

SÍNTESIS Y ESTUDIO DE PROPIEDADES DE PELÍCULAS DELGADAS DEL
COMPUESTO $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ CRECIDO CON ESTRUCTURA PEROVSKITA
PARA SER USADAS COMO CAPA ACTIVA EN CELDAS SOLARES HÍBRIDAS

LEIDY JULIETH HERRERA TORRES

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2019

SÍNTESIS Y ESTUDIO DE PROPIEDADES DE PELÍCULAS DELGADAS DEL
COMPUESTO $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ CRECIDO CON ESTRUCTURA PEROVSKITA
PARA SER USADAS COMO CAPA ACTIVA EN CELDAS SOLARES HÍBRIDAS

LEIDY JULIETH HERRERA TORRES

Proyecto Integral de Grado para optar al título
de INGENIERO QUÍMICO

Director
Dr. Sc. Cesar Augusto Quiñones Segura
Doctor en ciencias

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2019

Nota de aceptación:

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Bogotá D.C. Febrero de 2019

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. JAIME POSADA DÍAZ

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectora Académica y de Posgrados

Dra. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS

Decano General de la Facultad de Ingenierías

Ing. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI

Director de Investigaciones

Ing. ARMANDO FERNÁNDEZ CÁRDENAS

Director del Departamento de Ingeniería Química

Ing. LEONARDO DE JESÚS HERRERA GUTIÉRREZ

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a la autora.

“Nadie elige como nace en esta vida, la grandeza de la persona reside en qué hace con lo que le ha tocado.”

A mis padres Mercedes y Gustavo, a mi abuela Dilia y a mi hermana Johana, gracias por las enseñanzas, la paciencia y todo el amor que me han brindado, sin su constancia y dedicación no podría haber logrado nada de esto.

A mi Qizai, por acompañarme y ayudarme en este largo proceso, gracias por devolverme al camino cuando sentía desfallecer.

AGRADECIMIENTOS

A mi director el Dr. Sc César Quiñones Segura por la confianza que depositó en mí al darme la oportunidad de realizar este proyecto, más que un director, en él encontré un gran amigo.

Al Grupo de Materiales Semiconductores & Energía Solar de la Universidad Nacional, en especial a su director el Dr. Ref. Nat. Gerardo Gordillo Guzmán por permitirme realizar este proyecto bajo su dirección, el aprendizaje y las enseñanzas recibidas de su parte me permitieron un crecimiento personal y profesional.

A Camilo Otálora y Francisco Peña por guiarme y ayudarme en el camino para culminar el proyecto, todo el conocimiento y los aportes que me dieron me permitieron completar satisfactoriamente la investigación.

A Ophyr Vigüez por acompañarme durante el desarrollo del proyecto, por su empeño y colaboración en este proceso.

Finalmente al Grupo de Investigación de Materiales Fotoactivos que me acogió durante dos años; las personas que conocí, las experiencias que tuve y el aprendizaje que recibí en mi paso por el grupo serán momentos inolvidables de mi vida.

CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	16
INTRODUCCIÓN	17
OBJETIVOS	19
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
1.1 Perovskitas	20
1.2 Estructuras cristalinas	22
1.2.1 Fase ortorrómbica	22
1.2.2 Fase tetragonal	22
1.2.3 Fase cúbica	23
1.3 PASO DE MAPbI ₃ A FAPbI ₃	23
1.4 PELÍCULAS DE PEROVSKITA BICATIÓN	24
1.5 FACTOR DE TOLERANCIA	25
1.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS	26
1.6.1 Difracción de rayos X	27
1.6.2 Microscopía electrónica de barrido	27
1.6.3 Software WxSM	28
1.6.4 Reflectancia y transmitancia	29
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	31
2.1 FASE 1: SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE COMPUESTOS CON ESTRUCTURA PEROVSKITAS	31
2.2 FASE 2: ESTUDIO DE PARÁMETROS DE ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE PEROVSKITA	33
2.3 FASE 3: SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE PEROVSKITAS Cs _x FA _(1-x) PbI ₃	33
2.4 FASE 4: CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE PEROVSKITAS	33
2.4.1 Propiedades estructurales	34
2.4.2 Propiedades morfológicas	34
2.4.3 Propiedades ópticas	34
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
3.1 ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE SINTESIS DE LAS PELICULAS DELGADAS DE PEROVSKITA	35
3.1.1 Variación del solvente para la síntesis de películas delgadas de perovskita FAPbI ₃	35

3.1.2 Influencia de la temperatura y el tiempo de recocido sobre las películas delgadas de FAPbI ₃	36
3.1.3 Influencia de la concentración del precursor PbI ₂ sobre las películas delgadas de FAPbI ₃	39
3.1.4 Condiciones de síntesis para las películas delgadas de perovskitas FAPbI ₃	40
3.2 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE PEROVSKITA CON COMPOSICIÓN Cs _x FA _(1-x) PbI ₃	40
3.2.1 Caracterización estructural de las películas Cs _x FA _(1-x) PbI ₃	41
3.2.2 Caracterización morfológica de las películas Cs _x FA _(1-x) PbI ₃ : Fuente: elaboración propia	43 45
3.4.3 Caracterización óptica de las películas de Cs _x FA _(1-x) PbI ₃	45
4. CONCLUSIONES	50
5. RECOMENDACIONES	51
BIBLIOGRAFÍA	52
ANEXOS	61

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Prototipo de la celda cúbica de la unidad ABX_3 tipo perovskita.	21
Figura 2. Estructuras cristalinas de perovskitas del compuesto $MAPbI_3$ en donde a.Ortorrónica b.Tetragonal y c.Cúbica.	23
Figura 3. Correlaciones entre el factor de tolerancia y la estructura cristalina de los materiales de perovskita.	26
Figura 4. Difractómetro de rayos X.	27
Figura 5. Microscopio electrónico de barrido.	28
Figura 6. Esquema general del proceso más representativo de WsXM.	29
Figura 7. Espectrofotómetro UV-VIS.	30
Figura 8. Fases del desarrollo experimental	31
Figura 9. Procedimiento para la elaboración de películas de perovskitas por el método de spin coating de un paso en donde a.Deposición b.Spin-up - Spin-off y c.Evaporación.	32
Figura 10. Difractogramas de películas $FAPbI_3$ para el efecto de la temperatura y el tiempo de recocido. a.Muestras recocidas a 170°C y b.Muestras recocidas a 180°C , 190°C y 200°C .	37
Figura 11. Efecto de la concentración de yoduro de plomo en la fase y estructura de películas de $FAPbI_3$.	39
Figura 12. Difractogramas de películas de $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ depositadas en vidrio con FTO variando la relación Cs/FA para x entre $x=0$ y $x=0.30$.	41
Figura 13. Barrido alrededor del pico más representativo de la fase negra de perovskita $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ para x entre $x=0$ y $x=0.30$.	42
Figura 14. Micrografía SEM de películas delgadas de $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ variando la relación Cs/FA. a. $x=0$, b. $x=0.05$, c. $x=0.10$, d. $x=0.15$, e. $x=0.20$ y f. $x=0.30$.	44
Figura 15. Imágenes AFM de películas de $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ con relaciones de Cs/FA para x: a. $x=0$, b. $x=0.15$ y c. $x=0.30$.	45
Figura 16. Influencia de la concentración de Cs^+ sobre a.Reflectancia difusa y b.Transmitancia de películas de $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$.	46
Figura 17. Gráfica de $Tauc$, curva de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para las películas de perovskita $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ con x variando entre $x=0$ y $x=0.30$.	48
Figura 18. Valores del gap de energía calculados para las películas $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ a partir de la gráfica de $Tauc$.	49

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Factor de tolerancia.	25
Ecuación 2. Factor de tolerancia para $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con $x=0$.	25
Ecuación 3. Factor de tolerancia a diferentes concentraciones de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$.	26
Ecuación 4. Coeficiente de absorción.	46
Ecuación 5. Energía del fotón.	47

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Matriz para la variación de la temperatura y el tiempo de recocido de las películas de perovskita FAPbI ₃ .	pág. 36
Tabla 2. Parámetros de síntesis para la formación de películas de FAPbI ₃ con estructura tetragonal, crecidas en la fase α .	40

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Protocolo de deposición por la técnica de spin coating	62
Anexo B. Protocolo de lavado de vidrios de borosilicato	63
Anexo C. Protocolo de lavado de vidrios FTO	64
Anexo D. Preparación del precursor yoduro de formamidio $\text{CH}_3(\text{NH}_2)_2^+$ (FAI)	65
Anexo E. Preparación de la solución $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$	66
Anexo F. Cálculos estequiométricos para las soluciones de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$	67

LISTA DE ABREVIATURAS

α -FAPb ₃	Fase negra de perovskita FAPb ₃
AFM	Microscopía de fuerza atómica
Cs ⁺	Catión de cesio
Cs _x FA _(1-x) Pb ₃	Perovskita de yoduro de plomo, formamidinio y cesio
δ -FAPb ₃	Fase amarilla de perovskita FAPb ₃
δ -CsPb ₃	Fase amarilla de perovskita CsPb ₃
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difracción de rayos X
E _g	Gap de energía
FA ⁺	Catión de formamidinio
FAPb ₃	Perovskita de yoduro de plomo y formamidinio
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
GBL	Gamma-butirolactona
MAPb ₃	Perovskita de yoduro de plomo y metilamina
M _x FA _(1-x) Pb ₃	Perovskita bicatión de yoduro de plomo y formamidinio
PbI ₂	Yoduro de plomo
SEM	Microscopía electrónica de barrido
u.a	Unidad arbitraria

GLOSARIO

Celda unitaria: unidad de repetición más pequeña de un cristal que se encuentra formado por moléculas o átomos y cuya repetición completa la estructura cristalina.

Coefficiente de absorción: representa la interacción del fotón de rayos X incidente con los átomos presentes en el material de tal manera que se produce un electrón primario energético. Fracción de potencia absorbida en una unidad de longitud.

Gap de energía: energía mínima requerida para transferir un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Intervalo de energía en donde no existen estados estables de electrones.

Recocido: tratamiento térmico posterior a la síntesis de películas de perovskitas que permite finalizar la reacción y evaporar los solventes de la solución.

Reflectancia: el factor de reflectancia de una superficie es una medida del porcentaje de luz reflejada por una superficie

Transmitancia: relación existente entre la intensidad de luz transmitida con respecto a la luz incidente de una muestra

RESUMEN

En este proyecto se estudiaron las propiedades de las películas delgadas del compuesto $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ crecidas con estructura perovskita de tal manera que puedan ser usadas como capa activa en celdas solares híbridas; para ello primero se establecieron las condiciones de síntesis adecuadas para la fabricación de películas $FAPbI_3$ a partir de cuatro factores: tipo de solvente, seguido de temperatura de recocido junto al tiempo de recocido para finalmente estudiar la concentración de yoduro de plomo en la solución precursora. Posteriormente se evaluó el efecto que tiene la sustitución del ión formamidinio al adicionar el ion cesio en las películas de yoduro de plomo y formamidinio.

A partir de caracterizaciones estructurales, morfológicas y ópticas realizadas a las películas $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ sintetizadas se encontró que la adición de cesio en las películas retarda la degradación de la fase negra a la fase amarilla de perovskita, además se determinó que para concentraciones de cesio $0 \leq X \leq 0.20$ los iones de cesio se introducen en la red cristalina de manera efectiva mientras que para el valor $X=0.30$ aparece una nueva fase de no perovskita.

Palabras claves: Película de perovskita, $FAPbI_3$, gap de energía, spin coating, sustitución de cationes.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad las celdas solares tipo perovskitas están revolucionando el sector de la investigación fotovoltaica, pues en la última década han logrado alcanzar la eficiencia de 22.1%¹, valor cercano a las eficiencias de las celdas solares convencionales, esto de manera económica y con menor costo energético, pues se ha pasado de la síntesis de 2000°C a tan solo 200°C por celda^{2 3}.

Dentro de los materiales más prometedores para la síntesis de la capa activa de perovskitas se encuentra el yoduro de formamidinio (FAPbI₃) debido a su mayor eficiencia en la captación de luz, un menor valor para el gap de energía (Eg), una mayor longitud de difusión del agujero y mayor estabilidad térmica a comparación del yoduro de metilamonio (MAPbI₃)⁴⁵, compuesto más estudiado en este campo actualmente.

Por otro lado en estudios recientes se ha demostrado que las celdas solares de perovskita inorgánica con Cs⁺ como catión tienen eficiencias destacables⁶, además provee mayor flexibilidad de diseño al tener un rango de temperatura más amplio en comparación a las celdas orgánicas⁷.

Pero aun cuando se tienen considerables ventajas por el uso de estos compuestos de perovskitas para celdas solares, el gran problema que presentan estos materiales es, por el lado del FAPbI₃ la inestabilidad a factores ambientales, lo que conlleva a su degradación en intervalos cortos de tiempo^{8 9}, y por el lado del

¹ YANG,Woon Seok, et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. En: SCIENCE (NEW YORK, N.Y.). Jun 12,.vol. 348, no. 6240, p. 1234-1237

² SIVARAM,Varum, STRANKS,Samuel D. and SNAITH,Henry J. Placas solares de perovskita. [0]. Sep,. [Consultado el may 03,2018]. Disponible en: <https://www.investigacionyciencia.es/revistas/investigacion-y-ciencia/la-cara-oculta-del-cosmos-647/placas-solares-de-perovskita-13450>

³ PHOTOVOLTAIC RESEARCH,NREL. Perovskite Solar Cells. [0]. [Consultado el may 03,2018]. Disponible en: <https://www.nrel.gov/pv/perovskite-solar-cells.html>

⁴ NAM Joong Jeon, et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. En: NATURE. Jan 22,.vol. 517, no. 7535, p. 476-480

⁵ HE,Xin, et al. Hybrid perovskite by mixing formamidinium and methylammonium lead iodides for high-performance planar solar cells with efficiency of 19.41. En: SOLAR ENERGY. Nov 15,.vol. 157, p. 853-859

⁶ KULBAK,Michael; CAHEN,David and HODES,Gary. How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr₃ Cells. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS. Jul 2,.vol. 6, no. 13, p. 2452-2456

⁷ EPERON,Giles E., et al. Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells. En: JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY. A, MATERIALS FOR ENERGY AND SUSTAINABILITY. Sep 1,.vol. 3, no. 39, p. 19688-19695

⁸ OSSILA LTD. Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction. [1]. [Consultado el may 04,2018]. Disponible en: <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction>

CsPbI₃ que la fase fotovoltaica generalmente se obtiene a temperaturas alrededor de 400°C implicando mayores costos para su fabricación¹⁰.

Ante este desfavorable hecho se han realizado investigaciones en las que se ha demostrado que la incorporación de cationes como Metilamonio (MA⁺), Cesio (Cs⁺) y Rubidio (Rb⁺) para la formación de películas bicación de perovskitas M_xFA_(1-x)PbI₃ (donde M es el catión incorporado) conducen a una mayor estabilidad de las celdas solares¹¹.

Es por eso que en este trabajo se evaluó el efecto que tiene la sustitución del catión formamidinio tras la adición del catión cesio sobre las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las películas delgadas de catión mixto Cs_xFA_(1-x)PbI₃ sintetizadas por el método de spin coating.

⁹ UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA. La mejora en la estabilidad de las perovskitas la convierte en células solares de tercera generación. [1]. Jan 09,. [Consultado el may 21,2018]. Disponible en: <https://www.uco.es/investigacion/ucci/uconews/item/1953-la-mejora-en-la-estabilidad-de-las-perovskitas-la-convierte-en-celulas-solares-de-tercera-generacion>

¹⁰ FILIP, Marina et al. Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps. En: NATURE COMMUNICATIONS. Dec 1,.vol. 5, no. 1, p. 5757

¹¹ ZHANG,Zi, et al. Optimization of Stable Quasi-Cubic FxMA1-xPbI3 Perovskite Structure for Solar Cells with Efficiency beyond 20%. En: ACS ENERGY LETTERS. Mar 09,.p. 1-16

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar la influencia de la proporción de Cesio (Cs)/Formamidinio (FA) sobre las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales de películas delgadas del compuesto organometálico $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ con estructura perovskita.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer los parámetros de síntesis adecuados para el crecimiento de películas delgadas de $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ con estructura cristalina perovskita, usando la técnica de spin coating.
- Sintetizar películas delgadas del compuesto $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ variando la proporción Cesio/Formamidinio entre $x=0$ y $x=1$.
- Estudiar el efecto de la proporción de Cesio/Formamidinio sobre las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de películas de $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ a través de medidas de: reflectancia difusa, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).
- Determinar la proporción de Cesio (Cs)/Formamidinio (FA) que permita obtener el ajuste del band gap más conveniente para el uso de los componentes tipo perovskitas en aplicaciones fotocatalíticas.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 PEROVSKITAS

La perovskita es un mineral que tiene como fórmula química CaTiO_3 ¹². Fue descubierto en 1839 por el químico y mineralogista Gustav Rose a partir de muestras halladas en las montañas de Ural, y nombrado por el mineralogista ruso Count Lev Aleksevich von Perovsky^{13 14}.

