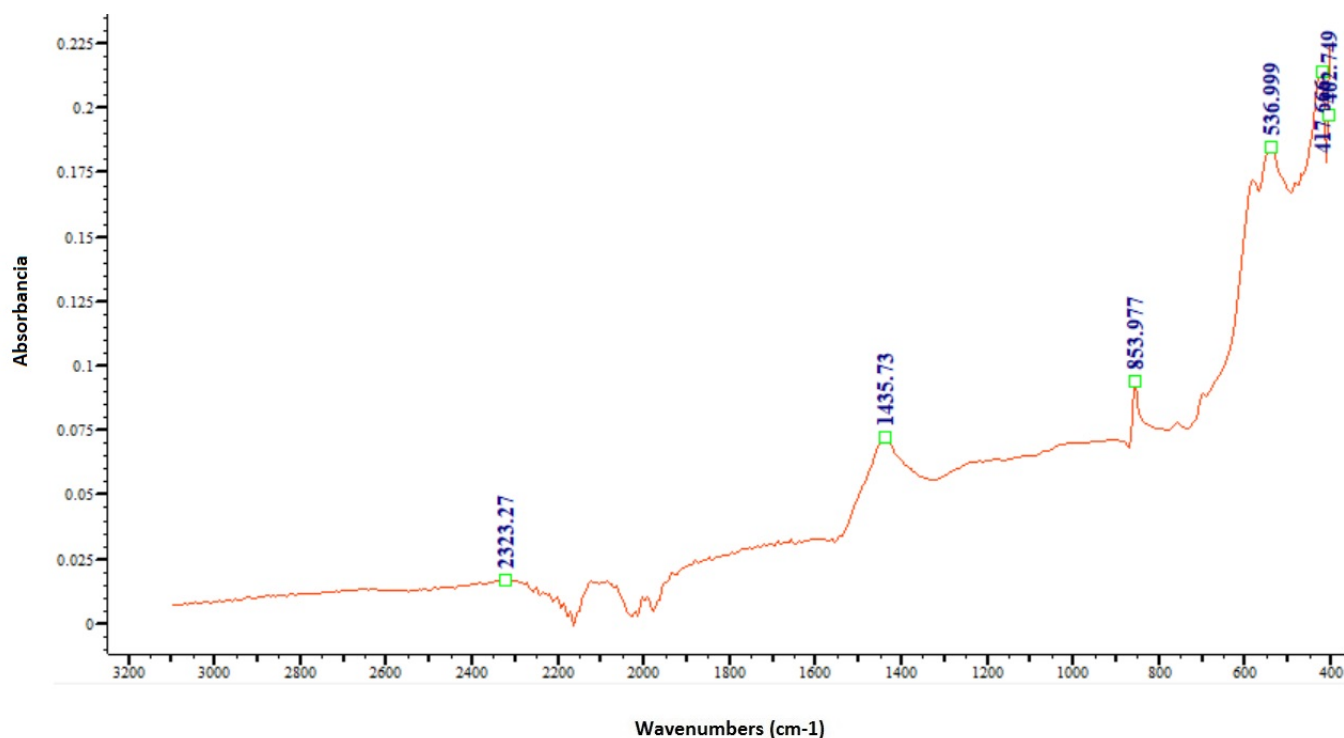


Figura 3.19: Espectro FT-IR del SrFeO_{2.5}.

3.3.2. FT-IR del FeLaO₃

La figura 3.20 muestra el espectro infrarrojo de la perovskita FeLaO₃, en la región 1250-1400 cm⁻¹ y en la Tabla 3.6 se muestran las bandas obtenidas para este compuesto, se observa una banda $\lambda = 1297.75$ que indica la presencia de un grupo hidroxilo OH.

En la región de huella dactilar comprendida a una $\lambda = 1300-400$ cm⁻¹ se encuentran las bandas $\lambda = 536.949$ cm⁻¹ que corresponden al grupo funcional de los anhídridos C-I los cuales son derivados de los ácidos carboxílicos; la banda $\lambda = 402.749$ cm⁻¹ con una vibración de flexión C-Cl que corresponden al grupo cloruros de ácidos.

Tabla 3.6: Descripción de bandas en FeLaO₃.

λ Teórico (cm ⁻¹)	λ Practico (cm ⁻¹)	Intensidad	Inferencia
1,250-1,400	1297.75	Bandas débiles	Flexión C-O
500-750	536.949	Bandas medianas	Tensión C-I
ND	402.749	Bandas débiles	Flexión C-H
ND	95.2	ND	—
ND	99.08	ND	—

ND: NO DEFINIDO

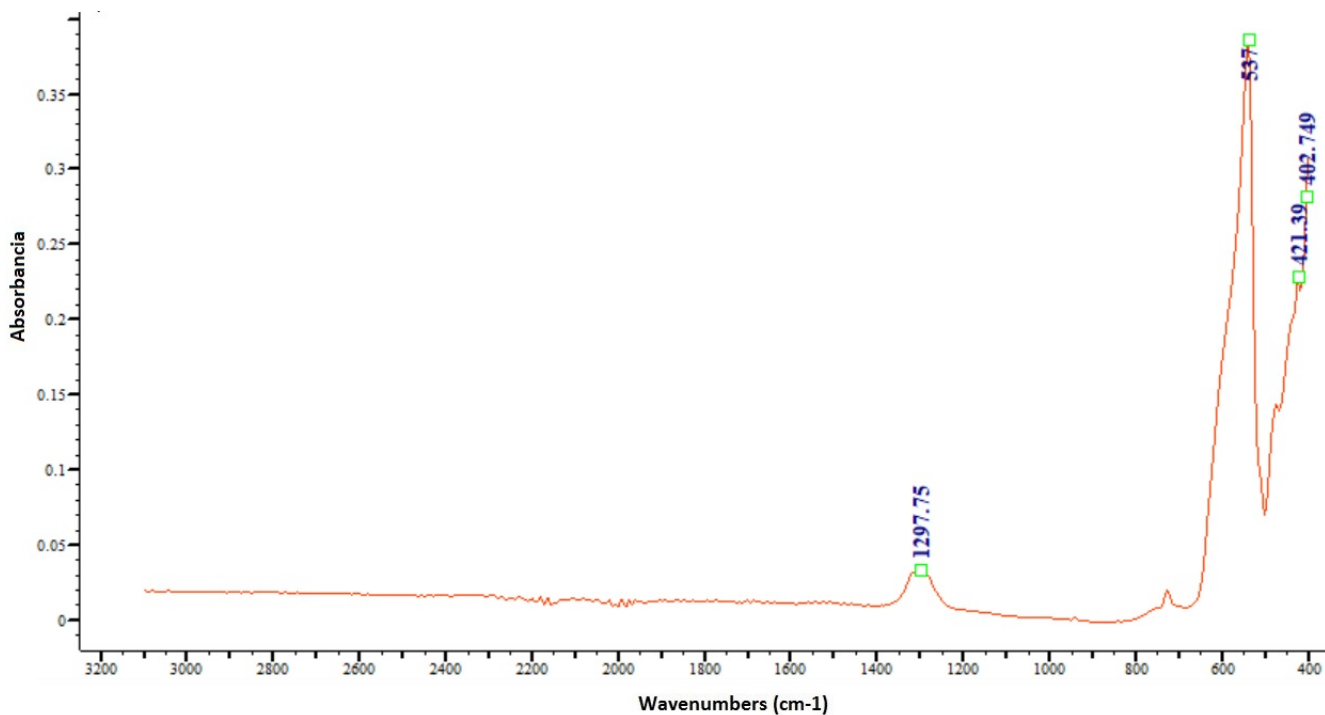


Figura 3.20: Espectro FT-IR del FeLaO₃.

3.3.3. FT-IR del LaMoO₃

La figura 3.21 muestra el espectro infrarrojo del compuesto LaMoO₃ en la región comprendida de 400-800 cm⁻¹ en las que se observan distintas bandas, siendo la principal de $\lambda = 704.811 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al grupo anhídrido C-I derivado de los ácidos carboxílicos; la siguiente banda esta ubicada en $\lambda = 607.853 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al grupo funcional de los cloruros ácidos, presentando una vibración de flexión C-Cl; finalmente una banda de $\lambda = 402.794 \text{ cm}^{-1}$ presentando una banda intensa de flexión C-O.

Tabla 3.7: Descripción de bandas en LaMoO₃.

λ Teórico (cm ⁻¹)	λ Practico (cm ⁻¹)	Intensidad	Inferencia
500-750	704.811	Banda débil	Tensión C-I
730-550	607.853	Banda mediana	Flexión C-Cl
menor a 600	402.794	Banda fuerte	Flexión C-H

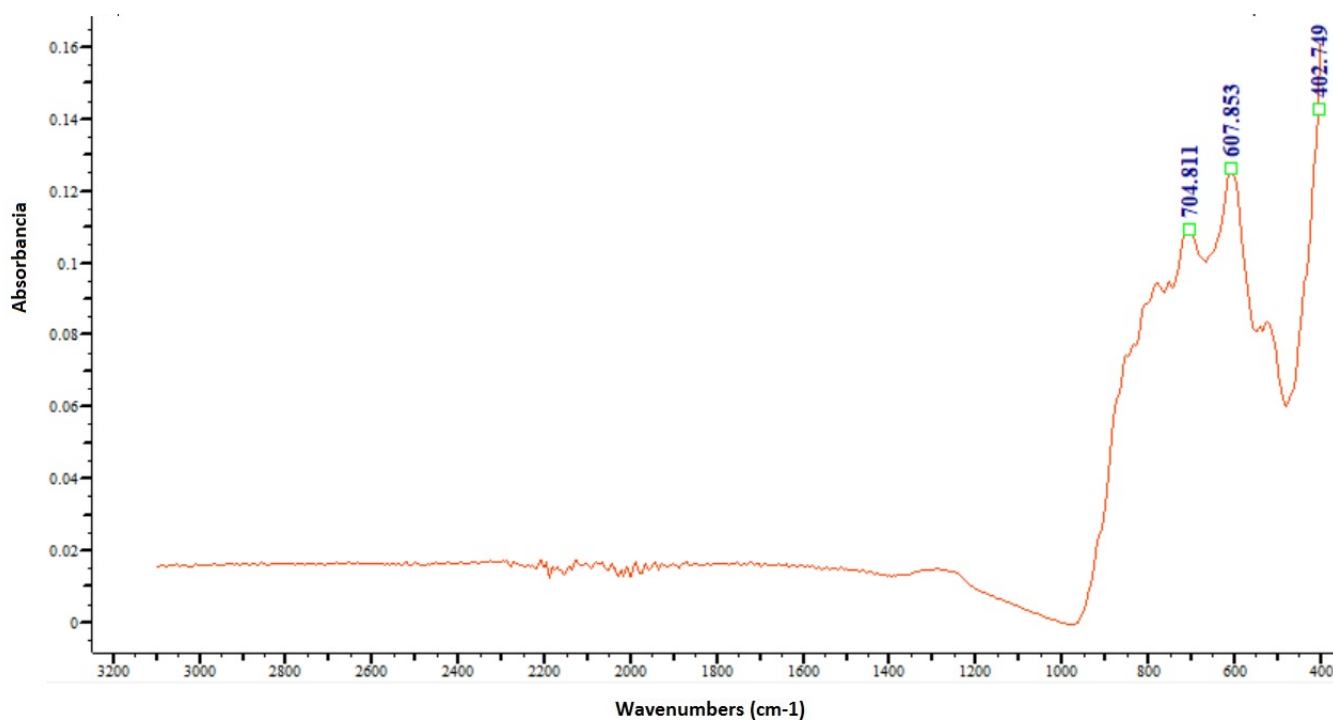


Figura 3.21: Espectro FT-IR del LaMoO₃.