Las perovskitas componen el grupo mineral más grande en el planeta¹⁵ y su estructura se caracteriza por tener la fórmula ABX_3 , en donde usualmente A hace referencia a un catión orgánico (metilamonio (MA^+) CH_3NH_3^+ , formamidinio (FA^+) $\text{CH}_3(\text{NH}_2)_2^+$) que se encuentra rodeado por 12 iones de X los cuales se encuentran equidistantes a A; B corresponde a un ión pequeño de metal divalente (Pb_2^+ ; Sn_2^+ , Ge_2^+) que está coordinado octaédricamente con X; y el factor X representa el anión (Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- o SCN^-)^{16 17 18 19 20 21 22 23}. La figura 1 muestra la estructura convencional de las perovskitas²⁴:

¹² PARK, Nam-Gyu; GRÄTZEL, Michael and MIYASAKA, Tsutomu. Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics : From Fundamentals to Device Architectures. Cham: Springer, 2016. ISBN 978-3-319-35114-8

¹³ NAVROTSKY, Alexandra and WEIDNER, Donald J. Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science. McGraw-Hill Education, 2014. ISBN 9780071422895

¹⁴ TILLEY, Richard J. D. Perovskites. Structure - Property Relationships. United Kingdom: Wiley, 2016. ISBN 9781118935668

¹⁵ MITRA, S. High Pressure Geochemistry & Mineral Physics. Volumen 9 ed. Elsevier Science, 2004. 1272 p. ISBN 9780444512666

¹⁶ TAILOR, Hamel. Synthesis and characterization of complex perovskite solid solutions. ProQuest Dissertations Publishing, 2010

¹⁷ KOH, Teck Ming, et al. Formamidinium-Containing Metal-Halide: An Alternative Material for Near-IR Absorption Perovskite Solar Cells. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. p. 16458–16462

¹⁸ SALIBA, Michael, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. En: ENERGY ENVIRON. SCI. vol. 9, no. 6, p. 1989-1997

¹⁹ HENDON, Christopher H., et al. Assessment of polyanion (BF_4^- and PF_6^-) substitutions in hybrid halide perovskites. En: J. MATER. CHEM. A. vol. 3, no. 17, p. 9067-9070

²⁰ ZHENG, Lingling, et al. Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells. En: DALTON TRANSACTIONS. vol. 44, p. 10582-10593

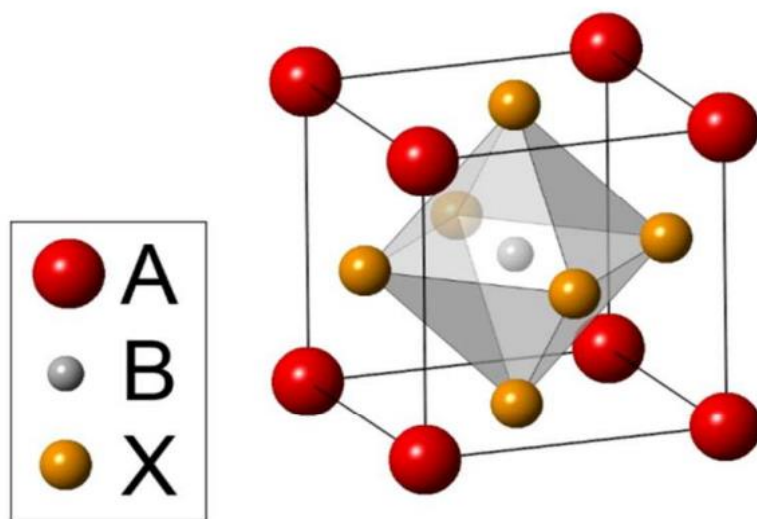
²¹ KIM, Hui-Seon, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. En: SCIENTIFIC REPORTS. vol. 2, no. 591, p. 1-7

²² LEE, Michael M., et al. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. En: SCIENCE. Nov 2, vol. 338, no. 6107, p. 643-647

²³ WOLFRAM, Thomas and ELLIALTIUGLU, Sinasi. Electronic and Optical Properties of d-Band Perovskites. Cambridge University Press, 2006. ISBN 9780521850537 9780511541292

²⁴ EPERON, Giles E., et al. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. En: ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE. vol. 7, p. 982-988

Figura 1. Prototipo de la celda cúbica de la unidad ABX_3 tipo perovskita.



Fuente: EPERON, Giles E., et al. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. En: ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE. vol. 7, p. 982-988

En los últimos años la fase de perovskita híbrida de metilamonio y yoduro de plomo ($MAPbI_3$) ha sido objeto de numerosos estudios, pues ha despertado un gran interés por la comunidad científica debido a sus propiedades para uso como capa activa en celdas solares altamente eficientes y a bajo costo^{25 26}.

El componente $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) fue utilizado por primera vez en el área de materiales fotovoltaicos en el 2009, en donde el dispositivo tuvo una eficiencia del 3.8%^{27 28}. Estudios posteriores a este dispositivo se concentraron en aumentar la eficiencia y estabilidad de las celdas solares a partir de compuestos de perovskitas como $CH_3(NH_2)_2PbI_3$ ($FAPbI_3$), $CH_3NH_3PbBr_3$ y $CH_3(NH_2)_2PbCl_3$; a partir de estos estudios se ha llegado a la mayor eficiencia hasta el momento, que corresponde al 22.1%²⁹.

²⁵ LEE, Op. cit, p. 643-647

²⁶ WEHRENFENNIG, Christian, et al. Charge carrier recombination channels in the low-temperature phase of organic-inorganic lead halide perovskite thin films. En: APL MATERIALS. Aug.vol. 2, no. 8, p. 10

²⁷ KOJIMA, Akihiro, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. En: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. vol. 131, no. 17, p. 6050-6051

²⁸ IM, Jeong-Hyeok, et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. En: NANOSCALE. Oct 5, vol. 3, no. 10, p. 4088

²⁹ YANG. Op. cit, p. 1234-1237

1.2 ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Las caracterizaciones de la estructura cristalina de las perovskitas a condiciones normales de presión han registrado las tres fases de MAPbI₃: ortorrómbica, tetragonal y cúbica, estas enlistadas en orden creciente con respecto a su dependencia a la temperatura^{30 31}.

1.2.1 Fase ortorrómbica. La estructura de perovskita en la fase ortorrómbica es el estado en el que se encuentra el componente cuando se tienen temperaturas menores a los 165K aproximadamente^{32 33 34}. En la fase ortorrómbica el catión CH₃NH₃⁺ se encuentra completamente ordenado debido que esta fase tiene un estado de baja entropía³⁵.

Se ha identificado que la transformación desde la fase ortorrómbica hasta la fase tetragonal indica una disminución en el gap de energía y un desplazamiento en el coeficiente de absorción³⁶.

1.2.2 Fase tetragonal. A la temperatura de 165K se observa una transición de la fase ortorrómbica a la fase tetragonal, y se tendrá esta fase hasta la temperatura máxima de 327K que es donde se evidencia la transición a la fase cúbica^{37 38}. En esta fase los cationes ya no se encuentran en una posición fija como ocurría en la fase ortorrómbica.

Las estructuras tetragonales se derivan básicamente de la estructura cúbica ideal por la distorsión del octaedro BX₆ y este grado de distorsión de las perovskitas se puede relacionar con la inclinación de octaedros BX₆, lo que evidencia un desorden en el catión CH₃NH₃⁺ y por ende un estado de mayor entropía comparado a la fase ortorrómbica³⁹.

³⁰ ONODA-YAMAMURO, Noriko, et al. p-T phase relations of CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) crystals. En: JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS. Feb.vol. 53, no. 2, p. 277-281

³¹ SEMENOVA, O. I., et al. Perovskite CH₃NH₃PbI₃ crystals and films. Synthesis and characterization. En: JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH. Mar.vol. 462, p. 45-49

³² WEHRENFENNIG, Op. cit, p. 10

³³ POGLITSCH, A. and WEBER, D. Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeterwave spectroscopy. [1]:

³⁴ WELLER, Mark T., et al. Complete structure and cation orientation in the perovskite photovoltaic methylammonium lead iodide between 100 and 352 K. En: CHEMICAL COMMUNICATIONS (CAMBRIDGE, ENGLAND). Mar 11., vol. 51, no. 20, p. 4180-4183

³⁵ PARK, Op. cit,

³⁶ GENG, Wei, et al. First-Principles Study of Lead Iodide Perovskite Tetragonal and Orthorhombic Phases for Photovoltaics. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C. Aug 28., vol. 118, no. 34, p. 19565-19571

³⁷ POGLITSCH, Op. cit,

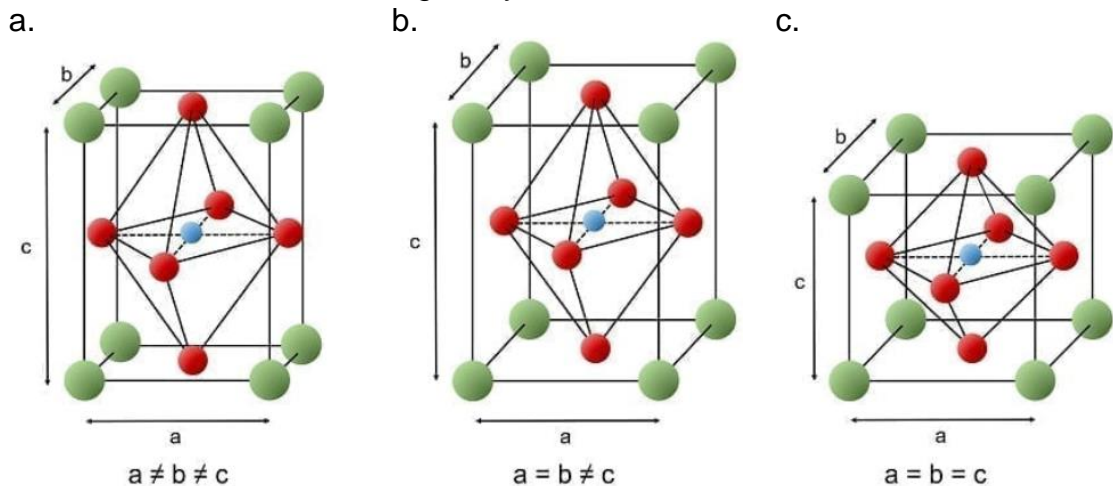
³⁸ WELLER, Op. cit, p. 4180-4183

³⁹ SAIDI, Wissam A. and CHOI, Joshua J. Nature of the cubic to tetragonal phase transition in methylammonium lead iodide perovskite. En: THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS. Oct 14., vol. 145, no. 14, p. 144702

1.2.3 Fase cúbica. Finalmente tenemos la fase cúbica; como se mencionó anteriormente, con el aumento de la temperatura se puede ver la transición desde la fase tetragonal hasta la fase cúbica en una temperatura cercana a los 327K⁴⁰. En esta fase el catión CH_3NH_3^+ se encuentra completamente desordenado, lo que indica un estado alto de entropía, es por eso que esta fase es muy inestable, incluso se asume que es un estado ideal por lo que no es posible llegar a esta fase, de tal manera que se adopta el término de pseudocúbica para aquellas fases que se acercan al estado ideal⁴¹.

En la figura 2 se muestra la representación de las estructuras cristalinas de perovskita para el compuesto MAPbI_3 .

Figura 2. Estructuras cristalinas de perovskitas del compuesto MAPbI_3 en donde a. Ortorrónica b. Tetragonal y c. Cúbica.



Fuente: THOMSON, Stuart. Observing Phase Transitions in a Halide Perovskite Using Temperature Dependent Photoluminescence Spectroscopy. En: EDINBURGH INSTRUMENTS. May 17, p. 3

1.3 PASO DE MAPbI_3 A FAPbI_3

Las celdas solares de perovskitas han acaparado un gran interés en el campo de la investigación en los últimos años a tal punto que este material ha surgido como una nueva generación de materiales activos de bajo costo para células solares con una eficiencia que pasó del 3,5% a más del 20% en menos de siete años⁴².

⁴⁰ PARK, Op. cit,

⁴¹ BYUN, Hye Ryung and JEONG, Mun Seok. Optical Characterization of Cubic and Pseudo-cubic Phase Perovskite Single Crystals Depending on Laser Irradiation Time. En: APPLIED SCIENCE AND CONVERGENCE TECHNOLOGY. Mar 31, vol. 27, no. 2, p. 42-45

⁴² XIAO, Zhengguo, et al. Thin-film semiconductor perspective of organometal trihalide perovskite materials for high-efficiency solar cells. En: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING R. p. 1-38

Los actuales estudios sugieren que el uso de perovskitas de haluro de plomo con catión formamidinio $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ (FAPbI₃) son un material potencial para reemplazar y dar solución a los inconvenientes que presentan las perovskitas de haluro de plomo con catión metilamonio $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI₃) debido a las ventajas que presenta como su reducida brecha de banda, mayor captación de luz, fotoestabilidad superior, impresionante eficiencia y absorción más amplia del espectro solar en comparación con el yoduro de plomo de metilamonio^{43 44 45 46}.

Pero aún con las ventajas que tiene FAPbI₃ sobre MAPbI₃, este material también posee inconvenientes, principalmente la baja estabilidad a factores ambientales por lo que se dificulta su aplicación práctica a largo plazo⁴⁷. Ante esta dificultad las investigaciones se han enfocado en mejorar la estabilidad del material sin afectar las propiedades que este posee.

1.4 PELÍCULAS DE PEROVSKITA BICATIÓN

Recientemente las investigaciones han sido direccionadas a la formación de dispositivos fotovoltaicos de perovskita con cationes mixtos como Cs^+/MA^+ , Cs^+/FA^+ , Rb^+/MA^+ , FA^+/MA^+ e incluso $\text{Cs}^+/\text{FA}^+/\text{MA}^+$, con el fin de dar solución a la inestabilidad de las perovskitas ante factores ambientales y de paso mejorar la eficiencia del material al permitir la formación estable de la fase α de perovskita⁴⁸. Los estudios han permitido demostrar que la incorporación del catión Cs^+ en las perovskitas permite solucionar dos inconvenientes principales de este tipo de material: por un lado mejora la estabilidad frente a la humedad y por el otro logra estabilizar la fase negra de perovskita (α) al retardar el proceso de transformación de esta fase a la fase amarilla (δ) la cual es una fase hexagonal conocida como no perovskita (no fotoactiva) por la degradación de la película⁴⁹.

⁴³ EPERON, Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells, Op. cit, p. 982-988

⁴⁴ KOH, Op cit,

⁴⁵ LEE, Jin-Wook, et al. High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$. En: ADVANCED MATERIALS (DEERFIELD BEACH, FLA.). Aug 06, vol. 26, no. 29, p. 4991-4998

⁴⁶ YANG, Op. cit, p. 1234-1237

⁴⁷ MISRA, Ravi K., et al. Temperature- and Component-Dependent Degradation of Perovskite Photovoltaic Materials under Concentrated Sunlight. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS. February 5, vol. 6, no. 3, p. 326-330

⁴⁸ PELLET, Norman, et al. Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting. En: ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION. Mar 17, vol. 53, no. 12, p. 3151-3157

⁴⁹ LUO, Paifeng, et al. Fabrication of $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ Mixed-Cation Perovskites via Gas-Phase-Assisted Compositional Modulation for Efficient and Stable Photovoltaic Devices. En: ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES. Dec 13, vol. 9, no. 49, p. 42708-42716

1.5 FACTOR DE TOLERANCIA

Entre los factores que afectan la estructura cristalina de las perovskitas se encuentra como uno de los más relevantes la transición a las diferentes estructuras cristalinas del material, en este caso ocurre de la fase perovskita (negra) a la fase no perovskita (amarilla).

El factor de tolerancia para las perovskitas (ecuación 1) es un índice empírico que fue definido en 1926 por Goldschmidt⁵⁰ para predecir la estructura más estable de los materiales perovskitas y de este modo poder ajustar los tamaños de los radios en relación con la simetría cúbica^{51 52}.

Ecuación 1. Factor de tolerancia.

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$$

Fuente: Li,Zhen, et al. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. En: CHEMISTRY OF MATERIALS. Jan 12,.vol. 28, p. 284-292

En donde t corresponde al factor de tolerancia, R_A y R_B hacen referencia a los radios de los cationes A y B respectivamente y R_X equivale al radio del componente X. Los valores para cada uno de los radios del compuesto $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ corresponden a: para el formamidinio $R_A = 2.79$, para el cesio $R_A = 1.69$, para el plomo $R_B = 1.20$ y para el yodo $R_X = 2.16$.

Tomando en cuenta los valores de los radios iónicos para los componentes se realizaron los cálculos para las películas de perovskita $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con concentraciones $x=0$, $x=0.05$, $x=0.10$, $x=0.15$, $x=0.20$ y $x=0.30$.

Ecuación 2. Factor de tolerancia para $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con $x=0$.

$$t_{x=0} = \frac{(2.79 \times 1 + 1.69 \times 0) + 2.16}{\sqrt{2} \times (1.2 + 2.16)} = 1.0417$$

Fuente: elaboración propia

Realizando el mismo cálculo para cada una de las concentraciones se tienen los valores:

⁵⁰ GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. En: DIE NATURWISSENSCHAFTEN. May.vol. 14, no. 21, p. 477-485

⁵¹ KARLIN, Kenneth D. Progress in Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., 2007. 605 p. ISBN 9780471326236

⁵² CHEN, Chun-Chao, et al. Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. En: NANO TODAY. Jun.vol. 10, no. 3, p. 355-396

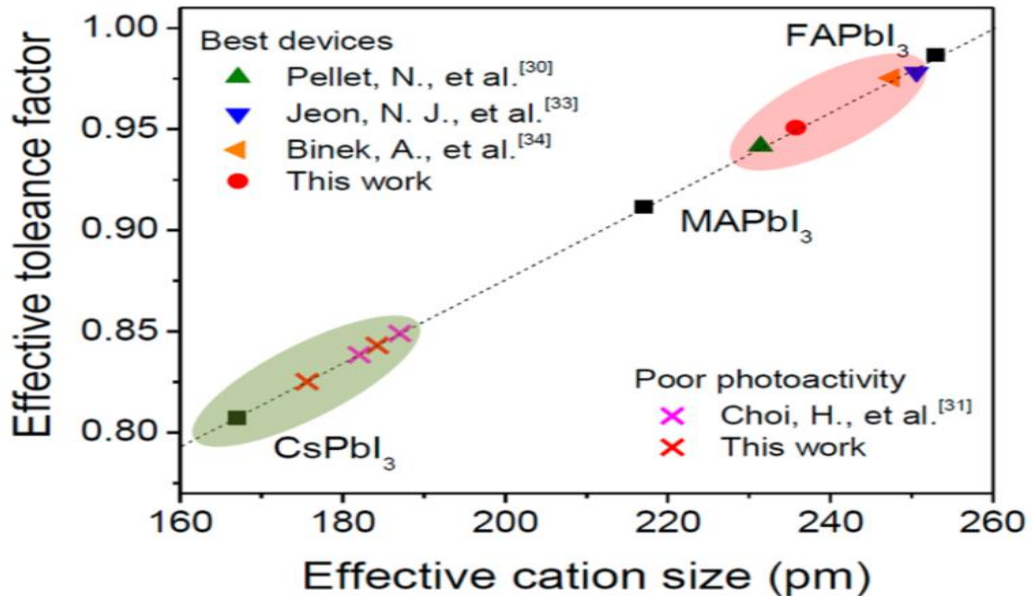
Ecuación 3. Factor de tolerancia a diferentes concentraciones de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$.

$$\begin{aligned}t_{x=0.05} &= 1.0301 \\t_{x=0.10} &= 1.0186 \\t_{x=0.15} &= 1.0070 \\t_{x=0.20} &= 0.9954 \\t_{x=0.30} &= 0.9723\end{aligned}$$

Fuente: elaboración propia

La figura 3 muestra la correlación existente entre el factor de tolerancia y la estructura cristalina de la perovskita para el compuesto $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$.