3.3.4. FT-IR del IPA-PbI₃

La figura 3.22 muestra el espectro infrarrojo de la perovskita híbrida en la región 450-3000 cm⁻¹, de igual manera en la Tabla 3.8 se observan distintas bandas; las primeras bandas $\lambda = 2972.14$ cm⁻¹ y $\lambda = 2863.99$ cm⁻¹ ubicadas con una inferencia de -CH₃, la primera; la segunda en C-H con un alargamiento, ambas con intensidad moderada fuerte.

Las siguientes bandas presentan a $\lambda = 2487.35$ cm⁻¹ con una combinación de triples enlaces e intensidad débil; $\lambda = 2114.43$ cm⁻¹ con una intensidad fuerte H-C=C-R con alargamiento asimétrico; $\lambda = 1998.83$ cm⁻¹ presenta una tensión de C=O con una intensidad moderada; $\lambda = 1487.93$ cm⁻¹ tiene una deformación C-H con una intensidad moderada; $\lambda = 1409.62$ cm⁻¹ tiene una intensidad débil con una deformación C-H; $\lambda = 1376.06$ cm⁻¹ presenta también deformación con una intensidad fuerte; $\lambda = 1204.52$ cm⁻¹ presenta una flexión de enlaces C-H con una intensidad débil; $\lambda = 1156.04$ cm⁻¹ con un alargamiento en C-N; $\lambda = 1096.37$ cm⁻¹ con un alargamiento en C-O de intensidad moderada fuerte.

Los siguientes picos presentan las bandas $\lambda = 1924.25$ cm⁻¹ con una tensión de C=O; $\lambda = 1640.83$ cm⁻¹ con C=C perteneciente al grupo de los aromáticos con intensidad moderada débil; $\lambda = 1487.93$ cm⁻¹ también pertenece a los aromáticos C=C; $\lambda = 1059$ cm⁻¹ presenta una tensión C-O de fenoles con una intensidad moderada; $\lambda = 1025.52$ cm⁻¹ presenta una flexión de C-C con una intensidad débil.

Por otro lado, las bandas $\lambda = 991.956$ cm⁻¹ y $\lambda = 932.29$ cm⁻¹ tienen una flexión de C-H con intensidad moderada; las bandas $\lambda = 861.436$ cm⁻¹ y $\lambda = 798.04$ cm⁻¹ corresponden al grupo de los aromáticos C-H (fuera del plano de flexión), y finalmente $\lambda = 660.061$ cm⁻¹ presenta una flexión C-I con intensidad fuerte.

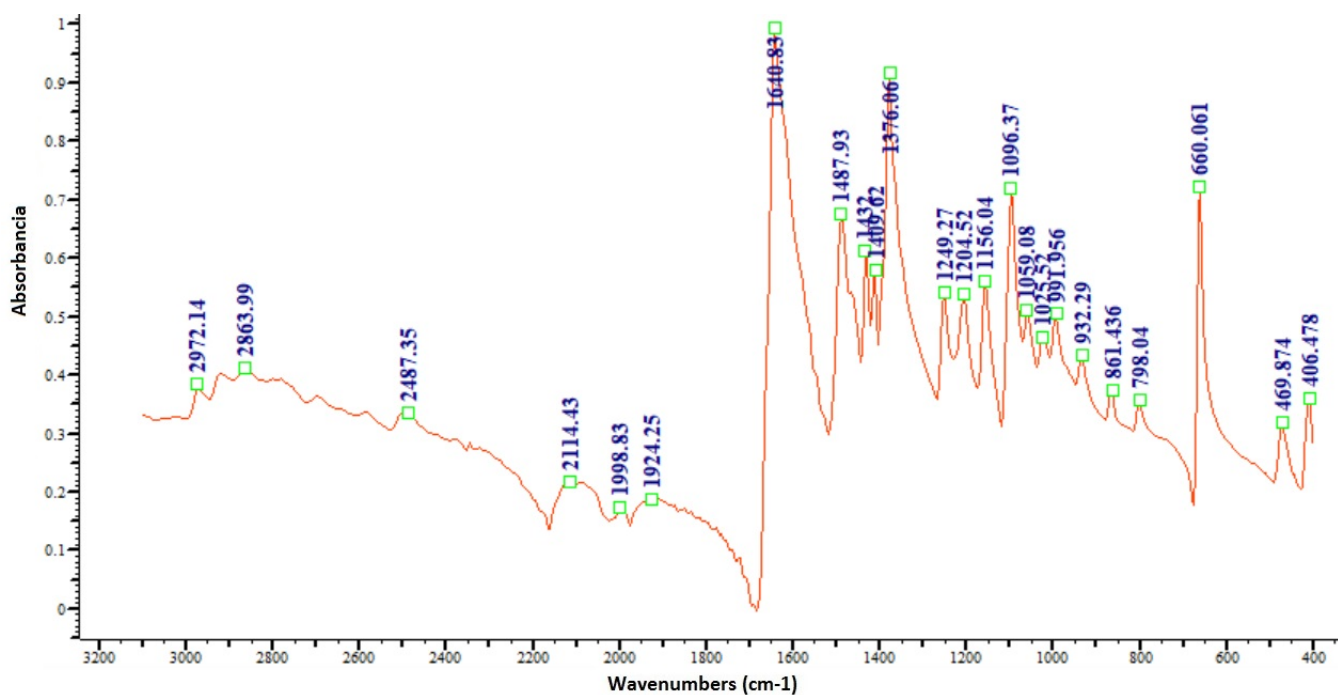


Figura 3.22: Espectro FT-IR del IPA-PbI₃.

Tabla 3.8: Descripción de bandas en IPA-PbI₃.

λ Teórico (cm^{-1})	λ Practico (cm^{-1})	Intensidad	Inferencia
2,500-3,600	2972.14	Banda fuerte	-CH ₃ (alargamiento)
2,500-3,600	2863.94	Banda moderada fuerte	C-H (alargamiento)
2,000-2,500	2487.35	Banda débil	Tensión de triple enlace
2,000-2,500	2114.43	Banda fuerte	H-C=C-R
1,500-2,000	1998.83	Banda moderada	Tensión C=O
1,300-1,475	1487.93	Banda moderada	Deformación C-H
1,300-1475	1409.62	Banda débil	Deformación C-H
1,300-1,475	1376.06	Banda fuerte	Deformación C-H
600-1,500	1204.52	Banda débil	Flexión de enlaces C-H
1,000-1,200	1156.04	Banda moderada	Alargamiento C-N
1,000-1,200	1096.37	Banda moderada-fuerte	Alargamiento C-O
1,500-2,000	1924.25	Banda débil	Tensión C=O
1,600-1,680	1640.83	Banda moderada-débil	C=C aromáticos
1,480-1,700	1487.93	Banda débil	C=C aromáticos
1,050-1,100	1059	Banda moderada	Tensión C-O de fenoles
600-1,500	1025.52	Banda débil	Flexión C-C
600-1,500	991.956	Banda moderada	Flexión de C-H
600-1,500	932.29	Banda moderada	Flexión C-H
690-900	861.436	Banda moderada	C-H Aromática (fuera de plano)
690-900	798.04	Banda moderada	Flexión C=H
600-800	660.061	Banda fuerte	Flexión C-I

3.4. Caracterización UV-Vis

3.4.1. UV-Vis del $\text{SrFeO}_{2.5}$

Para calcular el E_g (ancho de banda prohibida), es necesario realizar espectroscopía UV-Vis, primero se realizan las gráficas de $F(R)$ (en función de la reflectancia) en el eje “Y” y longitud de onda en el eje “X”. A continuación (Figura 3.23), se realizan algunas conversiones, la longitud de onda se convierte en eV, para la determinación del E_g se aplica Kubelka-Munk (el cual es directamente proporcional a $F(R)$, este es usado principalmente para el calculo del ancho de banda prohibida) en $F(R)$. Una modificación de la función de Kubelka-Munk puede obtenerse multiplicando la función $F(R)$ por la energía del fotón $h\nu$, usando el coeficiente correspondiente (n) en la siguiente función:

$$(F(R) * h\nu)^n \quad (3.1)$$

Donde n varia su valor dependiendo si el material es de una transición directa o indirecta, si es directa $n=1/2$, si es indirecta $n=2$. Aplicando los cambios correspondientes las gráficas cambiaron como se muestra en la Figura 3.24.