Figura 3. Correlaciones entre el factor de tolerancia y la estructura cristalina de los materiales de perovskita.



Fuente: Li, Zhen, et al. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. En: CHEMISTRY OF MATERIALS. Jan 12, vol. 28, p. 284-292

1.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

La caracterización consiste en establecer cualitativamente y cuantitativamente las características de un material a partir sus propiedades⁵³; en este caso se tiene como objetivo determinar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas

⁵³ SEDICI. Repositorio Institucional de la, UNPL. CAPITULO IV. Técnicas de Caracterización. Conceptos Generales. [0]. [Consultado el Jan 8, 2019]. Disponible en: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-_T%C3%A9cnicas_de_caracterizaci%C3%B3n._Conceptos_generales.pdf?sequence=8

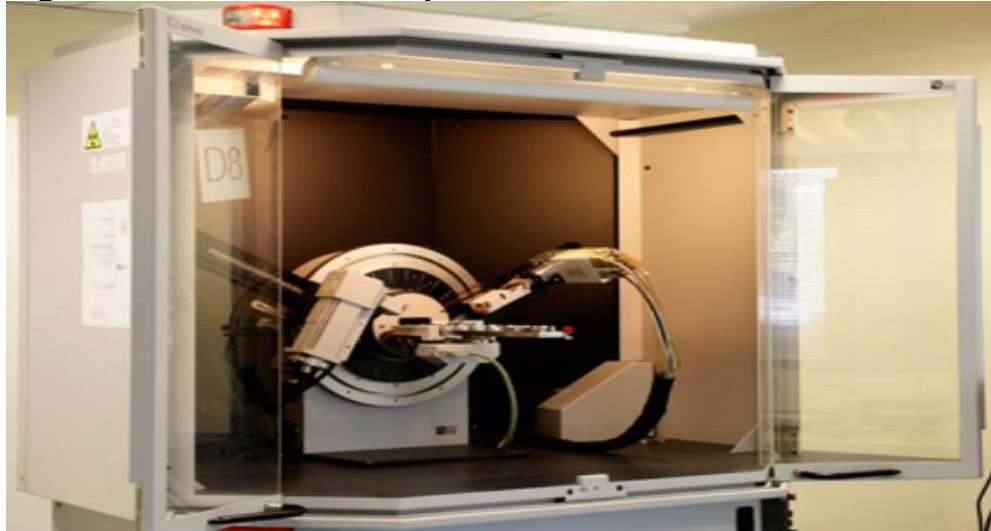
que poseen las películas de perovskita, para ellos se utilizaron medidas de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y medidas de reflectancia y transmitancia.

1.6.1 Difracción de rayos X. La técnica de difracción de rayos X es un método utilizado para identificar los componentes y las estructuras cristalinas de cualquier material a nivel cualitativo⁵⁴, esta técnica consiste en la interacción de los rayos X y el material mediante dos procesos: en el primero algunos fotones de haz que han incidido en la muestra son desviados sin perder energía por lo que constituyen la radiación dispersada con la misma longitud de onda de la radiación incidente, el segundo proceso consiste en que los fotones puede sufrir choques cuando incide en la muestra por lo que su temperatura aumenta ocasionando fluorescencia.

Lo que ocurre en este método es que los átomos de la muestra dispersan la luz hacia todas las direcciones, y para ciertas direcciones los rayos son dispersados en fases formando los rayos difractados que se observan como picos en el difractograma.

La figura 4 presenta un difractómetro de rayos X convencional.

Figura 4. Difractómetro de rayos X.



Fuente: Universidad Complutense Madrid. Difracción de Rayos X (DRX). [0]. [Consultado el Jan 8,2018]. Disponible en: <https://www.ucm.es/tecnicasgeologicas/difraccion-de-rayos-x-drx>

1.6.2 Microscopía electrónica de barrido. Esta es una técnica enfocada en el análisis superficial de las muestras que consiste en hacer incidir un haz de

⁵⁴ UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA. Difracción de rayos X. Introducción. [0]. [Consultado el Jan 8,2019]. Disponible en: https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf

electrones en la muestra conductora⁵⁵, este haz se enfoca hacia la muestra de tal manera que choque con la película y se puedan enviar señales que serán recolectadas de acuerdo a la señal y los detectores presentes⁵⁶.

A partir de esta técnica es posible obtener información topográfica, morfológica e incluso composicional de la muestra creando imágenes con alta resolución. La figura 5 muestra un microscopio de barrido de electrones.

Figura 5. Microscopio electrónico de barrido.



Fuente: PÉREZ, Maria. El Microscopio: Equipo fundamental en el Laboratorio de Biología. [0]. [Consultado el Jan 28,2019]. Disponible en: <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa3/n1/m9.html>

1.6.3 Software WxSM. Es un software utilizado como escaneo de microscopía que por medio de algoritmos logra mayor calidad y resolución de las imágenes obtenidas por microscopía. Este software que ya ha sido citado en más de 4000 artículos científicos tales como los de Xing *et al.*⁵⁷, Lu *e. al.*⁵⁸, Pascual *et al.*⁵⁹ entre muchos otros, permite diferencias significativas con las microscopías convencionales debido a sus funciones como asignación de colores según la

⁵⁵ SANJUAN, Carlos. La microscopía electrónica de barrido SEM (I). Concepto y usos. [0]. [Consultado el Jan 15,2019]. Disponible en: <https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>

⁵⁶ UNIVERSIDAD DE LOS ANDES. Microscopía de Barrido de Electrones (MEB). [0]. [Consultado el Jan 8,2019]. Disponible en: <https://investigaciones.uniandes.edu.co/microscopio-electronico-de-barrido-meb/>

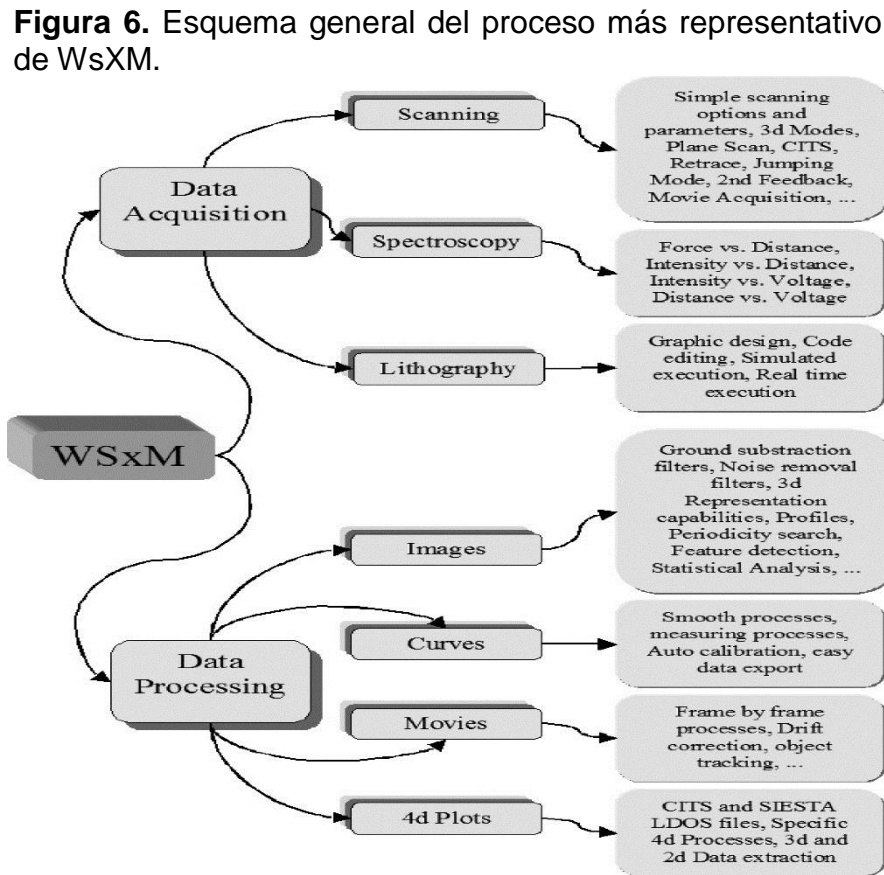
⁵⁷ XING, Shuaipeng, et al. Selective on-surface covalent coupling based on metal-organic coordination template. En: NATURE COMMUNICATIONS. -01-08.vol. 10, no. 1, p. 70

⁵⁸ LU, Jiong, et al. Frustrated supercritical collapse in tunable charge arrays on graphene. En: NATURE COMMUNICATIONS. -01-29.vol. 10, no. 1, p. 477

⁵⁹ PASCUAL, Jorge, et al. Co-Solvent Effect in the Processing of the Perovskite: Fullerene Blend Films for Electron Transport Layer-Free Solar Cells. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C. February 8,.vol. 122, no. 5, p. 2512-2520

altura, aceleración constante de escaneo, e incluso imágenes tridimensionales, aunque son más comunes las imágenes de vista superior⁶⁰.

Este software tiene un amplio rango de aplicaciones debido a sus características, la figura 6 presenta un esquema general de cómo funciona WxSM.



Fuente: HORCAS,I., et al. WSXM: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology. [1]:United States: 2007. 013705

1.6.4 Reflectancia y transmitancia. Las propiedades ópticas analizadas para el desarrollo del proyecto corresponden a las medidas de reflectancia y transmitancia. Estas propiedades son medidas por medio de radiación, con la cual a la superficie de la muestra en cuestión se le incide esta radiación bajo una constante longitud de onda obteniendo que parte de esta radiación será transmitida, otra parte será reflejada y una tercera fracción será absorbida por la

⁶⁰ HORCAS,I., et al. WSXM: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology. [1]:United States: 2007. 013705

muestra; se le denomina transmitancia a la fracción transmitida, reflectancia a la fracción que ha sido reflejada y absorbancia a la parte de radiación absorbida⁶¹.

La figura 7 representa un espectrofotómetro UV – VIS convencional.

Figura 7. Espectrofotómetro UV-VIS.



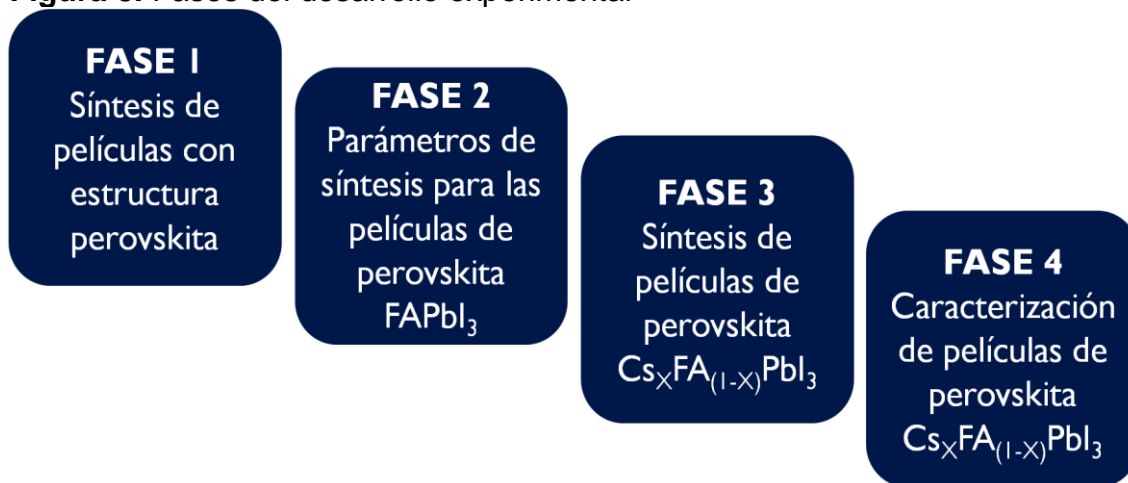
Fuente: Medical Expo. Espectrofotómetro Vis-Nir / Uv-Visible / para la investigación científica. [0]. [Consultado el Jan 28,2019]. Disponible en: <http://www.medicalexpo.es/prod/agilent-technologies/product-80230-540501.html>

⁶¹ LLEÓ,Atanasio and LLEÓ,Lourdes. Gran manual de magnitudes físicas y sus unidades. Madrid: Diaz de Santos, 2008. 705 p.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de este proyecto se puede explicar globalmente a partir de cuatro fases sucesivas tal como se presenta en la figura 8.

Figura 8. Fases del desarrollo experimental



Fuente: elaboración propia

2.1 FASE 1: SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE COMPUESTOS CON ESTRUCTURA PEROVSKITAS

Las películas delgadas de los compuestos $FAPb_3$ y $Cs_xFA_{(1-x)}Pb_3$ con estructura perovskita fueron sintetizadas por la técnica de spin coating de un paso, usando un equipo Laurell Model WS-400-6NPP-LITE, esta técnica se describe en la figura 9 a partir de cuatro etapas: (a) deposición, (b) spin-up y spin-off, y (c) evaporación⁶².

Para la primera etapa se agrega una cantidad en exceso de la solución al sustrato, en la segunda el líquido fluye sobre el sustrato siendo impulsado por la fuerza centrífuga generada por la rotación a alta velocidad del sustrato, en la tercera etapa el sustrato es cubierto por la solución y el exceso se acumula en el perímetro del sustrato hasta que se desprende en forma de gotas para finalmente realizar el adelgazamiento de la película por medio de la evaporación^{63 64}.

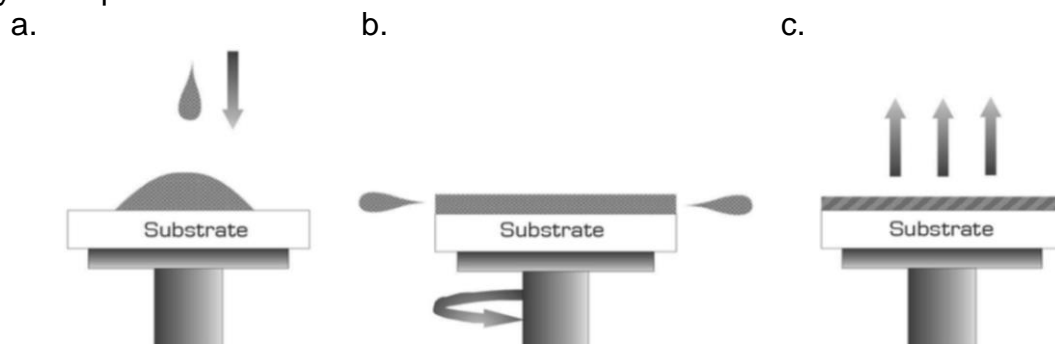
Los detalles del procedimiento y parámetros utilizados para la síntesis de las películas de perovskita se encuentran descritos en el anexo A.

⁶² CHEN, Dinguo. Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review. En: SOLAR ENERGY MATERIALS & SOLAR CELLS. vol. 68, p. 313-336

⁶³ SCRIVEN, L. E. Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. En: MRS ONLINE PROCEEDINGS LIBRARY. Jan 1, vol. 121, p. 717-729

⁶⁴ BRINKER, C. Jeffrey and SCHERER, George W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing; Gulf Professional Publishing, 1990. 908 p.

Figura 9. Procedimiento para la elaboración de películas de perovskitas por el método de spin coating de un paso en donde a. Deposición b. Spin-up - Spin-off y c. Evaporación.



Fuente: DOBRZAŃSK, L. A. and SZINDLER, M. Sol gel TiO₂ antireflection coatings for silicon solar cells. vol. 52, no. 1, p. 7-14

Las películas delgadas de CH(NH₂)₂PbI₃ (FAPbI₃) fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio soda lime limpiado previamente siguiendo el procedimiento que se describe en el anexo B. De otro lado, las películas de Cs_xFA_(1-x)PbI₃ fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio recubierto con una capa delgada de Fluorine-doped tin oxide - SnO₂:F (FTO), el cual fue lavado previamente siguiendo el procedimiento descrito en el anexo C.

Las soluciones precursoras de los compuestos de perovskita estudiados se prepararon utilizando como precursores yoduro de formamidinio CH(NH₂)₂I (FAI), yoduro de cesio (CsI) y yoduro de plomo (PbI₂). Se utilizó yoduro de cesio y yoduro de plomo comerciales de la marca Sigma Aldrich con una pureza de 99.9% y 99% respectivamente; el compuesto CH(NH₂)₂I (FAI) se sintetizó en el laboratorio de celdas solares de la universidad Nacional a partir del procedimiento realizado por Eperon G *et. al.*⁶⁵ y adicionalmente, a este se le realizó un lavado para garantizar su pureza; el procedimiento se encuentra descrito en el anexo D.

Cabe mencionar que los experimentos que componen el desarrollo experimental no constituyen un diseño de experimentos puesto que este último se fundamenta de tres pilares fundamentales: aleatoriedad de los datos y las variables, repeticiones para los experimentos y la técnica estadística de formación de bloques para los valores obtenidos⁶⁶. Los factores y valores a estudiar fueron tomados de literatura y referencias bibliográficas que permitieron abordar la

⁶⁵ EPERON, Giles E., et al. Supplementary information Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. En: ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE. vol. 7, p. 982-988

⁶⁶ KUELH, Robert. Principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones. 2nd ed. México D.C.: THOMSON LEARNING, 2001. 1-2 p.

investigación hacia el objetivo principal por lo que no se emplearon los modelos estadísticos de un diseño experimental.

2.2 FASE 2: ESTUDIO DE PARÁMETROS DE ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE PEROVSKITA

Con el fin de establecer las condiciones apropiadas para la fabricación de las películas de perovskita en la fase deseada ($\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$) se realizó un estudio preliminar a partir de una solución 1M de FAPbI_3 en los que se examinaron cuatro parámetros consecutivos: tipo de solvente, temperatura de recocido, tiempo de recocido y concentración del precursor yoduro de plomo (PbI_2).

Primero se estudió el efecto del solvente en el que se empleó Gamma Butirolactona (GBL) y Dimetilsulfóxido (DMSO) en proporciones volumétricas 1:0, 4:1, 3:1, 7:3, 1:1, 1:3 y 0:1; una vez fijada la mejor relación entre los solventes, se procedió al estudio de la temperatura y el tiempo de recocido por medio de un experimento en conjunto en donde las temperaturas de recocido analizadas fueron 170, 180, 190 y 200°C con un tiempo de recocido de 10, 20 y 30min; ya especificados los parámetros mencionados anteriormente se dio paso al estudio de la concentración de yoduro de plomo para las concentraciones 0.7M, 0.8M, 0.9M, 1.0M, 1.1M y 1.2M.

2.3 FASE 3: SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE PEROVSKITAS $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$

Una vez establecidos los parámetros de síntesis para las películas de FAPbI_3 se estudió el efecto que tiene la incorporación de cesio en la estructura de las películas para lo cual por medio del procedimiento descrito en el anexo E se sintetizaron seis muestras del compuesto $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$, en donde la composición x se varió estequiométricamente como se muestra en el anexo F para los valores de $x=0$, $x=0.05$, $x=0.10$, $x=0.15$, $x=0.20$ y $x=0.30$ teniendo en cuenta que la adición de cesio en la estructura debe ser a bajas concentraciones tal como lo sugiere Buitrago⁶⁷. Las películas delgadas de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ fueron sintetizadas depositando 100 μL de la solución sobre el sustrato calentado previamente a 190°C y realizando posteriormente el protocolo descrito en el anexo A.

2.4 FASE 4: CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE PEROVSKITAS

Las películas delgadas de perovskita fueron caracterizadas con el propósito de evaluar el efecto que tienen los parámetros de síntesis y la proporción de Cs/FA

⁶⁷ BUITRAGO, Jenny. Evaluación del efecto de la concentración de CsI sobre la morfología de Perovskitas bicación $\text{CsX}(\text{MA}_{1-X})\text{Pb}(\text{I})_3$ sintetizadas para el uso como capa activa en celdas solares fotovoltaicas. Fundación Universidad de América, 2017

sobre las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de las películas de perovskita, este estudio se realizó por medio de las siguientes técnicas de caracterización:

2.4.1 Propiedades estructurales. Las propiedades estructurales de las películas de perovskita fueron estudiadas por medio del método de difracción de rayos X en el rango 2θ de 10 a 45° ⁶⁸ con el cual fue posible determinar la composición y las fases presentes en las películas; para ello se utilizó un difractómetro Philips X'Pert ProPANalytical con una corriente de 40mA, una radiación Cu-K α (1.540598 Å) y un voltaje de aceleración de 40kV.

2.4.2 Propiedades morfológicas. Las propiedades morfológicas de las películas sintetizadas se estudiaron usando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de determinar cuáles son las configuraciones y formas que presentan los granos, para lo cual se utilizó el equipo FEI Nova NanoSEM230, con un voltaje de 20.0kV y el método de detección de electrones secundarios (SE). Adicionalmente se hizo estudio morfológico de algunas muestras representativas usando la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) para lo cual se utilizó un equipo Autoprobe CP-AP0100 Park Scientific Instruments en modo de no contacto, con el que se obtuvieron imágenes que permitieron determinar el tamaño de grano de las películas a partir del software WSxM v5.0 Develop 9.1⁶⁹.

2.4.3 Propiedades ópticas. Finalmente las propiedades ópticas estudiadas fueron las medidas de transmitancia y reflectancia difusa realizadas en un espectrofotómetro UV/Vis/NIR Cary Serie 5000; después se efectuaron medidas para conocer el espesor de las películas en un perfilómetro Veeco Dektak 150, esta información se usó posteriormente para calcular los valores del gap de energía (E_g) de las películas de $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$.

⁶⁸ LEE, Jin-Wook, et al. 2D perovskite stabilized phase-pure formamidinium perovskite solar cells. En: NATURE COMMUNICATIONS. -08-01.vol. 9, no. 1, p. 3021

⁶⁹ HORCAS, I., Op. cit, p. 013705

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE PEROVSKITA

3.1.1 Variación del solvente para la síntesis de películas delgadas de perovskita FAPbI₃. Inicialmente se tuvo la propuesta de trabajar en el solvente gamma butirrolactona (GBL) debido a que en experimentos preliminares y en literatura se determinó que el uso de este solvente proporciona mejores propiedades en cuanto a cristalinidad y morfología para la fabricación de películas de perovskitas⁷⁰, sin embargo durante experimentaciones preliminares se encontró dificultad al trabajar con este solvente cuando se añade el compuesto CsI, es por esto que fue necesario realizar una mezcla de GBL con un solvente que facilite la disolución del CsI, encontrando que el dimetilsulfóxido (DMSO) presenta las características que se buscan^{71 72}.

Lo que ocurre en este caso es debido al número de donante, método desarrollado en 1976 por Viktor Gutmann el cuál dice que el número de donante mide la capacidad que tiene un solvente para poder disolver un catión⁷³. La fuerza del donante determina la afinidad con el compuesto, es decir que un número de donante bajo no disolverá los compuestos con la facilidad que lo hará aquel solvente que tenga un alto número de donante.

Los valores del número de donante de GBL y DMSO son 17 y 29.8 respectivamente⁷⁴, es por eso que DMSO tendrá la capacidad de disolver los componentes que en GBL puro no se disolvían.

Como lo que se quiere es obtener una buena disolución de los precursores y que dé lugar al crecimiento del FAPbI₃ con buenas propiedades, se buscaron condiciones de síntesis en donde el solvente GBL esté en la más alta proporción posible. Por consiguiente, se usó una solución donde el DMSO estaba en una proporción (respecto de la GBL) mínima para poder disolver el CsI. Para tal efecto se estudiaron las relaciones de GBL:DMSO a 1:0, 4:1, 3:1, 7:3, 1:3, 1:1, y 0:1 encontrando que la mínima cantidad de DMSO requerida para poder disolver el

⁷⁰ OTALORA, Camilo. Estudio de películas delgadas de compuestos híbridos con estructura perovskita empleadas como capa activa en la fabricación de celdas solares. Bogotá, Colombia.: Universidad Nacional de Colombia, 2018.

⁷¹ YANG, Woon Seok, et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. En: SOLAR CELLS. Jun 30., vol. 356, no. 6345, p. 1376-1379

⁷² KUMARI, Nitu; PATEL, Sanjaykumar R. and GOHEL, Jignasa V. Superior efficiency achievement for FAPbI₃-perovskite thin film solar cell by optimization with response surface methodology technique and partial replacement of Pb by Sn. En: OPTIK. Jan. vol. 176, p. 262-277

⁷³ GUTMANN, Viktor. Solvent effects on the reactivities of organometallic compounds. En: COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS. February 1., vol. 18, no. 2, p. 225-255

⁷⁴ CATALDO, Franco. A revision of the gutmann donor numbers of a series of phosphoramides including tepa. En: EUROPEAN CHEMICAL BULLETIN. /03/02. vol. 4, no. 1-3, p. 92-97

compuesto CsI es la proporción 7:3, resultados similares a los reportados por Nam Joong Jeon, *et al*⁷⁵.

3.1.2 Influencia de la temperatura y el tiempo de recocido sobre las películas delgadas de FAPbI₃. Una vez definido el solvente se realizaron experimentos para determinar a qué temperatura y cuál es el tiempo de recocido que permite la formación estable de la fase negra de perovskita (α -FAPbI₃) puesto que en la literatura se ha reportado que esta fase da lugar a la fabricación de dispositivos de alta eficiencia al permitir una mejor calidad de los cristales de perovskita^{76 77}.

Es importante evitar la presencia de la fase de δ -FAPbI₃ (fase amarilla de perovskita) la cual se obtiene a bajas temperaturas, sin embargo es posible inducir la formación de la fase α -FAPbI₃ a partir de la fase δ -FAPbI₃⁷⁸ cuando se recuece a temperaturas mayores de 150°C^{79 80}. En este trabajo se estudiaron muestras recocidas a temperaturas entre 170 a 200°C, con tiempos de recocido entre 10 a 30 min⁸¹. En la tabla 1 se presenta una nomenclatura que en adelante se usará para identificar los resultados relacionados con las muestra sometidas a diferentes temperaturas y tiempos de recocido.

Tabla 1. Matriz para la variación de la temperatura y el tiempo de recocido de las películas de perovskita FAPbI₃.

Tiempo de recocido (min)	Temperatura (°C)			
	170	180	190	200
10	Exp1	Exp4	Exp7	Exp10
20	Exp2	Exp5	Exp8	Exp11
30	Exp3	Exp6	Exp9	Exp12

Fuente: elaboración propia

⁷⁵ NAM, Op. cit, p. 897-903

⁷⁶ MOZAFFARI; BEHJAT and MIRJALILI. The effect of solution process control on the formation of the α -FAPbI₃ perovskite:FAPbI₃ versus MAPbI₃ solar cells. En: SOLAR ENERGY. vol. 174, no. 1, p. 780-785

⁷⁷ STOUMPOS,Constantinos C.; MALLIAKAS,Christos D. and KANATZIDIS,Mercouri G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. En: INORGANIC CHEMISTRY. Aug 5,.vol. 52, no. 15, p. 9019-9038

⁷⁸ HE,Xin, Op. cit, p. 853-859

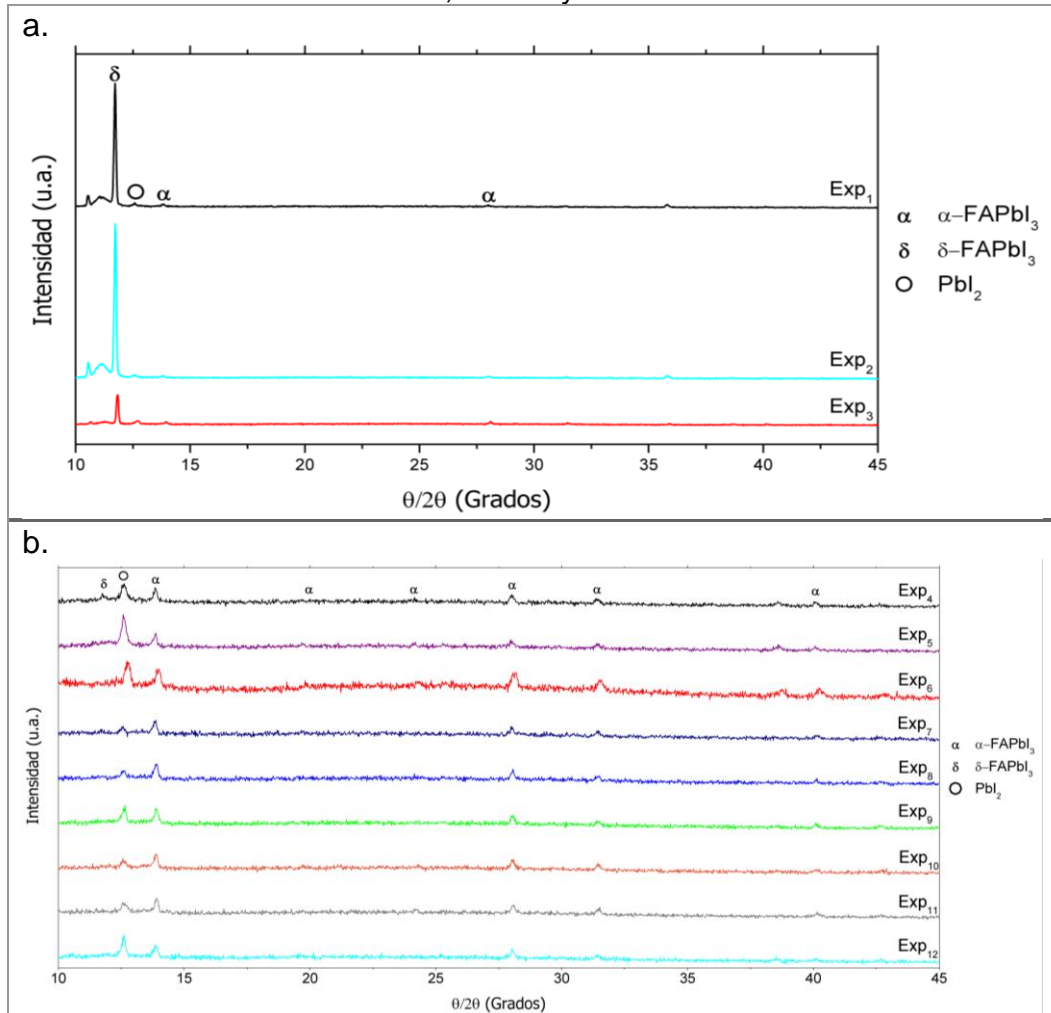
⁷⁹ BINEK,Andreas, et al. Stabilization of the Trigonal High-Temperature Phase of Formamidinium Lead Iodide. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS. Apr 2,.vol. 6, no. 7, p. 1249-1253

⁸⁰ WELLER,Mark T., et al. Cubic Perovskite Structure of Black Formamidinium Lead Iodide, α -[HC(NH₂)₂]PbI₃, at 298 K. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS. Aug 20,.vol. 6, no. 16, p. 3209-3212

⁸¹ EPERON,Giles E., et al. Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. En: ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS. Jan 8,.vol. 24, no. 1, p. 151-157

Una vez sintetizadas las películas listadas en la tabla 1, estas se evaluaron mediante medidas de difracción de rayos X para ver el efecto de la temperatura y el tiempo de recocido sobre la fase y estructura cristalina.

Figura 10. Difractogramas de películas FAPbI₃ para el efecto de la temperatura y el tiempo de recocido. a. Muestras recocidas a 170°C y b. Muestras recocidas a 180°C, 190°C y 200°C.



Fuente: elaboración propia

Los resultados de la figura 10a revelan que las muestras recocidas a 170°C presentan mayormente la fase δ -FAPbI₃ hexagonal de perovskita (fase amarilla) asociada a la reflexión en $2\theta \sim 11.8^\circ$, indicando que a esta temperatura de recocido no se favorece la transformación de la fase perovskita inducida por temperatura hacia la fase negra de perovskita (α -FAPbI₃) que es la usada en la fabricación de celdas de alta eficiencia.

Los resultados de la figura b muestran que a temperaturas de recocido mayores que 170°C se produce una disminución significativa de la fase hexagonal y aparecen reflexiones en $\theta/2\theta \sim 13.98^\circ$ correspondiente a la fase tetragonal de perovskita; sin embargo para recocidos a 180°C se tiene una gran intensidad para reflexiones en $\theta/2\theta \sim 12.7^\circ$ correspondiente al yoduro de plomo, lo que indica que bajo estas condiciones de recocido no se presenta una completa reacción de los precursores.

Para las películas Exp₇, Exp₈ y Exp₉ se obtienen los menores picos de Pbl₂ y los mayores picos de α -FAPbl₃ de las películas estudiadas, indicando que para las condiciones establecidas la temperatura de 190°C permite la transformación de la fase amarilla (δ -FAPbl₃) a la fase negra de perovskita (α -FAPbl₃).

En cuanto a las películas Exp₁₀, Exp₁₁ y Exp₁₂ se contempla que la intensidad de la fase negra de perovskita (α -FAPbl₃) disminuye con respecto a las obtenidas para las películas a 190°C, esto puede ser explicado porque la temperatura de 200°C es cercana al punto de ebullición de los solventes (GBL=204°C⁸² y DMSO=189°C⁸³) por lo que estos pueden estarse evaporando antes de que la reacción entre los reactivos se complete. De otro lado se encontró que exponer la película a recocido durante largos períodos de tiempo aumenta la intensidad del pico de yoduro de plomo debido a la lenta descomposición de la película⁸⁴; esto es explicado porque el tiempo de recocido es un factor que ayuda a finalizar la reacción para la formación de perovskita, pero una vez concluye la reacción la exposición a altas temperaturas o a tiempos prolongados da lugar a excesiva reevaporación del FAI induciendo la formación de Pbl₂ y de fase amarilla en las muestras de FAPbl₃^{85 86}.

A partir de lo expuesto con anterioridad se puede concluir que la muestra Exp₇ la cual corresponde a las condiciones de temperatura y tiempo de recocido de 190°C y 10 minutos respectivamente, presenta las menores intensidades de los picos Pbl₂ y δ -FAPbl₃ y análogamente un aumento en el pico correspondiente a la fase negra α -FAPbl₃ por lo que a los parámetros establecidos y variables estudiadas estas condiciones son las más favorables para la formación de la fase de interés del material.