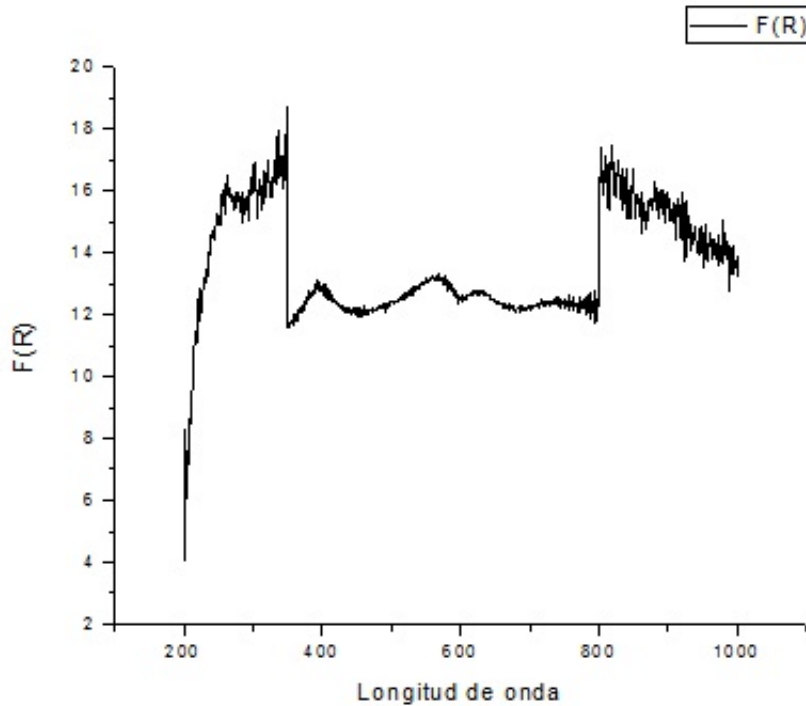


Figura 3.23: Espectro UV-Vis del $\text{SrFeO}_{2.5}$.

Una vez ya identificada la región ascendente de la gráfica se prosigue a graficar esa única parte y a realizar una interpolación lineal, obteniendo la función de la recta. Después se proseguirá a aplicar la fórmula para calcular el E_g , la cual es:

$$E_g = \frac{1239,84 * m}{-b} \quad (3.2)$$

Este resultado del E_g estará expresado en longitud de onda debido a que anteriormente se pasó a unidades de energía. Recordando que los dato m y b son obtenidos de la función de la recta:

$$f(y) = mx + b \quad (3.3)$$

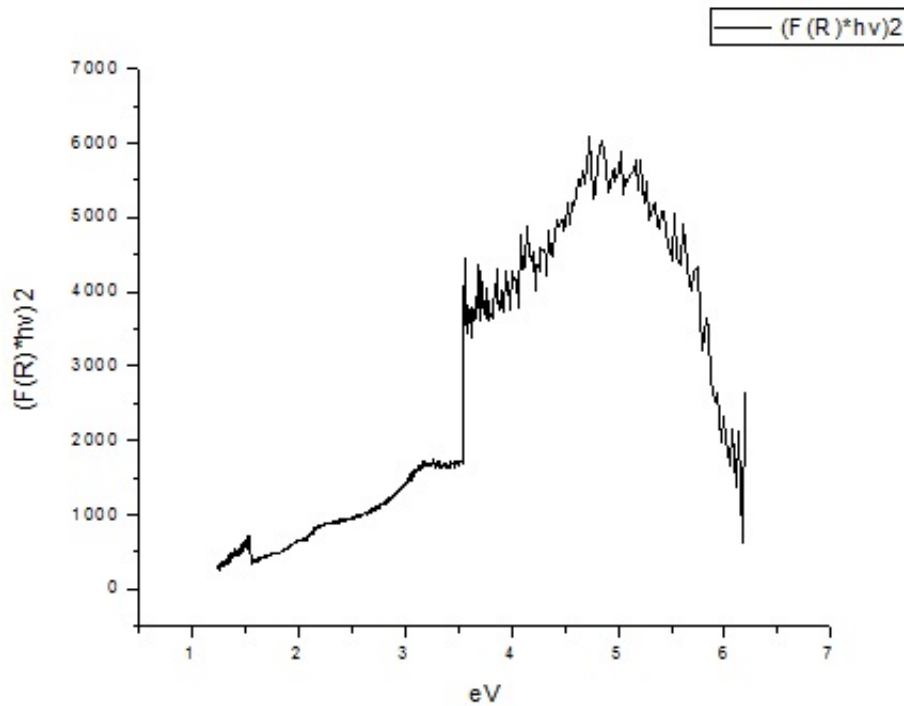


Figura 3.24: Modificación Kubelka-Munk al $SrFeO_{2.5}$.

Como resultado para la perovskita $SrFeO_{2.5}$ el resultado fue de 2.2 eV, lo que nos dice que dicho material no absorbe todo el espectro visible, esta es la razón por la cual dicha perovskita es descartada para proseguir con la evaluación y para el uso en celdas solares, cabe mencionar que a pesar de que existen otros materiales con E_g similar son utilizados para la fabricación de celdas solares, sin embargo, en este caso se busca una mayor eficiencia con nuevos materiales.

3.4.2. UV-Vis del $FeLaO_3$

A continuación se muestra el espectro UV-Vis de la perovskita $FeLaO_3$ (Figura 3.25) y posteriormente se observa como se comporta la gráfica con la modificación de Kubelka-Munk (Figura 3.26). Finalmente, por medio de la interpolación lineal se obtienen los datos para aplicar en la ecuación 3.2, el cual nos da un E_g de 1.864 eV, y de igual manera es descartada para seguir con las pruebas de evaluación y para el uso de celdas solares, debido que no absorbe todo el espectro visible, reiterando que en este caso se busca materiales con mayor eficiencia.

3.4.3. UV-Vis del $LaMoO_3$

A continuación se muestra el espectro UV-Vis de la perovskita $LaMoO_3$ (Figura 3.27) y posteriormente se observa como se comporta la gráfica con la modificación de Kubelka-Munk (Figura 3.28). Finalmente, por medio de la interpolación lineal se obtienen los datos para aplicar en la ecuación 3.2, el cual nos da un E_g de 2.9 eV, y es descartada para seguir con las pruebas de evaluación y para el uso de celdas solares, debido que no absorbe todo el espectro visible, cabe mencionar que ésta es la perovskita con el E_g más alto hasta el momento.

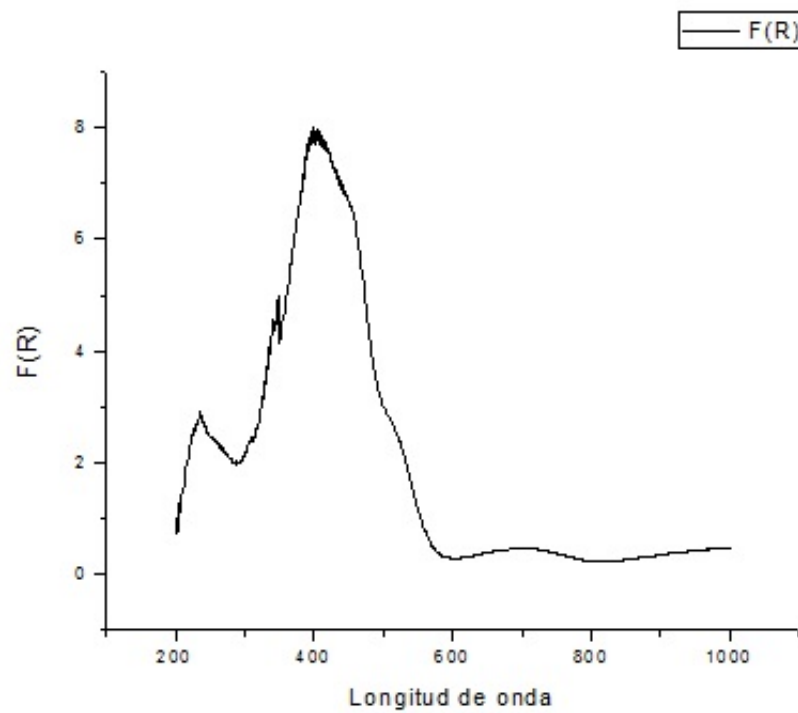


Figura 3.25: Espectro UV-Vis del FeLaO₃.

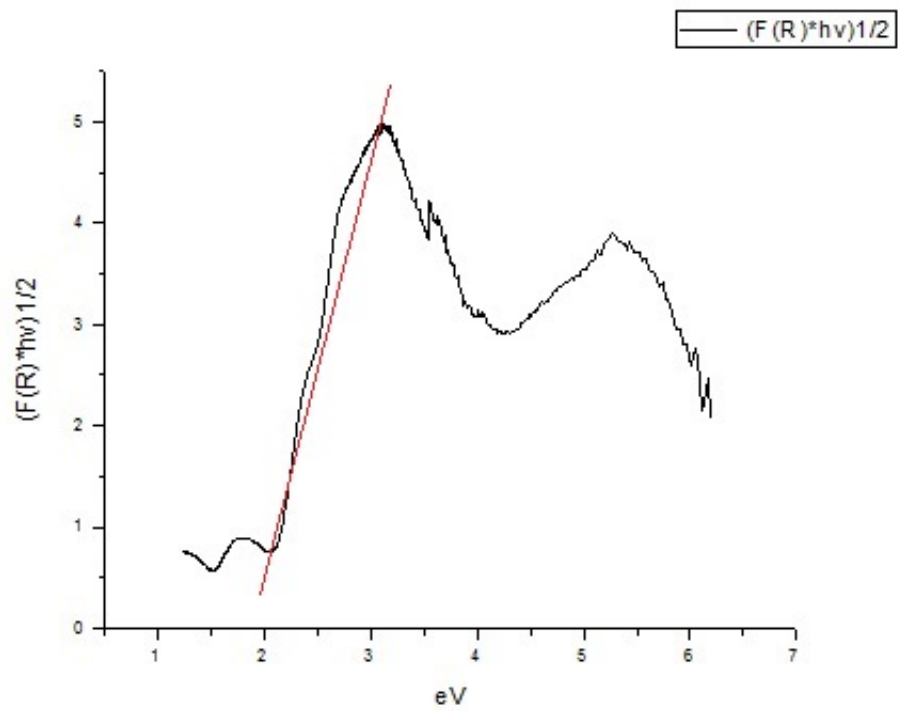


Figura 3.26: Modificación Kubelka-Munk al FeLaO₃.

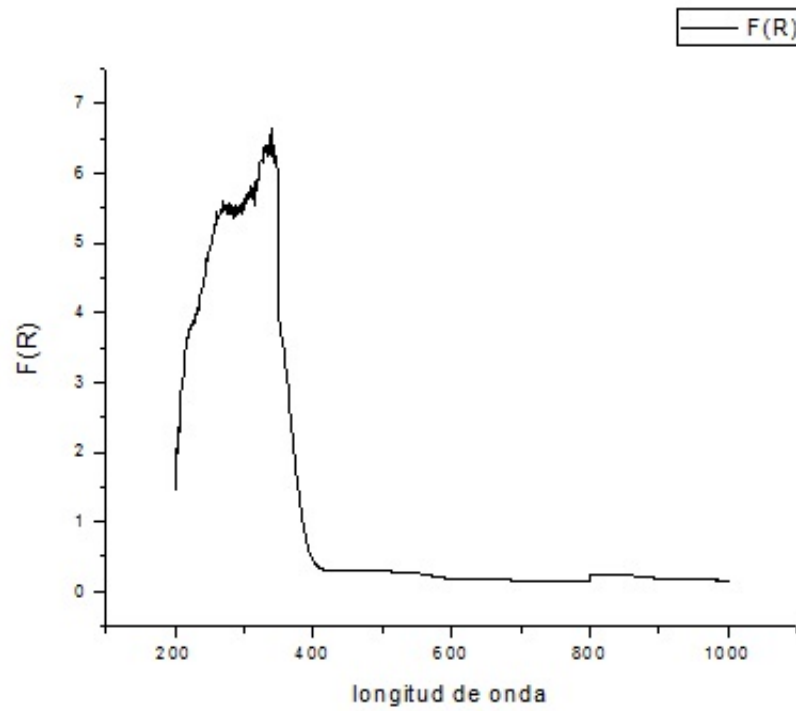


Figura 3.27: Espectro UV-Vis del LaMoO_3 .

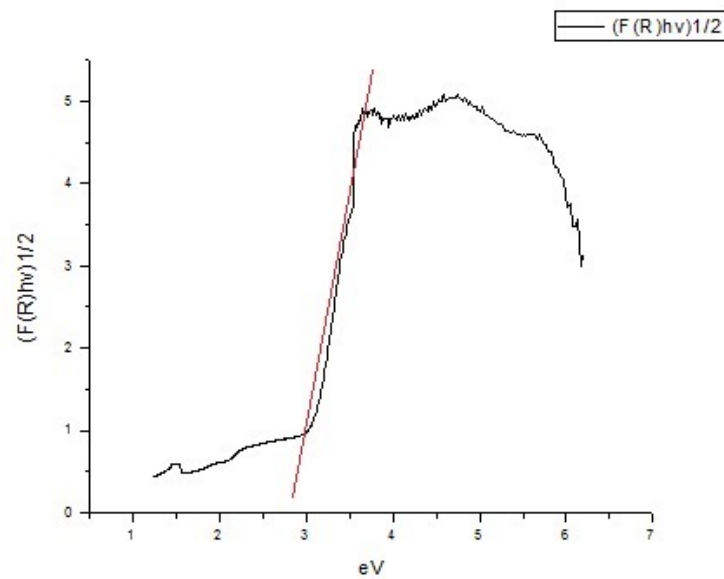


Figura 3.28: Modificación Kubelka-Munk al LaMoO_3 .

3.4.4. UV-Vis del IPA-PbI₃

Para las perovskitas híbridas se realizaron dos pruebas de UV-Vis, una para la que se tiene con relación 1:1 y otra para la que tiene relación 3:1, y de esa manera poder comprobar el efecto que tiene la parte orgánica (isopropilamina) sobre la perovskita. En el caso de la perovskita IPA-PbI₃ con relación 1:1 nos da un E_g de 1.85 eV (Figura 3.29) y para el caso de la perovskita IPA-PbI₃ con relación 3:1 nos proporciona un E_g de 1.6 eV tal cual se muestra en la Figura 3.30.

Debido a ese comportamiento ambas perovskitas pasaran a la etapa de evaluación para saber que tan factibles son sus comportamientos para el uso en celdas solares, cabe mencionar que estas a diferencia de las perovskitas simples que se midieron en reflectancia, se midieron en absorbancia.

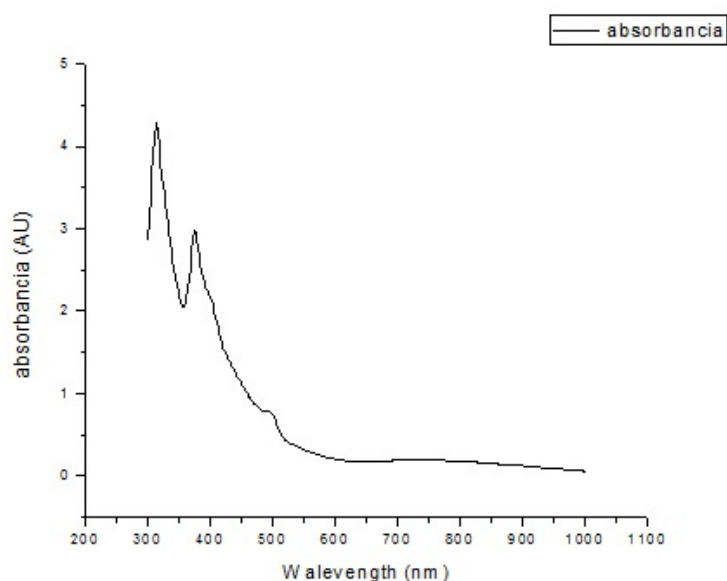


Figura 3.29: Espectro UV-Vis del IPA-PbI₃ con relación 1:1.

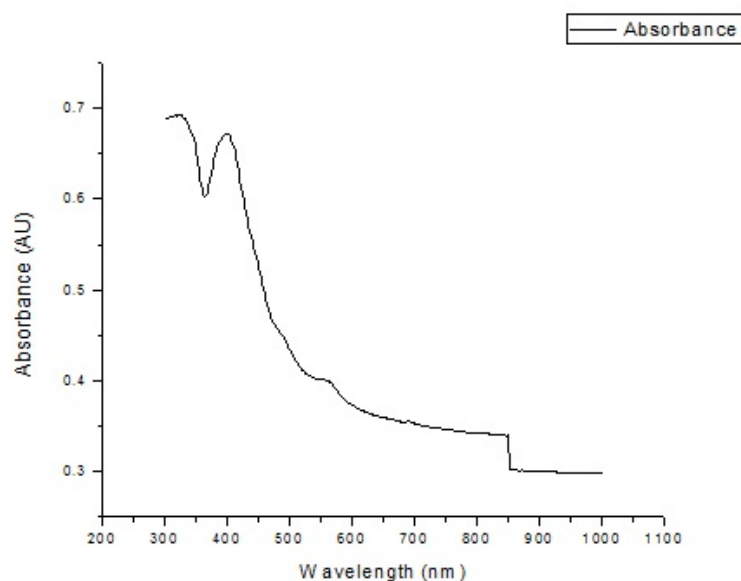


Figura 3.30: Espectro UV-Vis del IPA-PbI₃ con relación 3:1.

3.4.5. UV-Vis del IPA-SnI₃

De igual manera para las perovskitas híbridas de estaño se realizaron dos pruebas de UV-Vis, una para la que se tiene con relación 1:1 y otra para la que tiene relación 3:1, y de esa manera poder comprobar el efecto que tiene la parte orgánica sobre la perovskita. En el caso de la perovskita IPA-SnI₃ (Figura 3.31) nos da un E_g de 2.49 eV y para el caso de la perovskita IPA-SnI₃ con relación 3:1 (Figura 3.32) nos proporciona un E_g de 1.57 eV.

Debido al E_g obtenido ambas perovskitas pasaron a la etapa de evaluación para saber que tan factibles son para el uso en celdas solares. Cabe mencionar que no se utilizó la transformada de Kubelka-Munk debido a que ahora se midió absorbancia.

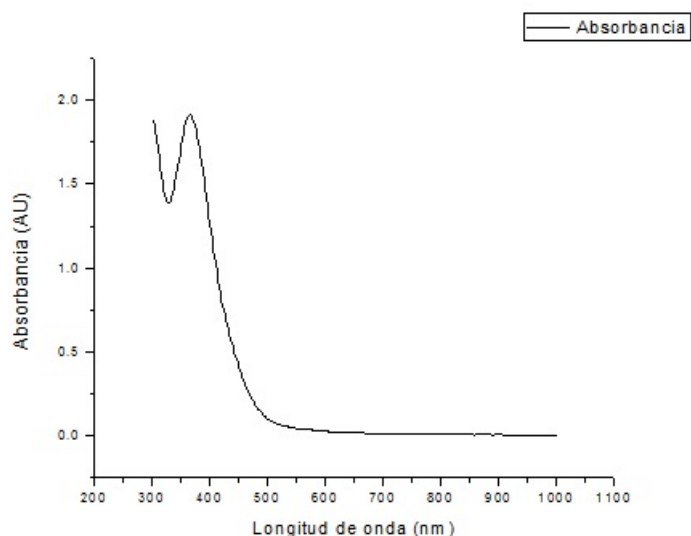


Figura 3.31: *Espectro UV-Vis del IPA-SnI₃ con relación 1:1.*

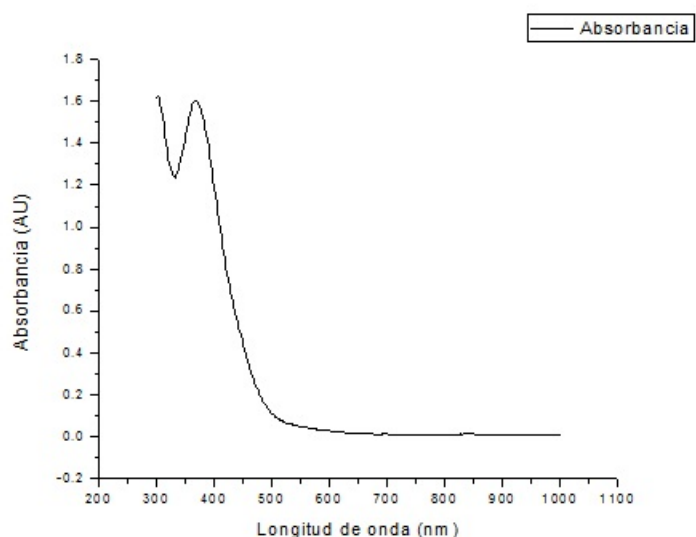


Figura 3.32: *Espectro UV-Vis del IPA-SnI₃ con relación 3:1.*

3.5. Evaluación por Fotocorriente.

A continuación se muestran los resultados de la evaluación por fotocorriente para las perovskitas IPA-PbI₃ y la perovskita IPA-PbI₃, para esta prueba se utilizaron las películas delgadas depositadas por *spin coating* utilizando contactos de tinta de plata. En esta evaluación se someterán a fases de luz (iluminadas) y a fases de oscuridad (sin iluminación) donde se obtiene la respuesta del material, por medio de un picoamperímetro, a los cambios de estas fases.