⁸² ALDRICH, Sigma. γ -Butyrolactone. [0]. [Consultado el 09 de noviembre de 2018]. Disponible en: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/b103608?lang=en®ion=CO>

⁸³ ALDRICH, Sigma. Dimethyl sulfoxide. [0]. [Consultado el 09 de noviembre 2018]. Disponible en: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/472301?lang=en®ion=CO>

⁸⁴ KIM, Minjin, et al. High-Temperature-Short-Time Annealing Process for High-Performance Large-Area Perovskite Solar Cells. En: ACS NANO. Jun 27, .vol. 11, no. 6, p. 6057-6064

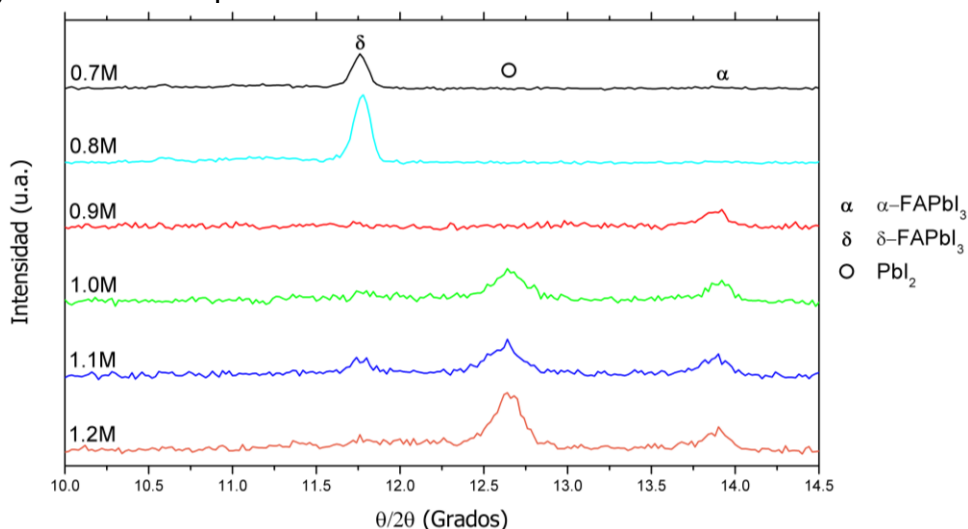
⁸⁵ HABISREUTINGER, Severin N., et al. Carbon nanotube/polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells. En: NANO LETTERS. Oct 08, .vol. 14, no. 10, p. 5561-5568

⁸⁶ NENON, David P., et al. Structural and chemical evolution of methylammonium lead halide perovskites during thermal processing from solution. Jun 8, .vol. 9, no. 6, p. 272-282

3.1.3 Influencia de la concentración del precursor PbI_2 sobre las películas delgadas de FAPbI_3 . Aunque la película Exp_7 muestra la mayor intensidad de la fase negra de perovskita $\alpha\text{-FAPbI}_3$ y tomando en cuenta la reacción para la formación de la perovskita, se esperaba que la proporción 1M:1M de los reactivos FAI-PbI_2 presentara los mejores resultados, sin embargo se presenta gran magnitud del pico de yoduro de plomo ($\theta/2\theta \sim 12.7^\circ$), por consiguiente, para lograr la disminución del mismo se realizó un experimento complementario tomando como referencia la concentración 1M, en el que se aumentó y disminuyó la concentración de PbI_2 en la solución precursora y de este modo determinar si es posible disminuir la presencia del reactivo en la película con lo cual se favorece aún más la formación de la fase negra $\alpha\text{-FAPbI}_3$ ⁸⁷.

Para las condiciones del exp_7 correspondientes a una temperatura de recocido de 190°C y un tiempo de recocido de 10 minutos se estudiaron las concentraciones de yoduro de plomo 0.7M, 0.8M, 0.9M, 1.0M, 1.1M y 1.2M para la solución precursora. La figura 11 muestra difractogramas de películas delgadas de muestras preparadas variando la concentración molar del PbI_2 .

Figura 11. Efecto de la concentración de yoduro de plomo en la fase y estructura de películas de FAPbI_3 .



Fuente: elaboración propia

Tal como se esperaba tomando como referencia el difractograma 1M para el pico $\theta/2\theta \sim 12.7^\circ$, disminuir la concentración de yoduro de plomo en la mezcla permite reducir el pico de PbI_2 en las películas, sin embargo se evidencia que disminuir la concentración del precursor en las muestras por debajo de 0.9M también disminuye notablemente la fase negra generando un aumento de la fase amarilla

⁸⁷ MA, Fusheng, et al. Stable α/δ phase junction of formamidinium lead iodide perovskites for enhanced near-infrared emission. En: CHEMICAL SCIENCE. Jan 1, vol. 8, no. 1, p. 800-805

de perovskita, lo que indica que no existe suficiente PbI_2 en la mezcla para poder reaccionar por lo que no se formará la fase α -FAPbI₃ de perovskita y en su lugar el compuesto FAPbI₃ se formará en la fase más estable correspondiente a la fase δ -FAPbI₃.

Igualmente se demuestra que al aumentar la concentración de yoduro de plomo existe proporcionalmente un aumento en el pico correspondiente a este compuesto debido a un exceso del precursor en la muestra, por lo que la parte del precursor que queda sin reaccionar se refleja en el difractograma de las películas, por consiguiente, un aumento de la concentración de PbI_2 no favorece la formación de la fase única de la perovskita deseada.

Con base a lo expuesto anteriormente para poder reducir el pico de PbI_2 es necesario disminuir la concentración del precursor de tal manera que exista el suficiente en la mezcla para que pueda reaccionar al mismo tiempo que no exista un exceso de este; teniendo en cuenta lo expuesto se evidencia que para los parámetros establecidos la concentración de 0.9M de PbI_2 permite la formación de la fase negra de perovskita y disminuye la intensidad del pico en cuestión por lo que es la concentración más adecuada para la síntesis de las películas de FAPbI₃.

3.1.4 Condiciones de síntesis para las películas delgadas de perovskitas FAPbI₃. Tomando en cuenta los resultados obtenidos previamente bajo las condiciones descritas en el anexo A, se encontró que los parámetros adecuados para la síntesis de películas delgadas de FAPbI₃ con estructura tetragonal, crecidas en la fase α (fase negra) son las presentadas en la tabla 2:

Tabla 2. Parámetros de síntesis para la formación de películas de FAPbI₃ con estructura tetragonal, crecidas en la fase α .

Parámetro	Valor
Solvente (GBL:DMSO)	7:3
Temperatura de recocido (°C)	190
Tiempo de recocido (min)	10
Concentración FA:PbI ₂ [M]	1:0.9

Fuente: elaboración propia

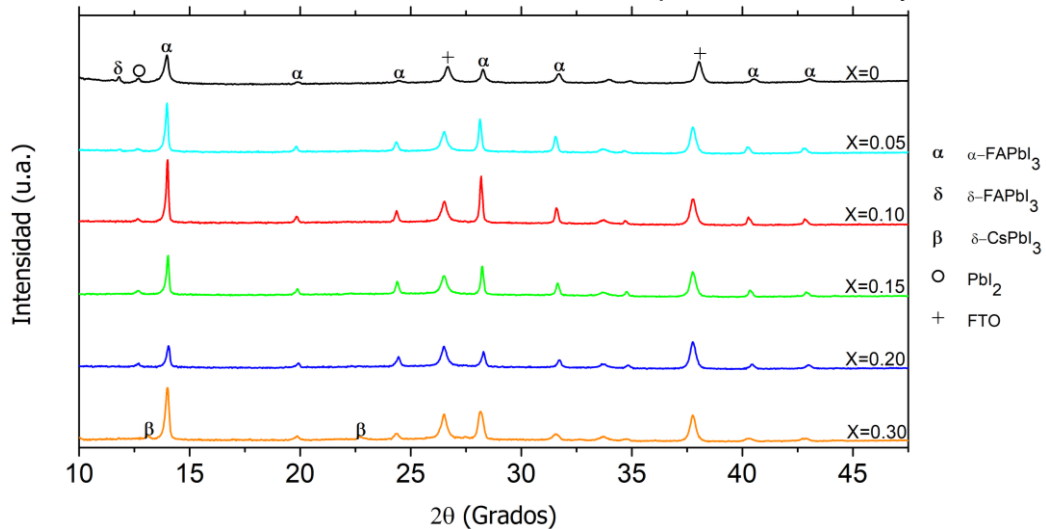
3.2 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE PEROVSKITA CON COMPOSICIÓN $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$

Una vez se establecieron las condiciones de síntesis de las películas FAPbI₃ se procedió a estudiar el efecto de la incorporación de cesio (Cs^+) en la estructura de las películas delgadas de FAPbI₃.

Tomando en cuenta información reportada en la literatura que menciona que la incrustación de los cationes inorgánicos de Cs^+ en las películas de formamidinio inhiben la formación de la fase δ -FAPbI₃ y mejoran la estabilidad de la fase α -FAPbI₃⁸⁸ se depositaron muestras variando la relación Cs/FA en las películas de perovskitas con composición $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$. Se sintetizaron seis muestras de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con estequiometrías correspondientes a $x=0$, $x=0.05$, $x=0.10$, $x=0.15$, $x=0.20$ y $x=0.30$.

3.2.1 Caracterización estructural de las películas $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$. La influencia de la incorporación de Cs^+ en la estructura del FAPbI₃ sobre la fase y estructura cristalina del compuesto resultante se estudió a través de medidas de difracción de rayos X. La Figura 12 muestra los espectros de difracción de rayos X obtenidos con películas de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ depositadas variando la relación Cs/FA de tal forma que estas presentan una estequiometría correspondiente a valores de x variando entre $x=0$ y $x=0.3$.

Figura 12. Difractogramas de películas de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ depositadas en vidrio con FTO variando la relación Cs/FA para x entre $x=0$ y $x=0.30$.



Fuente: elaboración propia

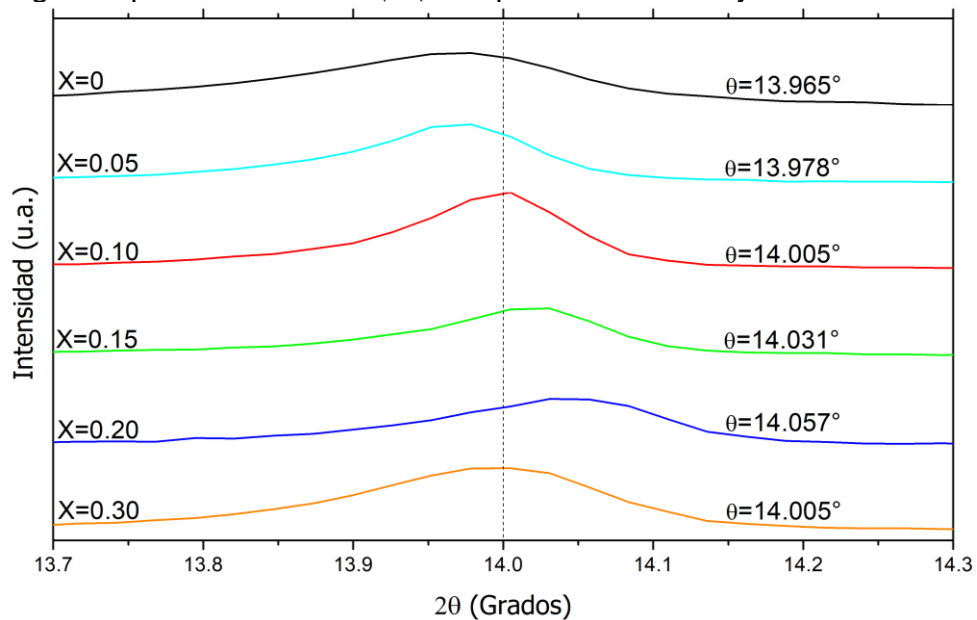
Se observa que para la película de FAPbI₃ puro ($x=0$) aparecen picos alrededor de $2\theta \sim 11.8^\circ$ y $2\theta \sim 12.7^\circ$ correspondientes a la estructura hexagonal de perovskita (δ -FAPbI₃) y al yoduro de plomo respectivamente, que como se mencionó anteriormente aparecen debido a la degradación que sufrió esta muestra por la inestabilidad del compuesto a factores ambientales; de igual manera aparece la fase α -FAPbI₃ descrita por el pico en $2\theta \sim 13.98^\circ$ indicando que para la película con $x=0$ se tiene la fase mixta amarilla y negra de FAPbI₃.

⁸⁸ CHOI, Hyosung, et al. Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells. En: NANO ENERGY. Jul.vol. 7, p. 80-85

Con respecto a las muestras a las que se les incorporó Cs⁺, se observa principalmente la desaparición del pico correspondiente a la fase δ-FAPbI₃ que se evidencia en el estado puro de FAPbI₃, en estas muestras también se observa una disminución del pico de yoduro de plomo y un aumento del pico en 2θ ~ 13.98° asociado a la fase negra α-FAPbI₃ de perovskita, lo que indica que la adición del catión cesio si induce una mayor estabilidad de la película al retardar la formación de la fase amarilla (2θ ~ 11.8°) y favoreciendo la formación de la fase negra de perovskita (2θ ~ 13.98°)⁸⁹.

Como lo que se desea es lograr una sustitución del catión FA⁺ por la introducción del catión Cs⁺ y no una mezcla entre ellos por el efecto de segregación, se efectuó un estudio para determinar el desplazamiento producido por la sustitución del catión FA⁺ tras la adición del catión Cs⁺, para ello se realizó un barrido alrededor del pico más representativo de α-FAPbI₃, es decir 2θ ~ 13.98°. La figura 13 muestra los resultados obtenidos.

Figura 13. Barrido alrededor del pico más representativo de la fase negra de perovskita Cs_xFA_(1-x)PbI₃ para x entre x=0 y x=0.30.



Fuente: elaboración propia

Como se puede observar en la figura 13, existe un desplazamiento de la reflexión 2θ ~ 13.98° hacia ángulos más altos del difractograma conforme aumenta la concentración de cesio en la muestra para 0 ≤ x ≤ 0.20 indicando que los cationes

⁸⁹ SALADO, Manuel; KAZIM, Samrana and AHMAD, Shahzada. The role of Cs⁺ inclusion in formamidinium lead triiodide-based perovskite solar cell. En: CHEMICAL PAPERS. p. 1-6

Cs⁺ pudieron introducirse exitosamente en la red cristalina y existe mayor fragmento de fase negra en la muestra⁹⁰.

Por otra parte se observa que para la película con composición x=0.30, el pico ya no tiene un desplazamiento hacia ángulos mayores como lo presentan las películas con menor concentración de cesio, este comportamiento puede ser explicado por el hecho de que esta muestra presenta la fase de negra α -FAPbI₃ junto a una nueva fase correspondiente a δ -CsPbI₃⁹¹, debido al exceso de cesio en la solución, por lo que ya no se tiene solo una sustitución de cationes sino que además se tiene una mezcla de componentes como lo muestra la figura 12 en el pico 2 θ ~ 13°.

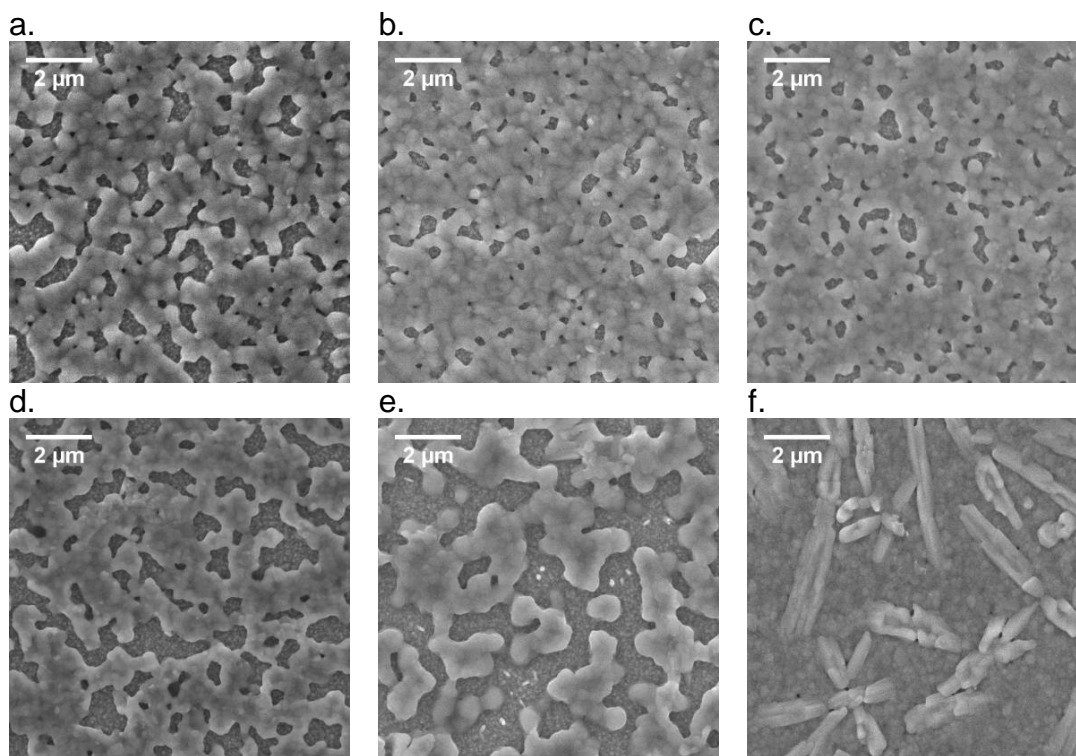
El desplazamiento del pico 2 θ ~ 13.98° causado por la sustitución del catión FA⁺ al introducir el catión Cs⁺ ocurre porque el radio iónico de la molécula de formamidinio corresponde a 2.79Å el cual es de mayor magnitud que el radio iónico del cesio que es de 1,81Å lo que indica que al tener formamidinio puro se tiene una distancia interplanar mayor porque necesita un volumen de celda mayor para poder encontrarse estable, pero la distancia interplanar disminuye al sustituir el cation FA⁺ puesto que el catión Cs⁺ necesita un volumen celular menor y dado que a mayores ángulos de difracción se tienen menores distancias interplanares , el menor volumen de celda observado para las composiciones estudiadas es Cs_{0.20}FA_{0.80}PbI₃.

3.2.2 Caracterización morfológica de las películas Cs_xFA_(1-x)PbI₃. La influencia de la concentración de Cs⁺ sobre la morfología de las películas delgadas de Cs_xFA_(1-x)PbI₃ se realizó mediante el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM). La figura 14 muestra los resultados obtenidos.

⁹⁰ LI,Zhen, et al. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. En: CHEMISTRY OF MATERIALS. Jan 12,.vol. 28, p. 284-292

⁹¹ LEE,Jin-Wook, et al. Formamidinium and Cesium Hybridization for Photo- and Moisture-Stable Perovskite Solar Cell. En: ADVANCED ENERGY MATERIALS. Oct 21,.vol. 5, no. 20, p. n/a

Figura 14. Micrografía SEM de películas delgadas de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ variando la relación Cs/FA. a.x=0, b.x=0.05, c.x=0.10, d.x=0.15, e.x=0.20 y f.x=0.30.



Fuente: elaboración propia

En general se observa que las imágenes SEM de películas de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ para concentraciones de Cs^+ $0 \leq x \leq 0.20$ presentan una morfología caracterizada por la formación de granos compactos lo cual da lugar a un alto grado de cubrimiento del sustrato, pero a medida que aumenta la concentración de Cs^+ en la película este recubrimiento disminuye, esto debido a que a mayor concentración de cesio existen menos centros de nucleación durante la cristalización del material, lo que genera que las moléculas se aglomeren en pocos sitios del sustrato generando los granos de gran tamaño pero muy separados entre sí⁹².

De otro lado, en la muestra con $x=0.30$ se observa un cambio en la morfología de la película de tal manera que estas presentan una formación de agujas rodeada de granos; este cambio en la morfología se asocia a la presencia de una mezcla de fases con contenido de la fase $\delta\text{-CsPbI}_3$ ⁹³ que no es conveniente para su uso en la fabricación de dispositivos.

⁹² XIAO, Manda, et al. A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells. En: ANGEWANDTE CHEMIE. Sep 8, vol. 126, no. 37, p. 10056-10061

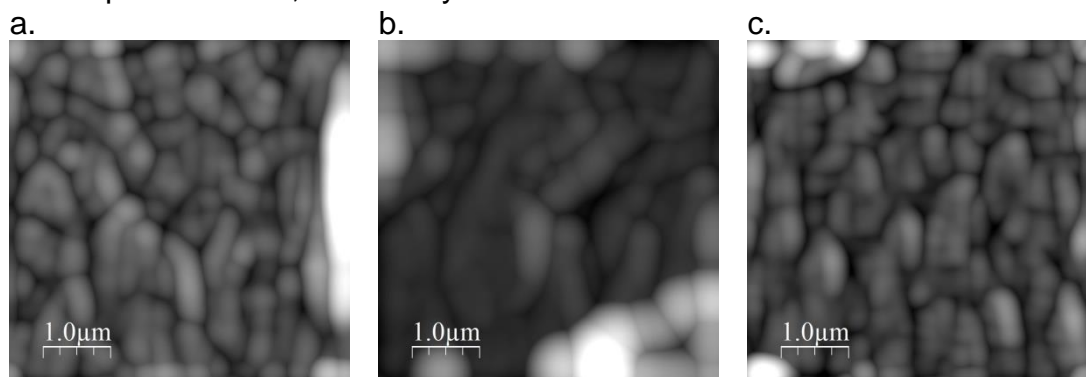
⁹³ LIAO, Jin-Feng, et al. Inorganic cesium lead halide CsPbX_3 nanowires for long-term stable solar cells. En: SCIENCE CHINA MATERIALS. Apr. vol. 60, no. 4, p. 285-294

Con el propósito de observar la morfología de las películas de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con una mayor resolución, estas se examinaron usando microscopía de fuerza atómica (AFM). La figura 15 muestra imágenes AFM de tres películas delgadas de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ representativas, con composiciones correspondientes a $x=0$, $x=0.15$ y $x=0.30$. La imagen AFM de la muestra con $x=0.3$ se tomó en una región fuera de la zona de agujas que incluye granos de tamaño menores que a los vistos en las otras dos películas debido a las dos morfologías que se presentan.

Las imágenes AFM muestran que las muestras examinadas presentan una morfología similar a las mostradas por las imágenes SEM, pero con una mejor definición de la forma y agrupación de los granos.

A partir de las imágenes de la figura 15 se calculó el tamaño de grano por medio del software WSxM Develop 9.1⁹⁴, encontrando que la muestra con $x=0$ presenta un tamaño promedio de 422nm, mientras que las muestras con $x=0.15$ y $x=0.30$ presentan tamaños de grano promedio de 526nm y 439nm respectivamente.

Figura 15. Imágenes AFM de películas de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con relaciones de Cs/FA para x : a. $x=0$, b. $x=0.15$ y c. $x=0.30$.

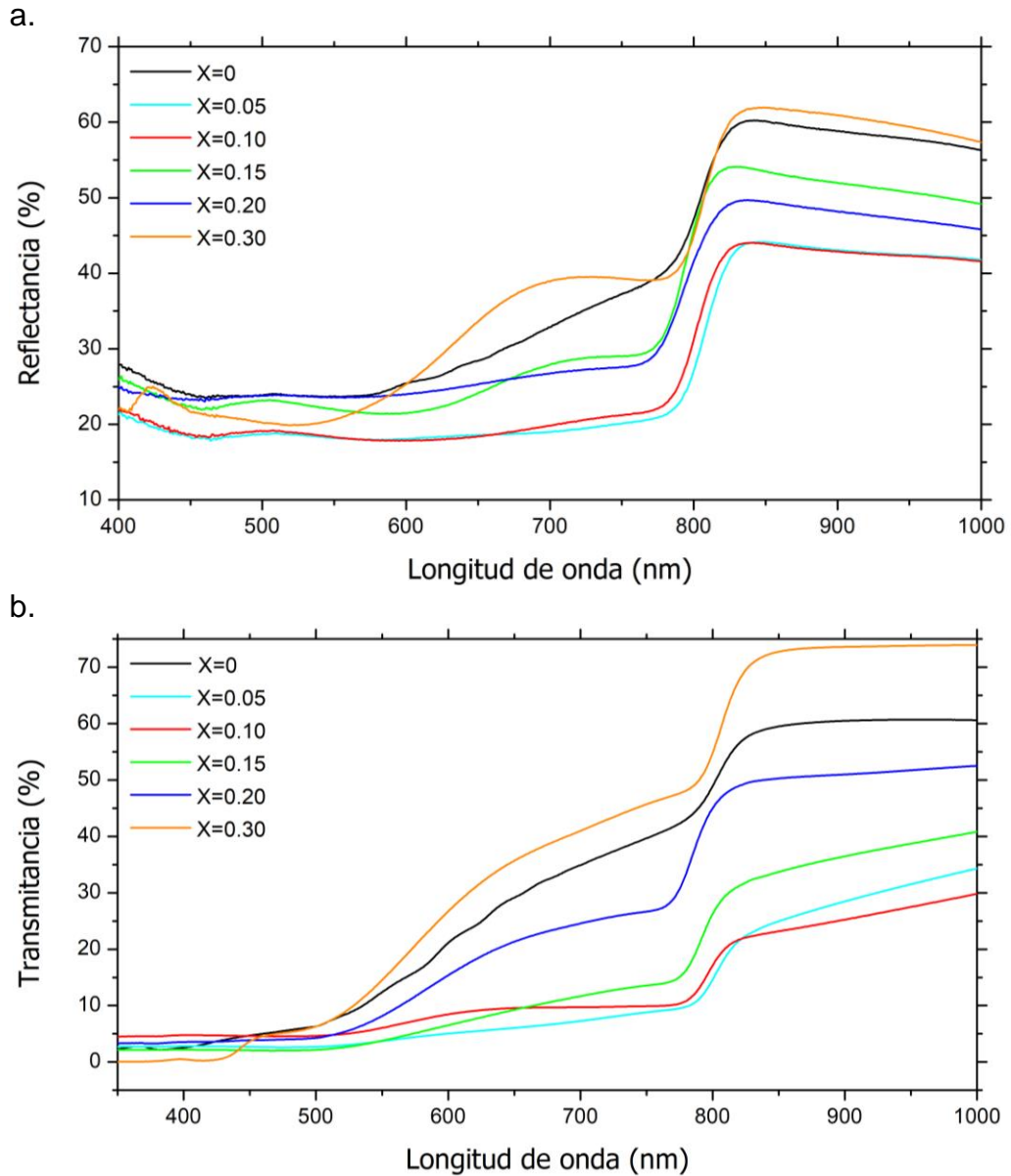


Fuente: elaboración propia

3.4.3 Caracterización óptica de las películas de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$. Finalmente se realizó la caracterización óptica a las películas de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ a través de medidas de reflectancia difusa y transmitancia con el propósito de determinar el efecto de la concentración de Cs^+ sobre el coeficiente de absorción α y el gap de energía (E_g), la figura 16 muestra los resultados obtenidos.

⁹⁴ HORCAS,I., Op. cit, p. 013705

Figura 16. Influencia de la concentración de Cs⁺ sobre a.Reflectancia difusa y b.Transmitancia de películas de Cs_xFA_(1-x)PbI₃.



Fuente: elaboración propia

Con los valores obtenidos de transmitancia y reflectancia difusa se calculó el valor del coeficiente de absorción a partir de la ecuación 4:

Ecuación 4. Coeficiente de absorción.

$$\alpha = -\frac{1}{\delta} \ln \left(\frac{T}{1-R} \right)$$

Fuente: MUYDINOV,R., et al. Water assisted Nitrogen Mediated Crystallisation of ZnO films. En: THIN SOLID FILMS. p. n/a

Donde α es el coeficiente de absorción [m^{-1}], δ es el espesor de la película [m], T corresponde a la transmitancia [u.a.] y R es la reflectancia difusa [u.a.].

De igual forma se calculó el valor de la energía a partir de la ecuación 5:

Ecuación 5. Energía del fotón.

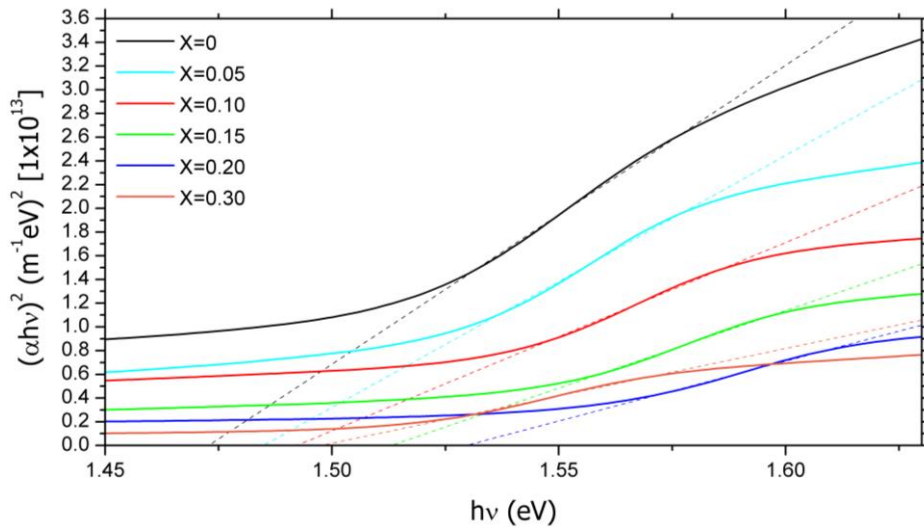
$$h\nu = \frac{h \times c}{\lambda}$$

Fuente: PVEDUCATION.ORG. Energy of Photon. Mar 28,. [Consultado el 05 de noviembre de2018]. Disponible en: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/properties-of-sunlight/energy-of-photon>

En donde $h\nu$ es la energía [eV], h es la constante de Planck [eV×s], c corresponde a la velocidad de la luz [m/s] y λ es la longitud de onda [m].

Teniendo en cuenta las ecuaciones anteriores y con el fin de conocer los valores del gap de energía (E_g) de las películas $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ para las composiciones estudiadas, se representó el gráfico de Tauc^{95} en el que se tiene $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$; a partir de esta gráfica y por medio de la extrapolación de la región lineal hasta la intersección con el eje $h\nu^{96}$ se determinó el gap de energía:

Figura 17. Gráfica de Tauc, curva de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para las películas de perovskita $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con x variando entre $x=0$ y $x=0.30$.



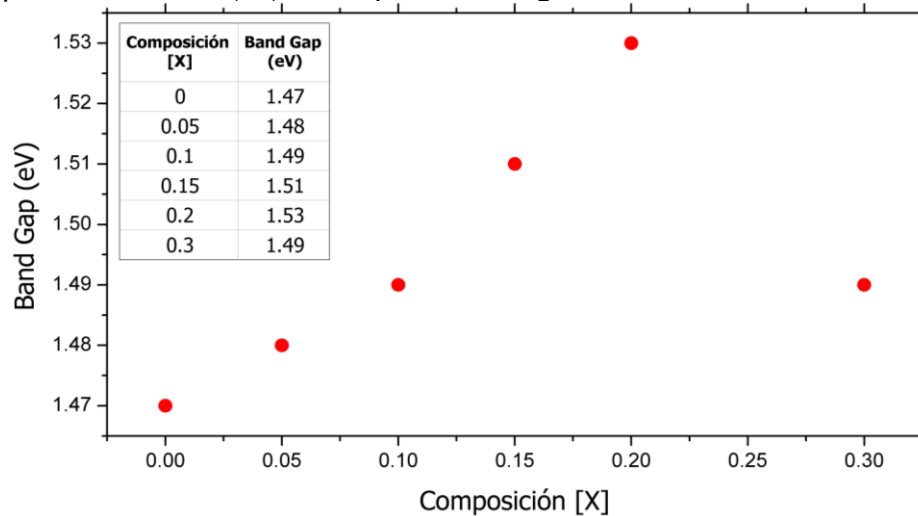
Fuente: elaboración propia

⁹⁵ WALKER, Benjamin, et al. Electronic structure and optical properties of amorphous GeO2 in comparison to amorphous SiO2. En: JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS. Nov 15,.vol. 428, p. 176-183

⁹⁶ STENZEL, O. The Physics of Thin Film Optical Spectra An Introduction. Germany: Springer, 2005. 293 p. ISBN 0931-5195

El valor de E_g de las muestras de $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ se obtuvo del intercepto con el eje $h\nu$ de la recta que resulta de la extrapolación de las curvas de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, para cada una de las composiciones estudiadas. La figura 18 muestra la variación de E_g de las películas de $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ en dependencia de la composición x . Los resultados muestran que el gap del $FAPbI_3$ ($x=0$) es de 1.47 eV, y cuando se incorpora Cs^+ en su estructura, el gap aumenta al aumentar la concentración de Cs^+ , hasta alcanzar un valor de 1.53 eV cuando esta concentración corresponde a un valor $x=0.2$. Cuando la concentración de Cs^+ se incrementa hasta un valor $x=0.30$, el gap de energía disminuye a un valor de 1.49 eV; este comportamiento es al parecer causado porque solo una parte del catión Cs^+ realiza la sustitución y por ende se forma la fase secundaria $\delta-CsPbI_3$.

Figura 18. Valores del gap de energía calculados para las películas $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ a partir de la gráfica de Tauc.



Fuente: elaboración propia

Como se mencionó anteriormente es importante para las películas de perovskitas tener un valor de band gap mínimo, que en este caso el menor valor de band gap para las películas estudiadas corresponde a $x=0$, pero como se ha mencionado esta película presenta la desventaja de ser inestable a factores ambientales, y dado que tiene mayor prioridad obtener películas estables, el gap de energía pasa a un segundo plano por lo que se prefiere aumentar el band gap del material a cambio de obtener mayor fase negra de perovskita que se traduce en películas estables.

A partir de los resultados obtenidos en los análisis estructurales, morfológicos y ópticos de las películas $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ y con base en la información reportada la cual ha demostrado que para la mayor composición de cesio introducida en la estructura cristalina sin la aparición de la fase secundaria no perovskita de

δ -CsPbI₃ equivalente a la menor celda unitaria posible^{97 98 99 100} las películas poseen mejores propiedades estructurales y mayor estabilidad de la fase fotovoltaica, por lo cual es posible inferir que para las composiciones estudiadas la película que mejores propiedades presenta en cuanto a estabilidad de la fase fotovoltaica de perovskita (α -FAPbI₃), es la película con composición $x=0.20$ (Cs_{0.20}FA_{0.80}PbI₃).

⁹⁷ LEE, Formamidinium and Cesium Hybridization for Photo- and Moisture-Stable Perovskite Solar Cell. Op. cit, p. n/a

⁹⁸ LI, Op. cit, p. 284-292

⁹⁹ SALADO, Op. Cit, p. 1-6

¹⁰⁰ LUO, Op. cit, p. 42708-42716

4. CONCLUSIONES

- Con este trabajo se dio cumplimiento al objetivo principal de la propuesta inicial, relacionada con la obtención de condiciones de síntesis de películas delgadas de $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con estructura perovskita depositadas por la técnica de spin y con el estudio de la influencia de la relación Cs/FA sobre sus propiedades ópticas, morfológicas y estructurales.
- A partir de un exhaustivo estudio de parámetros fue posible establecer que las condiciones de síntesis adecuadas para el crecimiento de las películas $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ por spin coating, con estructura cristalina tetragonal tipo perovskita (fase negra α -FAPbI₃) son: como solvente la mezcla de GBL:DMSO en proporción 7:3, la concentración de los reactivos corresponde a FA 1M y PbI₂ 0.9M, la temperatura de recocido de 190°C y el tiempo de recocido de 10 min.
- Los resultados revelaron que la variación de la proporción Cs/FA puede favorecer la formación de la fase α -FAPbI₃ y disminuir la formación de la fase δ -FAPbI₃.
- Por otra parte, el estudio estructural de las muestras evidenció que la sustitución del catión FA⁺ por el catión adicionado de Cs⁺ en las películas de FAPbI₃ debe realizarse en concentraciones con $x \leq 0.20$, pues para películas $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ con $x=0.30$ se evidenció la formación de la fase δ -CsPbI₃, lo que indica que el catión de cesio no está sustituyendo completamente al catión formamidinio, sino que por el contrario una parte se segrega generando una mezcla de diferentes fases en la película.
- Se observó que aunque la sustitución del catión formamidinio por la adición del catión cesio da lugar a un aumento en el gap de energía (E_g) del compuesto, puesto que para la fase α -FAPbI₃ $x=0$ se tiene un valor E_g de 1.47eV y este valor aumenta hasta 1.53eV para la muestra con composición $x=0.20$, la estabilidad de la película tiene más relevancia que el valor del gap de energía por lo que se prefiere tener mayor estabilidad a cambio de aumentar el valor del band gap. Por consiguiente la composición de cesio que permite obtener el ajuste de band gap más conveniente para películas de perovskitas es $x=0.20$ ($\text{Cs}_{0.20}\text{FA}_{0.80}\text{PbI}_3$).
- Finalmente se pudo inferir el Cs/FA más favorable de las composiciones estudiadas para las películas $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ corresponde a la composición $x=0.20$ ($\text{Cs}_{0.20}\text{FA}_{0.80}\text{PbI}_3$) puesto que permite la mayor cantidad de cesio en la red cristalina, que se traduce en mayor fase negra de perovskita (α -FAPbI₃), lo que podría conllevar a una mayor estabilidad de la estructura cristalina.