3.5.1. Fotocorriente del IPA-PbI₃

3.5.1.1. IPA-PbI₃ con relación 1:1

Para dicha prueba los voltajes aplicados fueron de 1 V, 10 V y 50 V con variaciones de tiempo en las fases de luz y oscuridad en algunos casos. En la Figura 3.33 se puede apreciar la respuesta eléctrica de la perovskita IPA-PbI₃ con relación 1:1 la cual tiene una respuesta demasiado baja cuando ésta es sometida a 1 V, aunque se puede apreciar una ligera excitación en la muestra, debido a que esta tiene una tendencia en crecimiento llegando al orden de picoampere, sin embargo, la muestra no está respondiendo a los tiempos de luz y a oscuridad si no al voltaje aplicado.

La Figura 3.34 se obtuvo aplicando un voltaje de 10 V a la perovskita IPA-PbI₃ con relación 1:1 y de igual forma que la gráfica anterior tiende a una excitación incluso mejor y más constante que la muestra anterior casi en el orden de picoampere y sigue sin responder a los tiempos de luz y oscuridad por lo que podemos decir que nuevamente está respondiendo al voltaje aplicado.

Por su parte la Figura 3.35 fue calculada aplicando un voltaje de 50 V y se observa una clara normalización, aunque la respuesta solo fue ligeramente menor al orden de picoampere y de igual manera se observa un incremento de corriente cuando estaba en etapa de oscuridad, por lo que en esta muestra de la perovskita IPA-PbI₃ podemos deducir que no tiene respuesta como un material apto para celdas solares y solo reacciona al voltaje aplicado.

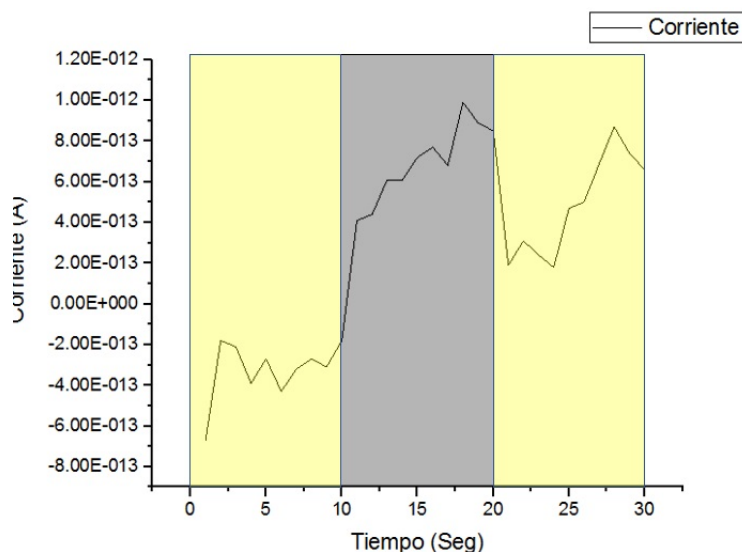


Figura 3.33: Fotocorriente del IPA-PbI₃ con 1 V.

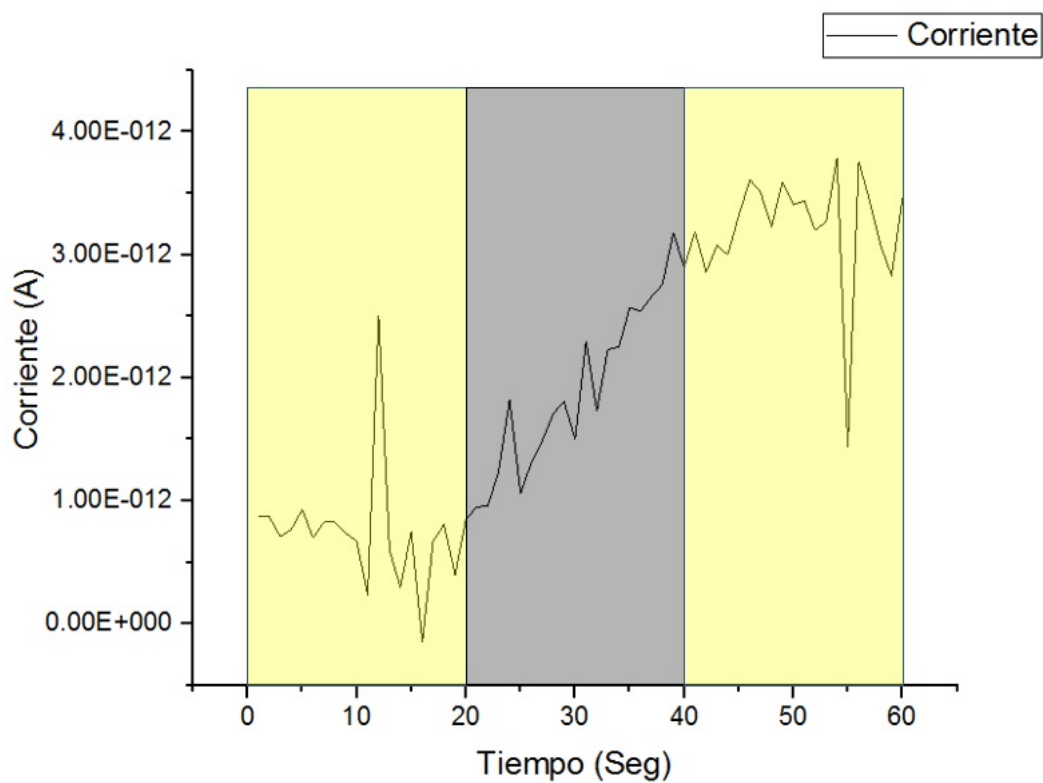


Figura 3.34: Fotocorriente del IPA-PbI₃ con 10 V.

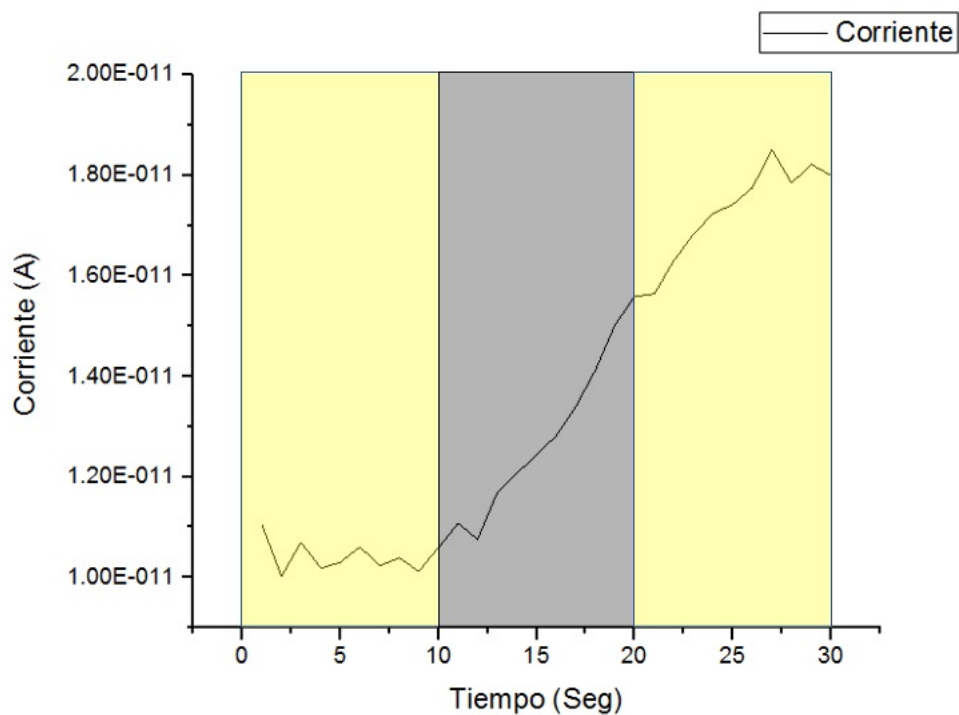


Figura 3.35: Fotocorriente del IPA-PbI₃ con 50 V.

3.5.1.2. IPA-PbI₃ con relación 3:1

Por su parte, la perovskita IPA-PbI₃ muestra un comportamiento diferente. En la Figura 3.36 la perovskita IPA-PbI₃ con relación 3:1 se le aplica 1 V, Aunque su respuesta empieza siendo menor al picoampere, se muestra una clara degradación en la fase de oscuridad y en la fase de luz.

En la Figura 3.37 la perovskita IPA-PbI₃ con relación 3:1 se le aplicó un voltaje de 10 V, en este caso se observa una normalización y una mejor conductividad que la gráfica anterior, aunque sigue habiendo una eminente degradación en la fase de oscuridad.

En la Figura 3.38 la misma muestra es sometida nuevamente a 10 V cambiando los tiempos de luz y oscuridad a 20 segundos, y nos muestra un comportamiento similar al de la gráfica anterior, por lo que se aclara que la conductividad del material disminuye en fase de oscuridad y en fase de luz mantiene su conductividad al nivel que haya sido degradado.

Dicha muestra conserva comportamientos de una degradación continua tras cada prueba que se realiza con esta con un voltaje continuo.