5. RECOMENDACIONES

Tomando en cuenta los resultados obtenidos a partir de los experimentos e investigaciones realizados en este trabajo de grado, se tienen las siguientes recomendaciones para futuros proyectos:

- Estudiar el efecto que tiene la sustitución de aniones en lugar de cationes para las películas de perovskita $FAPbI_3$, de tal manera que se sustituya el halógeno I por Br o Cl.
- Para mejorar el recubrimiento de las películas utilizar el método de spin coating asistido por antisolvente utilizando acetato de etilo o diclorometano.
- Estudiar el cambio que tienen los difractogramas de las películas de perovskitas $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ con el tiempo para realizar un seguimiento con respecto a la degradación de las películas.
- Realizar una optimización de las películas $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ en el intervalo $0.20 \leq x \leq 0.30$ de tal manera que se pueda encontrar la máxima cantidad de cesio que se puede introducir en la estructura sin formar fases no deseadas.

BIBLIOGRAFÍA

ALDRICH, Sigma. Dimethyl sulfoxide. [0]. [Consultado el 09 de noviembre 2018]. Disponible en: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/472301?lang=en®ion=CO>

ALDRICH, Sigma. γ -Butyrolactone. [0]. [Consultado el 09 de noviembre de 2018]. Disponible en: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/b103608?lang=en®ion=CO>

BINEK, Andreas, et al. Stabilization of the Trigonal High-Temperature Phase of Formamidinium Lead Iodide. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS. Apr 2, .vol. 6, no. 7, p. 1249-1253

BRINKER, C. Jeffrey and SCHERER, George W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing Gulf Professional Publishing, 1990. 908 p.

BUITRAGO, Jenny. Evaluación del efecto de la concentración de CsI sobre la morfología de Perovskitas bicación $\text{CsX}(\text{MA}_{1-\text{X}}\text{PbI}_3)$ sintetizadas para el uso como capa activa en celdas solares fotovoltaicas. Fundación Universidad de América, 2017

BYUN, Hye Ryung and JEONG, Mun Seok. Optical Characterization of Cubic and Pseudo-cubic Phase Perovskite Single Crystals Depending on Laser Irradiation Time. En: APPLIED SCIENCE AND CONVERGENCE TECHNOLOGY. Mar 31, .vol. 27, no. 2, p. 42-45

CATALDO, Franco. A revision of the Gutmann donor numbers of a series of phosphoramides including TEPA. En: EUROPEAN CHEMICAL BULLETIN. /03/02.vol. 4, no. 1-3, p. 92-97

CHEN, Chun-Chao, et al. Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. En: NANO TODAY. Jun.vol. 10, no. 3, p. 355-396

CHEN, Dinguo. Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review. En: SOLAR ENERGY MATERIALS & SOLAR CELLS. vol. 68, p. 313-336

CHOI, Hyosung, et al. Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells. En: NANO ENERGY. Jul.vol. 7, p. 80-85

DOBRAŃSK, L. A. and SZINDLER, M. Sol gel TiO_2 antireflection coatings for silicon solar cells. vol. 52, no. 1, p. 7-14

EPERON, Giles E., et al. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. En: ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE. vol. 7, p. 982-988

EPERON, Giles E., et al. Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells. En: JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY. A, MATERIALS FOR ENERGY AND SUSTAINABILITY. Sep 1, .vol. 3, no. 39, p. 19688-19695

EPERON, Giles E., et al. Morphological Control for High Performance, Solution Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. En: ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS. Jan 8, .vol. 24, no. 1, p. 151-157

EPERON, Giles E., et al. Supplementary information Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. En: ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE. vol. 7, p. 982-988

FILIP, Marina R, et al. Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps. En: NATURE COMMUNICATIONS. Dec 1, .vol. 5, no. 1, p. 5757

GENG, Wei, et al. First-Principles Study of Lead Iodide Perovskite Tetragonal and Orthorhombic Phases for Photovoltaics. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C. Aug 28, .vol. 118, no. 34, p. 19565-19571

GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. En: DIE NATURWISSENSCHAFTEN. May. vol. 14, no. 21, p. 477-485

GRUPO DE MATERIALES SEMICONDUCTORES & ENERGÍA SOLAR DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. Protocolo de lavado de vidrios de borosilicato. [0]:2018

GRUPO DE MATERIALES SEMICONDUCTORES & ENERGÍA SOLAR DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. Protocolo de lavado de vidrios FTO. [0]:2018

GUTMANN, Viktor. Solvent effects on the reactivities of organometallic compounds. En: COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS. February 1, .vol. 18, no. 2, p. 225-255

HABISREUTINGER, Severin N., et al. Carbon nanotube/polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells. En: NANO LETTERS. Oct 08, .vol. 14, no. 10, p. 5561-5568

HE, Xin, et al. Hybrid perovskite by mixing formamidinium and methylammonium lead iodides for high-performance planar solar cells with efficiency of 19.41. En: SOLAR ENERGY. Nov 15, .vol. 157, p. 853-859

HENDON, Christopher H., et al. Assessment of polyanion (BF₄⁻ and PF₆⁻) substitutions in hybrid halide perovskites. En: J. MATER. CHEM. A. vol. 3, no. 17, p. 9067-9070

HORCAS, I., et al. WSXM: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology. [1]:United States: 2007. 013705

IM, Jeong-Hyeok, et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. En: NANOSCALE. Oct 5, vol. 3, no. 10, p. 4088

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio de normas para trabajos escritos. NTC-1486-6166. Bogotá D.C. : El instituto, 2018. ISBN 9789588585673 153 p.

KARLIN, Kenneth D. Progress in Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., 2007. 605 p. ISBN 9780471326236

KIM, Hui-Seon, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. En: SCIENTIFIC REPORTS. vol. 2, no. 591, p. 1-7

KIM, Minjin, et al. High-Temperature-Short-Time Annealing Process for High-Performance Large-Area Perovskite Solar Cells. En: ACS NANO. Jun 27, vol. 11, no. 6, p. 6057-6064

KOH, Teck Ming, et al. Formamidinium tin-based perovskite with low E_g for photovoltaic applications. En: JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A. Jun 15, vol. 3,

KOJIMA, Akihiro, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. En: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. vol. 131, no. 17, p. 6050-6051

KUELH, Robert. Principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones. 2nd ed. México D.C.: THOMSON LEARNING, 2001. 1-2 p.

KULBAK, Michael; CAHEN, David and HODES, Gary. How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr₃ Cells. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS. Jul 2, vol. 6, no. 13, p. 2452-2456

KUMARI, Nitu; PATEL, Sanjaykumar R. and GOHEL, Jignasa V. Superior efficiency achievement for FAPbI₃-perovskite thin film solar cell by optimization with response surface methodology technique and partial replacement of Pb by Sn. En: OPTIK. Jan. vol. 176, p. 262-277

LEE, Jin Wook, et al. Formamidinium and Cesium Hybridization for Photo and Moisture Stable Perovskite Solar Cell. En: ADVANCED ENERGY MATERIALS. Oct 21, .vol. 5, no. 20, p. n/a

LEE, Jin-Wook, et al. 2D perovskite stabilized phase-pure formamidinium perovskite solar cells. En: NATURE COMMUNICATIONS. -08-01.vol. 9, no. 1, p. 3021

LEE, Jin-Wook, et al. High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of HC(NH₂)₂ PbI₃. En: ADVANCED MATERIALS (DEERFIELD BEACH, FLA.). Aug 06, .vol. 26, no. 29, p. 4991-4998

LEE, Michael M., et al. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. En: SCIENCE. Nov 2, .vol. 338, no. 6107, p. 643-647

LI, Zhen, et al. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. En: CHEMISTRY OF MATERIALS. Jan 12, .vol. 28, p. 284-292

LIAO, Jin-Feng, et al. Inorganic cesium lead halide CsPbX₃ nanowires for long-term stable solar cells. En: SCIENCE CHINA MATERIALS. Apr. vol. 60, no. 4, p. 285-294

LLEÓ, Atanasio and LLEÓ, Lourdes. Gran manual de magnitudes físicas y sus unidades. Madrid: Diaz de Santos, 2008. 705 p.

LU, Jiong, et al. Frustrated supercritical collapse in tunable charge arrays on graphene. En: NATURE COMMUNICATIONS. -01-29.vol. 10, no. 1, p. 477

LUO, Paifeng, et al. Fabrication of Cs_xFA_{1-x}PbI₃ Mixed-Cation Perovskites via Gas-Phase-Assisted Compositional Modulation for Efficient and Stable Photovoltaic Devices. En: ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES. Dec 13, .vol. 9, no. 49, p. 42708-42716

MA, Fusheng, et al. Stable α/δ phase junction of formamidinium lead iodide perovskites for enhanced near-infrared emission. En: CHEMICAL SCIENCE. Jan 1, .vol. 8, no. 1, p. 800-805

MEDICAL EXPO. Espectrofotómetro Vis-Nir / Uv-Visible / para la investigación científica. [0]. [Consultado el Jan 28, 2019]. Disponible en: <http://www.medicalexpo.es/prod/agilent-technologies/product-80230-540501.html>

MISRA, Ravi K., et al. Temperature- and Component-Dependent Degradation of Perovskite Photovoltaic Materials under Concentrated Sunlight. En: THE

JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS. February 5,.vol. 6, no. 3, p. 326-330

MITRA,S. High Pressure Geochemistry & Mineral Physics. Volumen 9 ed. Elsevier Science, 2004. 1272 p. ISBN 9780444512666

MOZAFFARI; BEHJAT and MIRJALILI. The effect of solution process control on the formation of the α -FAPbI₃ perovskite:FAPbI₃ versus MAPbI₃ solar cells. En: SOLAR ENERGY. vol. 174, no. 1, p. 780-785

MUYDINOV,R., et al. Water assisted Nitrogen Mediated Crystallisation of ZnO films. En: THIN SOLID FILMS. p. n/a

NAM, Joong Jeon, et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. En: NATURE. Jan 22,.vol. 517, no. 7535, p. 476-480

NAVROTSKY,Alexandra and WEIDNER,Donald J. Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science. McGraw-Hill Education, 2014. ISBN 9780071422895

NENON,David P., et al. Structural and chemical evolution of methylammonium lead halide perovskites during thermal processing from solution. Jun 8,.vol. 9, no. 6, p. 272-282

ONODA-YAMAMURO,Noriko, et al. p-T phase relations of CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) crystals. En: JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS. Feb.vol. 53, no. 2, p. 277-281

OSSILA LTD. Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction. [1]. [Consultado el may 04,2018]. Disponible en: <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction>

OTALORA,Camilo. Estudio de películas delgadas de compuestos híbridos con estructura perovskita empleadas como capa activa en la fabricación de celdas solares. Bogotá, Colombia.: Universidad Nacional de Colombia, 2018

PARK,Nam-Gyu; GRÄTZEL,Michael and MIYASAKA,Tsutomu. Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics : From Fundamentals to Device Architectures. Cham: Springer, 2016. ISBN 978-3-319-35114-8

PASCUAL,Jorge, et al. Co-Solvent Effect in the Processing of the Perovskite:Fullerene Blend Films for Electron Transport Layer-Free Solar Cells. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C. February 8,.vol. 122, no. 5, p. 2512-2520

PELLET, Norman, et al. Mixed Organic Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar Light Harvesting. En: ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION. Mar 17, .vol. 53, no. 12, p. 3151-3157

PÉREZ, Maria. El Microscopio: Equipo fundamental en el Laboratorio de Biología. [0]. [Consultado el Jan 28, 2019]. Disponible en: <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa3/n1/m9.html>

PHOTOVOLTAIC RESEARCH, NREL. Perovskite Solar Cells. [0]. [Consultado el may 03, 2018]. Disponible en: <https://www.nrel.gov/pv/perovskite-solar-cells.html>

POGLITSCH, A. and WEBER, D. Dynamic disorder in methylammonium trihalogenoplumbates (II) observed by millimeterwave spectroscopy. [1]:

PVEDUCATION.ORG. Energy of Photon. Mar 28, . [Consultado el 05 de noviembre de 2018]. Disponible en: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/properties-of-sunlight/energy-of-photon>

SAIDI, Wissam A. and CHOI, Joshua J. Nature of the cubic to tetragonal phase transition in methylammonium lead iodide perovskite. En: THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS. Oct 14, .vol. 145, no. 14, p. 144702

SALADO, Manuel; KAZIM, Samrana and AHMAD, Shahzada. The role of Cs+ inclusion in formamidinium lead triiodide based perovskite solar cell. En: CHEMICAL PAPERS. p. 1-6

SALIBA, Michael, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. En: ENERGY ENVIRON. SCI. vol. 9, no. 6, p. 1989-1997

SANJUAN, Carlos. La microscopía electrónica de barrido SEM (I). Concepto y usos. [0]. [Consultado el Jan 15, 2019]. Disponible en: <https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>

SCRIVEN, L. E. Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. En: MRS ONLINE PROCEEDINGS LIBRARY. Jan 1, .vol. 121, p. 717-729

SEDICI. Repositorio Institucional de la, UNPL. CAPITULO IV. Técnicas de Caracterización. Conceptos Generales. [0]. [Consultado el Jan 8, 2019]. Disponible en: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-_T%C3%A9nicas_de_caracterizaci%C3%B3n._Conceptos_generales.pdf?sequence=8

SEMENOVA, O. I., et al. Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ crystals and films. Synthesis and characterization. En: JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH. Mar.vol. 462, p. 45-49

SIVARAM, Varum, STRANKS, Samuel D. and SNAITH, Henry J. Placas solares de perovskita. [0]. Sep,. [Consultado el may 03,2018]. Disponible en: <https://www.investigacionyciencia.es/revistas/investigacion-y-ciencia/la-cara-oculta-del-cosmos-647/placas-solares-de-perovskita-13450>

STENZEL, O. The Physics of Thin Film Optical Spectra An Introduction. Germany: Springer, 2005. 293 p. ISBN 0931-5195

STOUMPOS, Constantinos C.; MALLIAKAS, Christos D. and KANATZIDIS, Mercuri G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. En: INORGANIC CHEMISTRY. Aug 5,.vol. 52, no. 15, p. 9019-9038

TAILOR, Hamel. Synthesis and characterization of complex perovskite solid solutions. ProQuest Dissertations Publishing, 2010

THOMSON, Stuart. Observing Phase Transitions in a Halide Perovskite Using Temperature Dependent Photoluminescence Spectroscopy. En: EDINBURGH INSTRUMENTS. May 17,.p. 3

TILLEY, Richard J. D. Perovskites. Structure - Property Relationships. United Kingdom: Wiley, 2016. ISBN 9781118935668

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE MADRID. Difracción de Rayos X (DRX). [0]. [Consultado el Jan 8,2018]. Disponible en: <https://www.ucm.es/tecnicasgeologicas/difraccion-de-rayos-x-drx>

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA. La mejora en la estabilidad de las perovskitas la convierte en células solares de tercera generación. [1]. Jan 09,. [Consultado el may 21,2018]. Disponible en: <https://www.uco.es/investigacion/ucci/uconews/item/1953-la-mejora-en-la-estabilidad-de-las-perovskitas-la-convierte-en-celulas-solares-de-tercera-generacion>

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES. Microscopía de Barrido de Electrones (MEB). [0]. [Consultado el Jan 8,2019]. Disponible en: <https://investigaciones.uniandes.edu.co/microscopio-electronico-de-barrido-meb/>

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA. Difracción de rayos X. Introducción. [0]. [Consultado el Jan 8,2019]. Disponible en: https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf

WALKER,Benjamin, et al. Electronic structure and optical properties of amorphous GeO₂ in comparison to amorphous SiO₂. En: JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS. Nov 15,.vol. 428, p. 176-183

WEHRENFENNIG,Christian, et al. Charge carrier recombination channels in the low-temperature phase of organic-inorganic lead halide perovskite thin films. En: APL MATERIALS. Aug.vol. 2, no. 8, p. 10

WELLER,Mark T., et al. Complete structure and cation orientation in the perovskite photovoltaic methylammonium lead iodide between 100 and 352 K. En: CHEMICAL COMMUNICATIONS (CAMBRIDGE, ENGLAND). Mar 11,.vol. 51, no. 20, p. 4180-4183

WELLER,Mark T., et al. Cubic Perovskite Structure of Black Formamidinium Lead Iodide, α -[HC(NH₂)₂]PbI₃, at 298 K. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS. Aug 20,.vol. 6, no. 16, p. 3209-3212

WOLFRAM,Thomas and ELLIALTIUGLU,Sinasi. Electronic and Optical Properties of d-Band Perovskites. Cambridge University Press, 2006. ISBN 9780521850537 9780511541292

XIAO,Manda, et al. A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells. En: ANGEWANDTE CHEMIE. Sep 8,.vol. 126, no. 37, p. 10056-10061

XIAO,Zhengguo, et al. Thin-film semiconductor perspective of organometal trihalide perovskite materials for high-efficiency solar cells. En: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING R. p. 1-38

XING,Shuaipeng, et al. Selective on-surface covalent coupling based on metal-organic coordination template. En: NATURE COMMUNICATIONS. -01-08.vol. 10, no. 1, p. 70

YANG,Woon Seok, et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. En: SCIENCE (NEW YORK, N.Y.). Jun 12,.vol. 348, no. 6240, p. 1234-1237

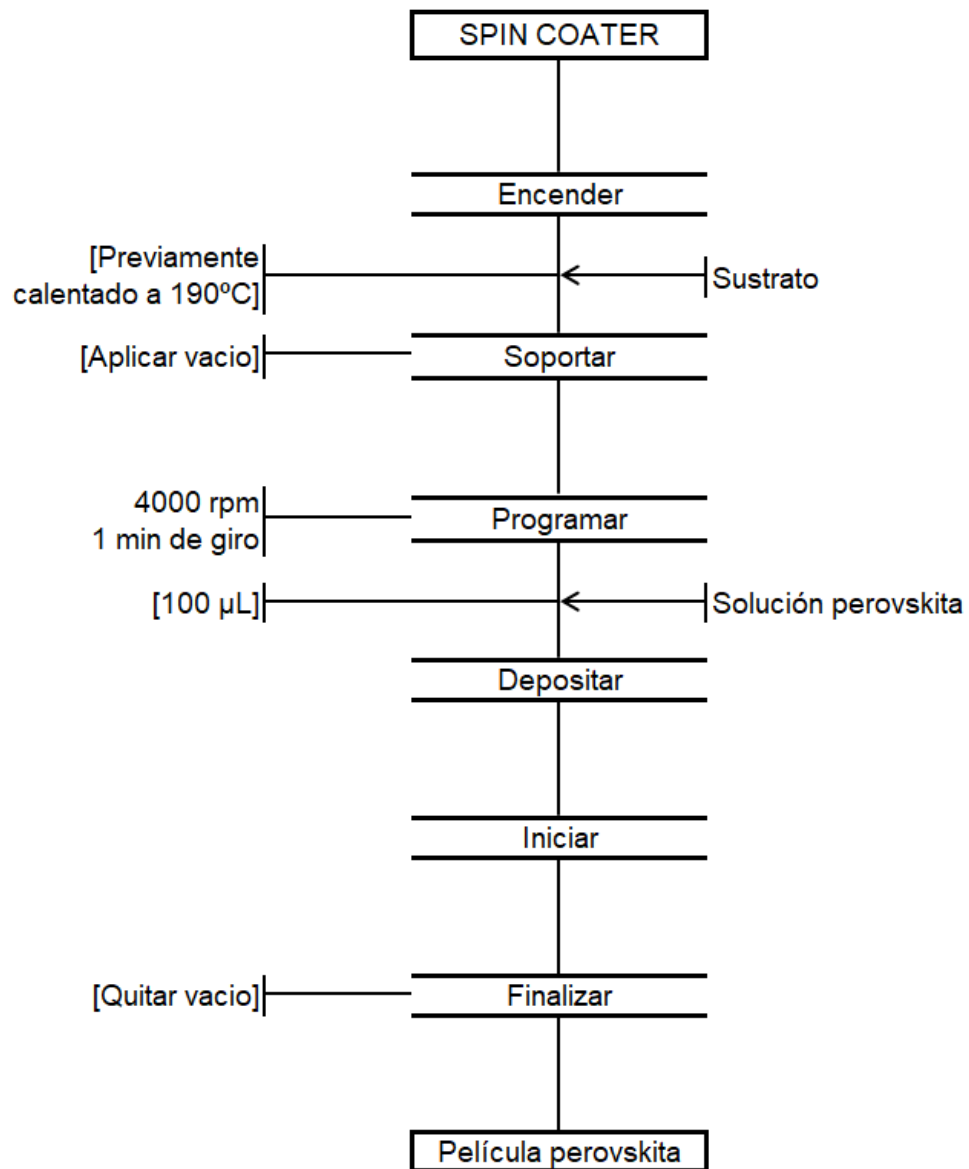
YANG,Woon Seok, et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. En: SOLAR CELLS. Jun 30,.vol. 356, no. 6345, p. 1376-1379

ZHANG,Zi, et al. Optimization of Stable Quasi-Cubic FAxMA_{1-x}PbI₃ Perovskite Structure for Solar Cells with Efficiency beyond 20%. En: ACS ENERGY LETTERS. Mar 09,.p. 1-16

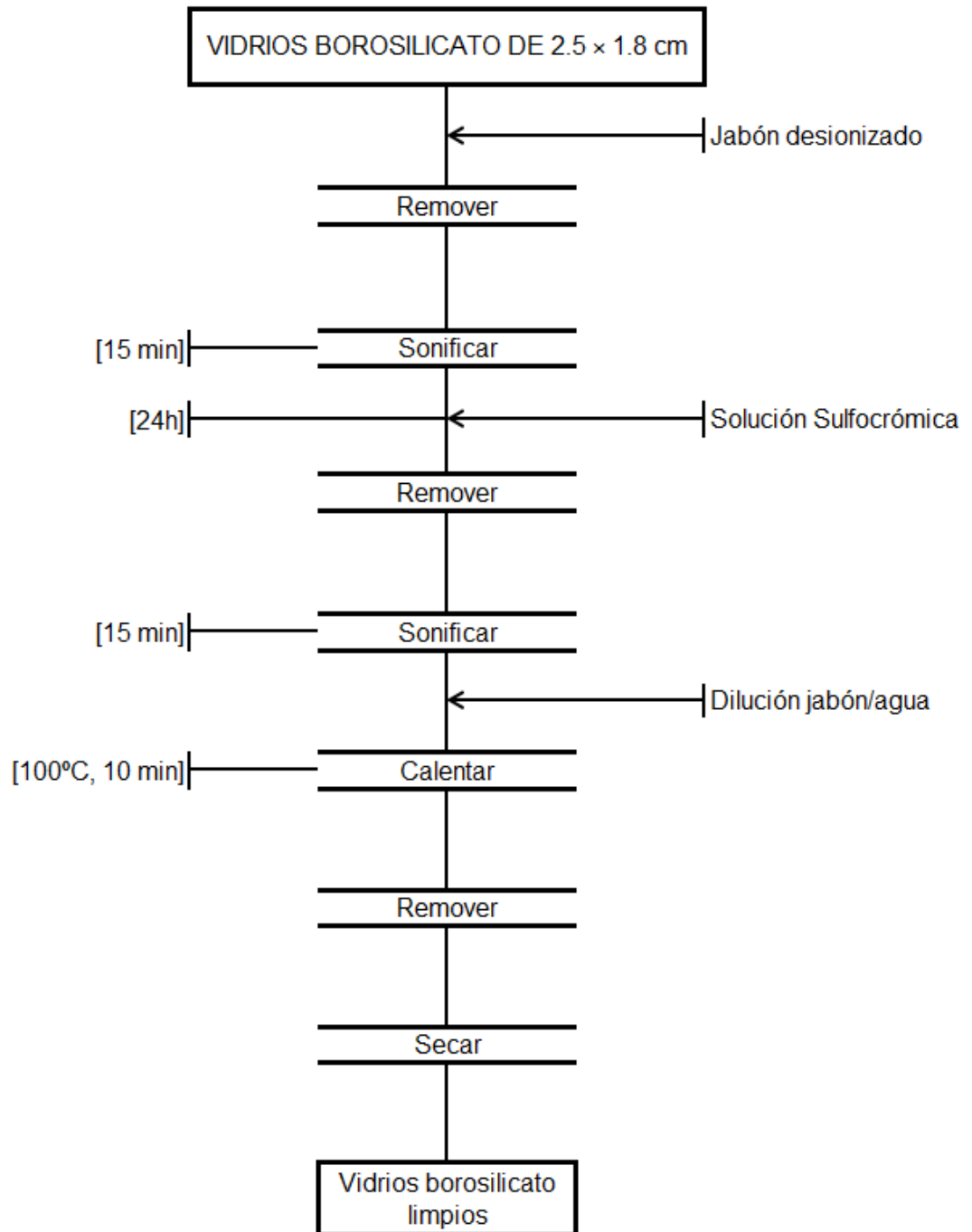
ZHENG,Lingling, et al. Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells. En: DALTON TRANSACTIONS. vol. 44, p. 10582-10593

ANEXOS

**ANEXO A.
PROTOCOLO DE DEPOSICIÓN POR LA TÉCNICA DE SPIN COATING**

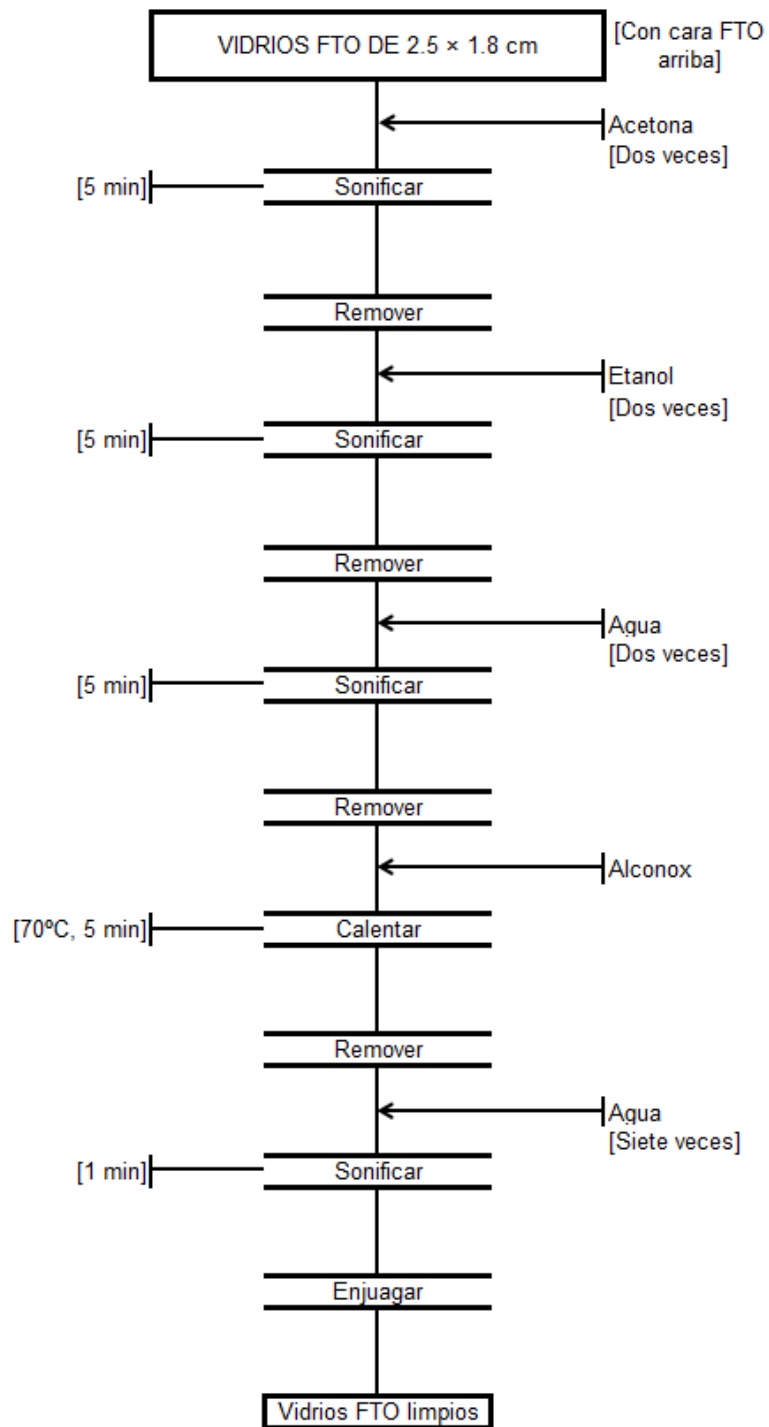


**ANEXO B.
PROTOCOLO DE LAVADO DE VIDRIOS DE BOROSILICATO¹⁰¹**



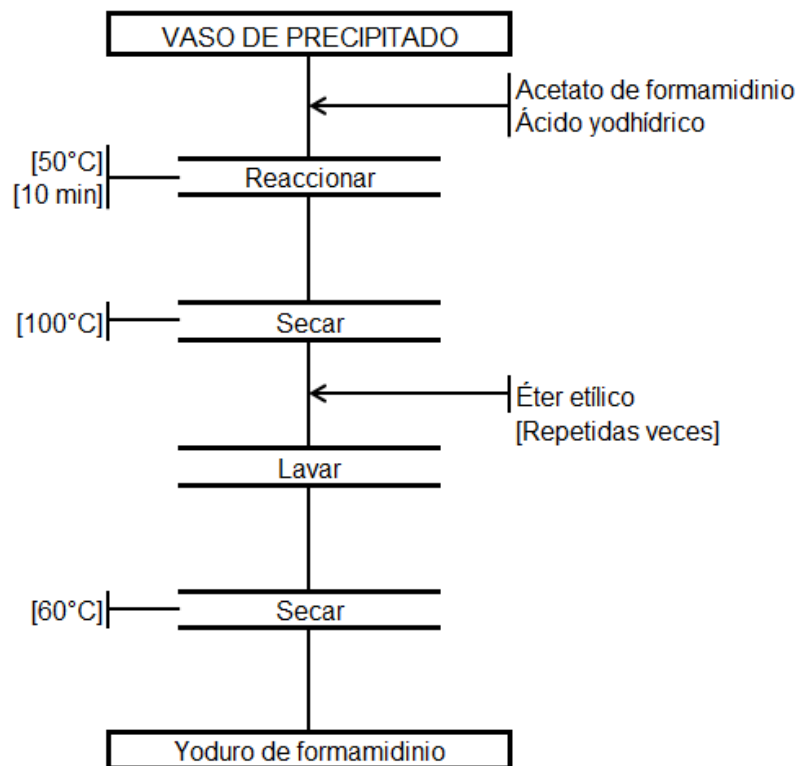
¹⁰¹ GRUPO DE MATERIALES SEMICONDUCTORES & ENERGÍA SOLAR DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. Protocolo de lavado de vidrios de borosilicato. [0]:2018

**ANEXO C.
PROTOCOLO DE LAVADO DE VIDRIOS FTO¹⁰²**



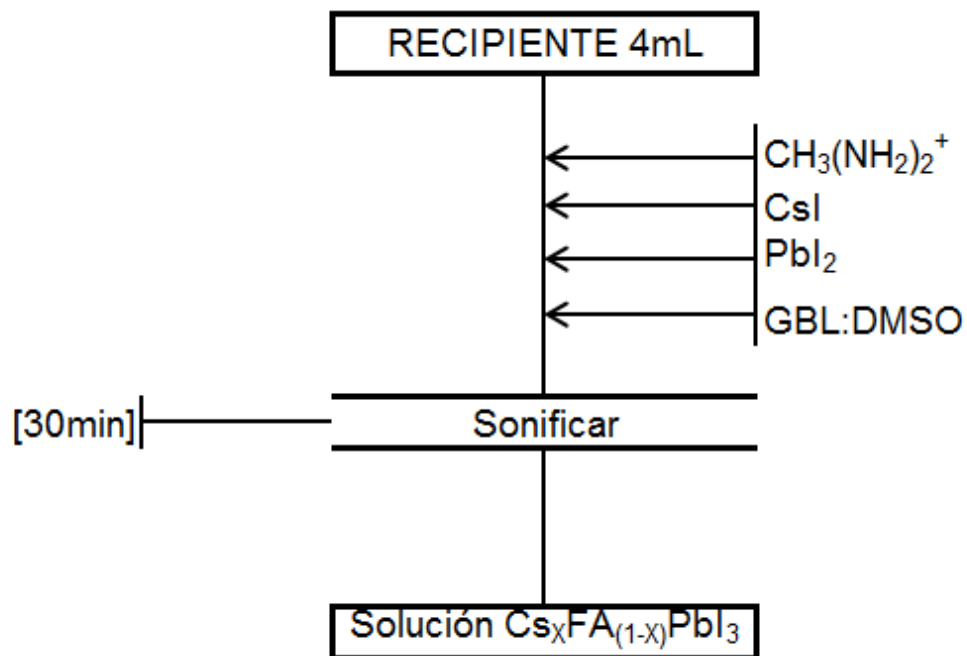
¹⁰² GRUPO DE MATERIALES SEMICONDUCTORES & ENERGÍA SOLAR DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. Protocolo de lavado de vidrios FTO. [0]:2018

ANEXO D.
PREPARACIÓN DEL PRECURSOR YODURO DE FORMAMIDINIO $\text{CH}_3(\text{NH}_2)_2^+$
(FAI)¹⁰³



¹⁰³ EPERON, Supplementary Information. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. Op. cit, p. 982-988

**ANEXO E.
PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN $\text{Cs}_x\text{FA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$**



ANEXO F.
CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS DE LAS SOLUCIONES Cs_xFA_(1-x)PbI₃

Se realizaron seis concentraciones diferentes de las películas Cs_xFA_(1-x)PbI₃ en donde X corresponde a las concentraciones 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 y 0.30 de cesio. Se calcularon las concentraciones estequiométricas para 100μL de cada solución dando como resultado:

- 1MFAI – 0.9M Pbl₂

$$0.90M PbI_2 \times 1e^{-4}L \times 461g/mol PbI_2 = 0.0415g PbI_2$$

$$1M FAI \times 1e^{-4}L \times 171.97g/mol FAI = 0.0172g FAI$$

- 0.95M FAI – 0.05M Csl – 0.90M Pbl₂

$$0.90M PbI_2 \times 1e^{-4}L \times 461g/mol PbI_2 = 0.0415g PbI_2$$

$$0.95M FAI \times 1e^{-4}L \times 171.97g/mol FAI = 0.0163g FAI$$

$$0.05M Csl \times 1e^{-4}L \times 259.81g/mol Csl = 0.0013g Csl$$

- 0.90M FAI – 0.10M Csl – 0.90MPbl₂

$$0.90M PbI_2 \times 1e^{-4}L \times 461g/mol PbI_2 = 0.0415g PbI_2$$

$$0.90M FAI \times 1e^{-4}L \times 171.97g/mol FAI = 0.0155g FAI$$

$$0.10M Csl \times 1e^{-4}L \times 259.81g/mol Csl = 0.0026g Csl$$

- 0.85M FAI – 0.15M Csl – 0.90MPbl₂

$$0.90M PbI_2 \times 1e^{-4}L \times 461g/mol PbI_2 = 0.0415g PbI_2$$

$$0.85M FAI \times 1e^{-4}L \times 171.97g/mol FAI = 0.0146g FAI$$

$$0.15M Csl \times 1e^{-4}L \times 259.81g/mol Csl = 0.0039g Csl$$

- 0.80M FAI – 0.20M Csl – 0.90MPbl₂

$$0.90M PbI_2 \times 1e^{-4}L \times 461g/mol PbI_2 = 0.0415g PbI_2$$

$$0.80M FAI \times 1e^{-4}L \times 171.97g/mol FAI = 0.0138g FAI$$

$$0.20M Csl \times 1e^{-4}L \times 259.81g/mol Csl = 0.0052g Csl$$

- 0.80M FAI – 0.20M Csl – 0.90MPbl₂

$$0.90M PbI_2 \times 1e^{-4}L \times 461g/mol PbI_2 = 0.0415g PbI_2$$

$$0.70M FAI \times 1e^{-4}L \times 171.97g/mol FAI = 0.0120g FAI$$

$$0.30M Csl \times 1e^{-4}L \times 259.81g/mol Csl = 0.0078g Csl$$