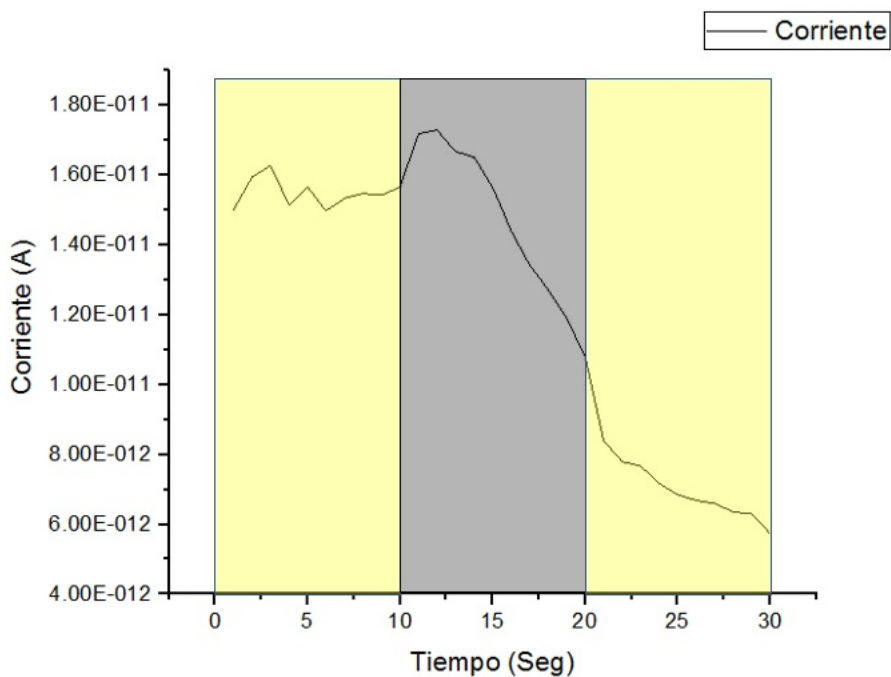


Figura 3.36: *Fotocorriente del IPA-PbI₃ con 1 V.*

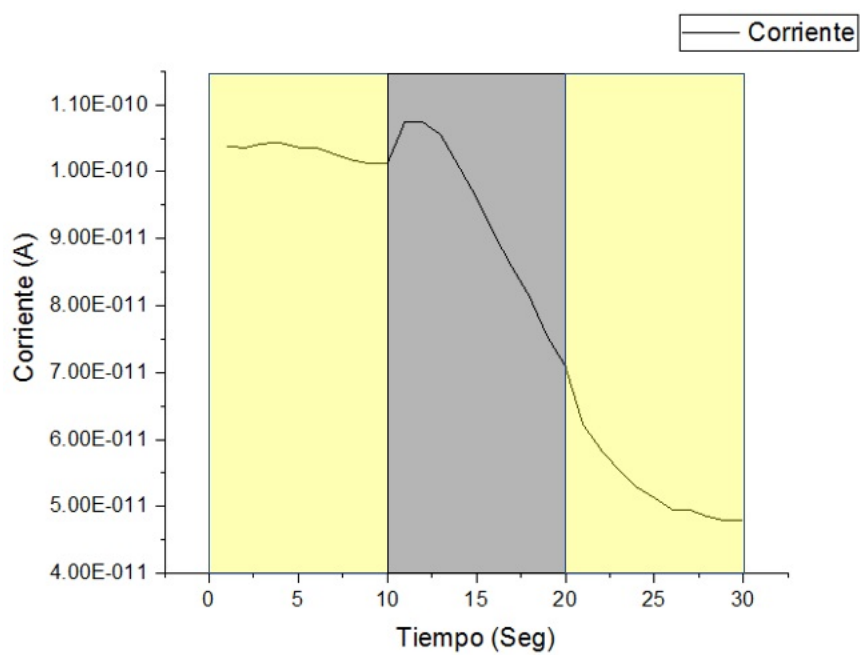


Figura 3.37: *Fotocorriente del IPA-PbI₃ con 10 V.*

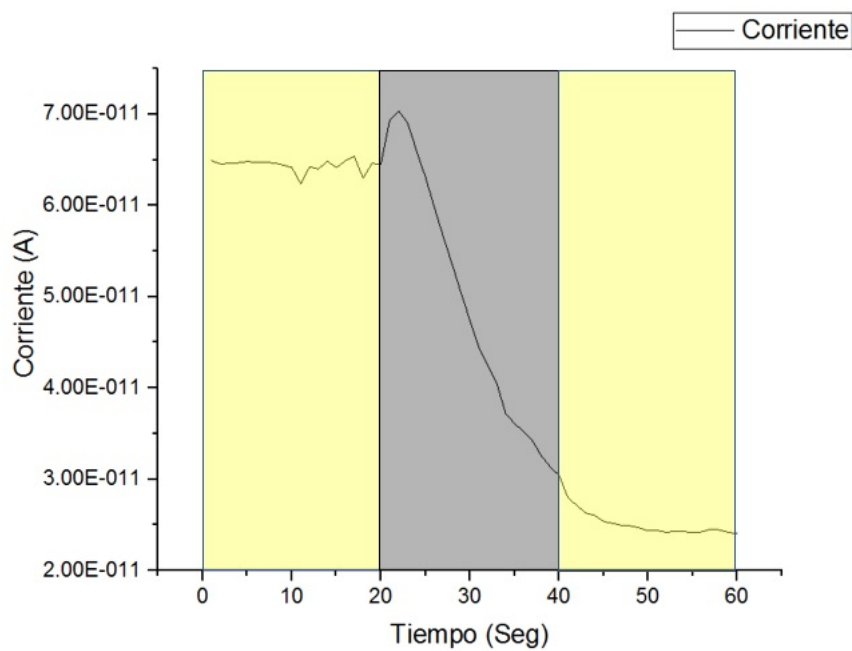


Figura 3.38: *Fotocorriente del IPA-PbI₃ con 50 V.*

3.5.2. Fotocorriente del IPA-SnI₃

3.5.2.1. IPA-SnI₃ con relación 1:1

A continuación se muestra la Figura 3.39 la cual pertenece a la perovskita IPA-SnI₃ con relación 3:1 a 10 V la cual muestra una respuesta cercana al orden de microampere, sin embargo, se aprecia que la degradación es inminente tanto en la fase de luz y oscuridad.

En la Figura 3.40 la perovskita se mide con una fase más de luz a 50 V, y se obtiene el mismo comportamiento que se obtuvo previamente, la degradación es clara y las pruebas anteriores degradan con mayor facilidad la perovskita.

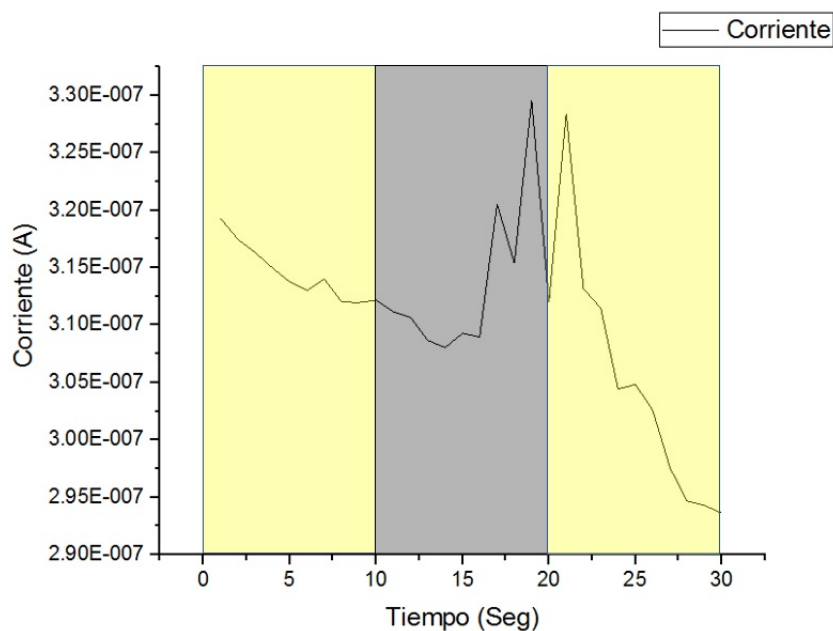


Figura 3.39: *Fotocorriente del IPA-SnI₃ con 10 V.*

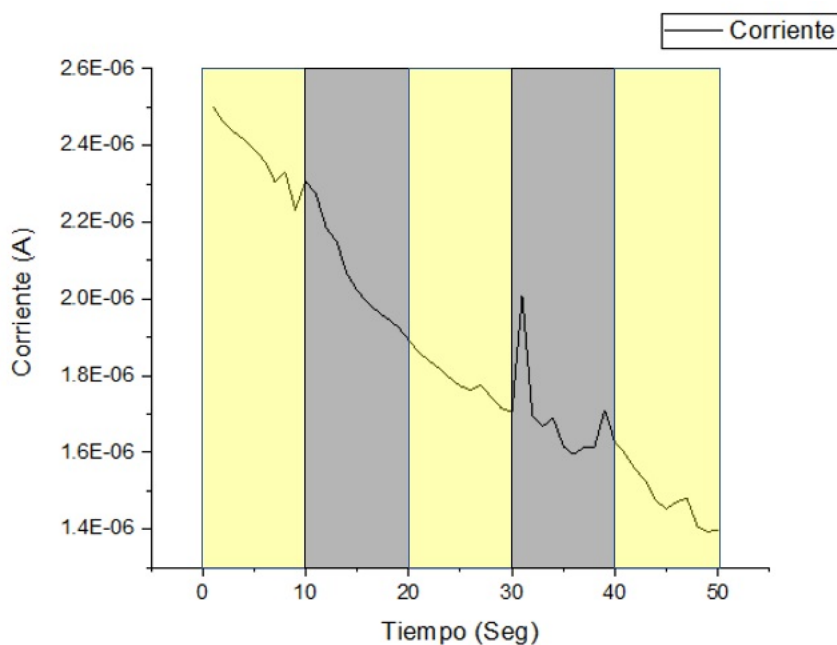


Figura 3.40: *Fotocorriente del IPA-SnI₃ con 50 V.*

3.5.2.2. IPA-SnI₃ con relación 3:1

Para la perovskita IPA-SnI₃ con relación 3:1 aplicando 1 V, en la Figura 3.41 muestra una conductividad en el orden de picoampere sin variación en la fase de luz y oscuridad, por lo que se puede decir que no hay respuesta alguna. En la Figura 3.42 nuevamente se mide la misma perovskita con 10 V y no tiene respuesta ni el luz ni oscuridad, sigue sin respuesta alguna.

La Figura 3.43 pertenece a la perovskita IPA-SnI₃ con relación 3:1 a 10 V la cual muestra una respuesta cercana al orden de microampere, sin embargo, se aprecia que la degradación es inminente tanto en la fase de luz y oscuridad. Nuevamente en la misma gráfica 3.43 se observa una conductividad en el orden de los picoampere, aunque en la fase de luz se observa que se mantiene con mejor frecuencia la conductividad, la única variación de esta respecto a la anterior fueron los tiempos, esta se sometió a tiempos de luz y oscuridad de 20 segundos.

En las cuatro películas se observa que hubo una degradación, dicha degradación se debe al tiempo que pasó de la síntesis de la perovskita a la caracterización de fotocorriente y al tiempo que se sometió a luz, aunque cuando está en oscuridad esta se recupera en un porcentaje bastante aceptable. Otro factor que influye es la temperatura, la cual para que no haya degradación dichas perovskitas deben estar a 0 °C cuando este en fase de luz, La degradación y recuperación de la degradación de la fotocorriente se espera que exhiban una dependencia de la temperatura, esto se puede describir por la “Ley de Activación”.

Sin embargo, se resalta que el comportamiento eléctrico de la perovskita IPA-PbI₃ con relación 3:1 es más estable que las demás, debido a que cuando entra en su fase de luz esta se mantiene estable y muestra un decrecimiento cuando entra a fase de oscuridad, a comparación con las demás que muestran una caída de corriente aún estando en fase de luz, un comportamiento parecido tiene la perovskita IPASnI₃.

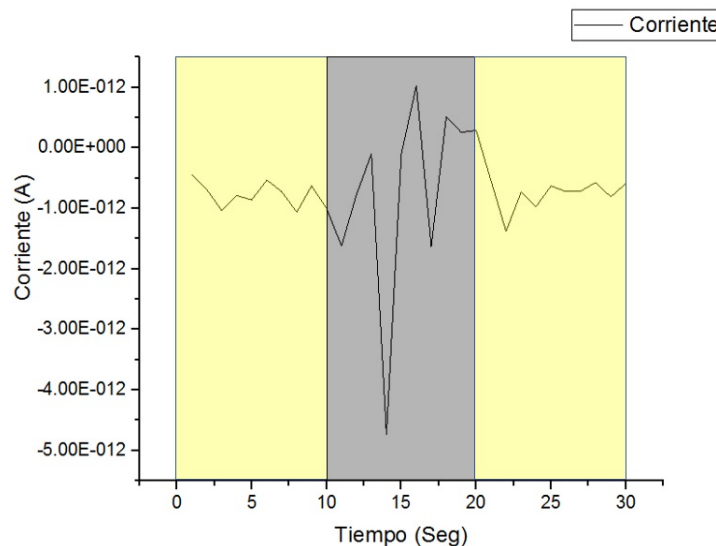


Figura 3.41: *Fotocorriente del IPA-SnI₃ con 1 V.*

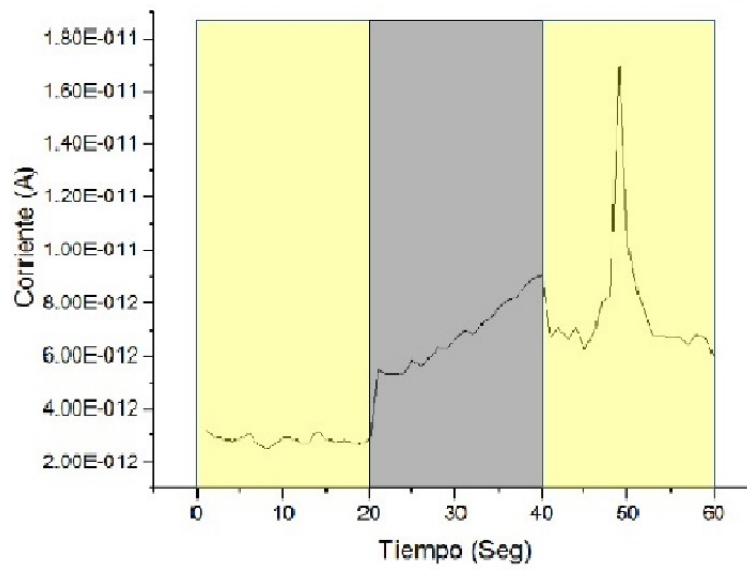


Figura 3.42: *Fotocorriente del IPA-SnI₃ con 10 V a 20 seg de luz y 20 seg de oscuridad.*

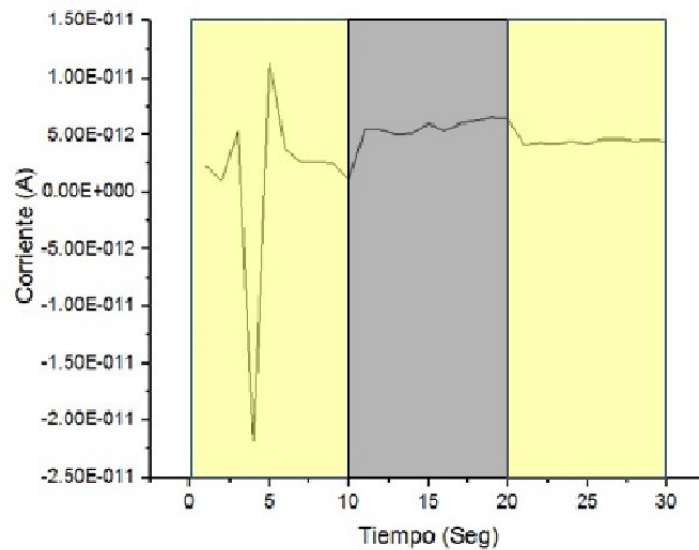


Figura 3.43: *Fotocorriente del IPA-SnI₃ con 10 V a 10 seg de luz y 20 seg de oscuridad.*

Capítulo 4

Conclusiones

La síntesis de diferentes perovskitas (híbridas y simples) tales como el $\text{SrFeO}_{2.5}$, FeLaO_3 , LaMoO_3 , IPA-PbI₃ y IPA-SnI₃ permitieron hacer una comparación de estos materiales para poder conocer su factibilidad en su uso en celdas solares y después de todas las caracterizaciones realizadas podemos concluir lo siguiente:

- Se obtiene una nueva metodología para poder obtener las perovskitas híbridas IPA-PbI₃ e IPA-SnI₃ y puede ser utilizado para la síntesis de diferentes haluros orgánicos.
- Las perovskitas simples tales como el $\text{SrFeO}_{2.5}$, FeLaO_3 y LaMoO_3 poseen principalmente propiedades espintrónicas y no tienen futuro para el uso en celdas solares.
- En los difractogramas de DRX se muestra una estructura ortorrómbica para las perovskitas IPA-PbI₃ al igual que las perovskitas híbridas que usan metilamina.
- Las perovskitas con menor E_g son las perovskitas IPA-PbI₃ y IPA-SnI₃ según los espectros de UV-Vis.
- Se demuestra que mientras más grande es la parte orgánica menor E_g posee la perovskita.
- Las HIOPs sufrieron degradación incluso estando en un ambiente controlado, por lo que no sería buen material para celdas solares.
- En los DRX se demuestra la degradación que éste va teniendo incluso quedando únicamente el plomo.
- En las pruebas de fotocorriente se muestra un comportamiento inestable y que los HIOPs responden al voltaje y no a la luz, eso determina que las perovskitas con isopropilamina no son buenos materiales para celdas solares.
- Los HIOPs son tan resistivos que no responden a las pruebas de I-V y efecto Hall para una buena interpretación, por lo que se reafirma que no son buenos materiales para celdas solares.
- Este material es de nueva síntesis, por lo que deja un camino abierto a la experimentación de nuevos materiales e incluso a nuevas aplicaciones.

TRABAJOS FUTUROS

El proyecto de síntesis de perovskitas para aplicaciones en celdas solares concluye por el momento, sin embargo hay trabajo que podría realizarse para tener mas en claro los resultados obtenidos y en el mejor de los casos mejorarlos, para esto se señalarán a continuación los trabajos a futuro:

- 1) Trabajar en el recubrimiento de perovskitas para evitar su degradación.
- 2) Trabajar en la cristalización de las perovskitas al momento de realizar el depósito por *spin coating*.
- 3) Realizar una comparación más directa con las perovskitas de etilamina con las de isopropilamina.
- 4) Comparar con otros precursores, como el CH_2 .
- 5) Realizar otras síntesis utilizando diferentes precursores a la vez.

Referencias

- [1] Jeannette M. Kadro, Kazuteru Nonomura, David Gachet, Michael Grätzel Anders Hagfeldt, Facile route to freestanding CH₃NH₃PbI₃ crystals using inverse solubility, *Scientific Reports* 5, 11654, **2015**.
- [2] Luciana C. Schmidt, Antonio Pertegás, Soranyel González-Carrero, Olga Malinkiewicz, Said Agouram, Guillermo Mínguez Espallargas, Henk J. Bolink, Raquel E. Galian, and Julia Pérez-Prieto, Nontemplate Synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ Perovskite Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (3), pp 850–853, **2014**.
- [3] Felix Deschler, Michael Price, Sandeep Pathak, Lina E. Klintberg, David-Dominik Jarausch, Ruben Higler, Sven Hüttner, Tomas Leijtens, Samuel D. Stranks, Henry J. Snaith, Mete Atature, Richard T. Phillips and Richard H. Friend, High Photoluminescence Efficiency and Optically Pumped Lasing in Solution-Processed Mixed Halide Perovskite Semiconductors, *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 14211426, **2014**.
- [4] Sanjulian Alonso, Diego, Estudio de nanopartículas de perovskita CsPbX₃ como nuevo material fotocatalizador, tesis de maestría, Facultat de Física, Universitat de Barcelona, **2014-2015**.
- [5] J. Huacuz, RE in Mexico: Barriers and Strategies, Renewable Energy Focus. *RENEW ENERGY*, **2001**.
- [6] Teske, Sven (1 de septiembre de 2008). «La energía solar puede dar electricidad limpia a más de 4.000 millones de personas para 2030 — Greenpeace España». Greenpeace España. Consultado el 9 de enero de **2016**.
- [7] E. Lorenzo, Solar Electricity, Engineering of Photovoltaic Systems, Institute of Solar Energy, Polytechnic University of Madrid, Madrid España., **1994**.
- [8] <https://unicrom.com/fotodiodo/>
- [9] <https://ingenieriaelectronica.org/fotodiodo-definicion-caracteristicas-y-tipos/>
- [10] A. Green, A. Ho-Bailie and J. Snaith, THE EMERGENCE OF PEROVSKITE SOLAR CELLS, australian centre for advanced photovoltaics (ACAP), *ACS SYM SER*, july **2014**.
- [11] <https://users.dcc.uchile.cl/~roseguel/celdasolar.html>
- [12] http://www.esco-tel.com/3_generaciones_de_celdas_fotovoltaicas.html
- [13] C. Brabec, U. Scherf, and V. Dyakonov, Organic Photovoltaics. Wiley VCH. Germany, EDS **2008**.
- [14] P. Borsenberger, and Weiss. Organic Photoreceptors for Xerography, Marcel Dekker Inc. NEW YORK REV BOOKS, **1998**.

- [15] Yi Wei. Synthesis and optical properties of self-assembled 2D layered organic-inorganic perovskites for optoelectronics. Other. Ecole normale supérieure de Cachan ENS Cachan; East China Normal University (Shanghai), **2012**.
- [16] Brauer, J. C. Linear and Time-Resolved THz Spectroscopy of Photonic and Charge Transporting Systems EPFL Thesis n5444, 1–212 (**2012**).
- [17] A. Green, A. Ho-Bailie and J. Snaith, THE EMERGENCE OF PEROVSKITE SOLAR CELLS, australian centre for advanced photovoltaics (ACAP), *ACS SYM SER.*,july **2014**.
- [18] L. Mendoza, A. Martínez, J. Osuna, PEROVSKITAS: MATERIALES UTILIZADOS COMO CÁTODOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLES DE ÓXIDOS SÓLIDOS, departamento de materiales cerámicos, Universidad Autónoma de Coahuila, COMPOS PART A-APPLS **2011**.
- [19] P. Palma, M. Maldonado, USOS Y APLICACIONES DE LA PEROVSKITA, Facultad de química UNAM, APPL RADIAT ISOTOPEs, **2015**.
- [20] <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>
- [21] Ugwuoke, L. Chinedu, Limiting Efficiency Of Perovskite Solar Cells. African University Of Science And Technology, december **2014**.
- [22] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. Miyasaka, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050– 6051 (**2009**).
- [23] Adriana García, Luis García1, Estefanía López, Norymar Becerra, Ini Ojeda, Mireya Goldwasser, Carmen M. López, Reformado auto-térmico de metano con CO₂, vapor y O₂ a gas de síntesis, sobre catalizadores estructurados basados en perovskitas, Avances en Química, 5(2), 87-93 (**2010**).
- [24] Leticia M. Torres Martínez, Isaías Juárez Ramírez, Xiomara L. García Montelongo, Arquímedes Cruz López, Desarrollo de semiconductores con estructuras tipo perovskitas para purificar el agua mediante oxidaciones avanzadas, ciencia UANL, vol. xiii, no. 4, diciembre **2010**.
- [25] Jeong-Hyeok Im, Chang-Ryul Lee, Jin-Wook Lee, Sang-Won Park and Nam-Gyu Park, 6.5 % efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell, *nanoscale*, 3, 4088-4093, **2011**.
- [26] J. Prado-Gonjal, Á.M. Arévalo-López, E. Morán, Microwave-assisted synthesis: A fast and efficient route to produce LaMO₃ (M = Al, Cr, Mn, Fe, Co) perovskite materials, *MATER RES BULL*, Vol 46, 2, Pages 222–230, **2011**.
- [27] Kim HS., Lee CR., Im JH., et al., Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%., *Sci. Rep.* 2, 591(**2012**).
- [28] Lee MM., Teuscher J., Miyasaka T., et al., Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites., *Science.*, 338, 643–647, (**2012**).
- [29] Letian Dou, Jingbi You, Jun Yang, Chun-Chao Chen, Youjun He, SeiichiroMurase, Tom Moriarty, Keith Emery, Gang Li and Yang Yang, Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer, *nature photonics*, vol 6,10,1038, **2012**.
- [30] Ivano E. Castelli, Thomas Olsen, Soumendu Datta, David D. Landis, Søren Dahl, Kristian S. Thygesen and Karsten W. Jacobsen, Computational screening of perovskite metal oxides for optimal solar light capture, *Energy Environ. Sci.*, 5, 5814, **2012**.

- [31] Giles E. Eperon, Samuel D. Stranks, Christopher Menelaou, Michael B. Johnston, Laura M. Herz and Henry J. Snaith*, Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells., *energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 982, (**2014**).
- [32] Henry J. Snaith, Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High- Efficiency Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett*, 4, 36233630, **2013**.
- [33] Jin Hyuck Heo, Sang Hyuk Im, Jun Hong Noh, Tarak N. Mandal, Choong-Sun Lim, Jeong Ah Chang, Yong Hui Lee, Hi-jung Kim, Arpita Sarkar, Md. K. Nazeeruddin, Michael Gratzel and Sang Il Seok, Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors, *nature*, 1038, vol 7, 80, 2013.
- [34] Hui-Seon Kim, Jin-Wook Lee, Natalia Yantara, Pablo P. Boix, Sneha A. Kulkarni, Subodh Mhaisalkar, Michael Gratzel, and Nam-Gyu Park, High Efficiency Solid-State Sensitized Solar Cell-Based on submicrometer rutile TiO₂ Nanorod and CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Sensitizer, *NANO. LETT.*, 13, 24122417, **2013**.
- [35] X. li, L. Liu, A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability, *Science*, 345, 295 (**2014**).
- [36] W. Zhang, M. Saliba, Ultrasoother Organic- inorganic perovskite thin- film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells, *nature communications*, **2014-2015**.
- [37] H. Zhou, Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells, *science*. 345, 542 (**2014**).
- [38] Hui-Seon Kim, Sang Hyuk Im, and Nam-Gyu Park, Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research, *J. Phys. Chem. C*, 118, 56155625, **2014**.
- [39] Wei Chen, Yongzhen Wu, Youfeng Yue, Jian Liu, Wenjun Zhang, Xudong Yang, Han Chen, Enbing Bi, Islam Ashraful, Michael Grätzel, Liyuan Han, Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers, *Science*, 350 (6263), 944-948, **2015**.
- [40] J. seo, S. Seok, N. Jeon, W. Yang, Effective Electron Blocking of CuPC- Doped Spiro-OMeTAD for Highly Efficient Inorganic- Organic Hybrid Perovskite solar celles, National Research Foundation in Korea, **2015**.
- [41] P. Palma, M. Maldonado, USOS Y APLICACIONES DE LA PEROVSKITA, Facultad de quimica UNAM, *APPL RADIAT ISOTOPE*S, **2015**.
- [42] A. Amaresh, P. Gao, High Efficiency Perovskite Solar Cells Employing a S, N-Heteropentacene- based D- A Hole- Trnsport Material, wiley library, **2016**.
- [43] M. Herz, L. Milot, T. Stergiopoulos, Effect of Structural Phase Transition on Charge- Carrier Lifetimes and Defects in CH₃NH₃SnI₃ Perovskite. Department of physics, University of Oxford, **2016**.
- [44] S. Kéna-Cohen and S. R. Forrest. Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity. *Nat. Photon.*, 4, 371–375, (**2010**).
- [45] García González, Fernán, Synthesis and characterization of photovoltaic materials for low cost and high efficiency solar panels, Universidade da Coruña. Facultade de Ciencias, **2015**.

- [46] Jie Zhang and Thierry Pauporté, Effects of Oxide Contact Layer on the Preparation and Properties of CH₃NH₃PbI₃ for Perovskite Solar Cell Application, *J. Phys. Chem.*, 119 (27), pp 14919–14928, **2015**.
- [47] Shuang Yang, Yi Chu Zheng, Yu Hou, Xiao Chen, Ying Chen, Yun Wang, Huijun Zhao, and Hua Gui Yang, Formation Mechanism of Freestanding CH₃NH₃PbI₃ Functional Crystals: In Situ Transformation vs Dissolution–Crystallization, *Chem. Mater.*, 26 (23), pp 6705–6710, **2014**.
- [48] Zhiliang Ku, Yaoguang Rong, Mi Xu, Tongfa Liu Hongwei Han, Full Printable Processed Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells with Carbon Counter Electrode, *Scientific Reports* 3, 3132, **2013**.
- [49] Jeannette M. Kadro, Kazuteru Nonomura, David Gachet, Michael Grätzel Anders Hagfeldt, Facile route to freestanding CH₃NH₃PbI₃ crystals using inverse solubility, *Scientific Reports* 5, 11654, **2015**.
- [50] Lee MM., Teuscher J., Miyasaka T., et al., Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites., *Science.*, 338, 643–647, (**2012**).
- [51] Yasui, S., et al., Analysis for crystal structure of Bi(Fe,Sc)O₃ thin films and their electrical properties., *Appl. phys. lett.* 91, 3 (**2007**).
- [52] Luciana C. Schmidt, Antonio Pertegás, Soranyel González-Carrero, Olga Malinkiewicz, Said Agouram, Guillermo Mínguez Espallargas, Henk J. Bolink, Raquel E. Galian, and Julia Pérez-Prieto, Nontemplate Synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ Perovskite Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (3), pp 850–853, **2014**.
- [53] Caserett and Doulls Toxicology The Basic Science of Poisons. Unidad 5, Pag. 943, 7a Edition, Ed. cklaassen PhD, **2008**.
- [54] W. Y. L. T. Asbury J., *J. Phys. Chem. B* 103, pp. 6643-6647, **1999**.
- [55] D. W. D. Skoog, «Análisis Instrumental.» Madrid : Mc Graw Hill, **2001**.
- [56] Publicación CIMAV en: <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>
- [57] S. S. K. Gregg, «Adsorption, Surface Area and Porosity. London : Academic Press, 2ed,» **1982**.
- [58] S. E. P. T. E. J. A. Brunauer, «Chem. Soc. Vol. 60,» p. 309, **1938**.
- [59] D. W. D. Skoog, «Análisis Instrumental.» Madrid : Mc Graw Hill, **2001**.
- [60] https://www.espectrometria.com/espectrometra_raman
- [61] C. Burgess y A. Knowles, «Practical Absorption Spectrometry, Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry: Volume 3,» Chapman and Hall, **1984**.
- [62] C. Burgess y A. Knowles, «Practical Absorption Spectrometry, Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry: Volume 3,» Chapman and Hall, **1984**.
- [63] G. B. M. L. G. G. P. M. N. B. J. De la Torre, «“Using silicon nanostructures for the improvement of silicon solar cells efficiency” ,» Thin Solid Films, p. 3, **2006**.

- [64] Giles E. Eperon, Victor M. Burlakov, Pablo Docampo, Alain Goriely, Henry J. Snaith, Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 10.1002/adfm.201302090, **2013**.
- [65] S. Yoshikawa, H. Hirazawa, H. Aono, T. Naohara, T. Maehara, Y. Watanabe, Heat generation ability in an AC magnetic field of nano-sized La_{2.5}wt % added MgFe₂O₄ prepared by beads milling, *J. Magn. Soc. Jpn.*, 37, 287-290, **2013**.
- [66] David Da Costa Calderón, Síntesis y Caracterización del compuesto Nd(1-x)SrxMn(1-y)FeyO₃ nanocristalino, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Física, **2009**.