

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-**

MATEMÁTICAS

MAESTRÍA EN FÍSICA



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PEROVSKITAS
FOTOLUMINISCENTES**

TESIS

QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN FÍSICA

PRESENTA:

LIC. FERNANDO QUINTERO BORBÓN

DIRECTORES DE TESIS:

DR. FRANCISCO SERVANDO AGUIRRE TOSTADO

DR. CRISTO MANUEL YEE RENDÓN

Culiacán, Sinaloa, México, 24 de junio de 2022



Dirección General de Bibliotecas
Ciudad Universitaria
Av. de las Américas y Blvd. Universitarios
C. P. 80010 Culiacán, Sinaloa, México.
Tel. (667) 713 78 32 y 712 50 57
dgbuas@uas.edu.mx

UAS-Dirección General de Bibliotecas

Repositorio Institucional Buelna

Restricciones de uso

Todo el material contenido en la presente tesis está protegido por la Ley Federal de Derechos de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

Queda prohibido la reproducción parcial o total de esta tesis. El uso de imágenes, tablas, gráficas, texto y demás material que sea objeto de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente correctamente mencionando al o los autores del presente estudio empírico. Cualquier uso distinto, como el lucro, reproducción, edición o modificación sin autorización expresa de quienes gozan de la propiedad intelectual, será perseguido y sancionado por el Instituto Nacional de Derechos de Autor.

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-No Comercial
Compartir Igual, 4.0 Internacional



AGRADECIMIENTOS

A mi familia por su apoyo incondicional que siempre me han brindado en todas mis metas y por alentarme a siempre seguir superándome.

Al Dr. Cristo Manuel Yee Rendon y al Dr. Francisco Servando Aguirre Tostado por todo el conocimiento y guía que me brindaron, la cual fue fundamental para el desarrollo de este proyecto.

A mis compañeros de maestría por tantas horas de estudio juntos y hacer más ameno este camino. A mis amigos, que en todo momento mostraron apoyo y confianza para poder realizar este trabajo.

A la Facultad de Ciencias Físico–Matemáticas (FCFM) de la Universidad Autónoma de Sinaloa y sus docentes, por la gran formación académica que me brindo.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) subsede Monterrey, por facilitarme el uso de sus equipos y laboratorios que fueron indispensables para la realización de este trabajo.

También agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme el apoyo económico con la beca no. 1077772, el cual fue indispensable para la realización de mis estudios.

Por último, a la Universidad Autónoma de Sinaloa por el financiamiento del Proyecto Profapi con clave PRO_A1_013: “Síntesis y Caracterización de Perovskitas Fotoluminiscentes”

ABSTRACT

Nowadays, the development and research of semiconductor materials are an essential part of the technological progress of materials. Devices such as light-emitting diodes, lasers, and solar cells, among others, base their operation on the optoelectronic properties of semiconductors. Thus, it is necessary to find and develop better materials that allow improving and expanding the applications of these devices. This work reports the study carried out on the synthesis of photoluminescent perovskites $\text{Cs}_x\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$, varying the nominal $\text{CsCl}:\text{PbBr}_2$ ratio, by the Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition (AACVD) technique to optimize the emission photoluminescence of these perovskites. The optical, structural, and electronic properties are studied to understand the material in question. Emphasis is placed on the luminescence emission mechanism that occurs in these materials. It is found that, for the perovskite family, the emissions are centered at energies of 2.55 eV, which corresponds to the blue-cyan color, with which the material can be used for applications such as light-emitting diodes in the visible range of the electromagnetic spectrum.

RESUMEN

Hoy en día el desarrollo e investigación de materiales semiconductores forman parte esencial del avance tecnológico de materiales. Dispositivos como diodos emisores de luz, láseres, celdas solares, entre otros basan su funcionamiento en las propiedades optoelectrónicas de semiconductores. Así, es necesario encontrar y desarrollar mejores materiales que permitan mejorar y ampliar las aplicaciones de estos dispositivos. En este trabajo se reporta el estudio realizado sobre la síntesis de perovskitas fotoluminiscentes $\text{Cs}_x\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$, variando la relación nominal $\text{CsCl}:\text{PbBr}_2$, por la técnica de Deposición Química de Vapor Asistido por Aerosol (AACVD) con el objetivo de encontrar una optimización de la emisión fotoluminiscente de éstas perovskitas. Se estudian las propiedades ópticas, estructurales y electrónicas con el objetivo de poder comprender el material en cuestión. Se hace énfasis en el mecanismo emisión de luminiscencia que ocurre en estos materiales. Se encuentra que, para la familia de perovskita, las emisiones se centran en energías de 2.55 eV, el cual corresponde al color azul-cian, con lo que el material puede ser utilizado para aplicaciones como diodos emisores de luz en el rango visible del espectro electromagnético.

ÍNDICE

I.	Introducción	13
II.	Justificación	16
III.	Hipótesis.....	17
IV.	Objetivos	17
	Objetivo general.....	17
	Objetivos particulares	18
V.	Marco Teórico	19
	Perovskitas	19
	Dispositivos basados en perovskitas	22
	Celdas fotovoltaicas:	22
	Diodos Emisores de Luz:	24
	Fotodetectores:	26
	Láseres:	27
	Estabilidad	Error! Bookmark not defined.
	Síntesis de Películas Delgadas de Perovskitas	28
	Caracterizaciones Ópticas	34
	Fotoluminiscencia	36
	Espectroscopía UV-Vis	41
	Caracterización estructural	43
	Difracción de Rayos X (XRD).....	43
	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	46
	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	49

Caracterización electrónica	50
Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)	50
VI. Metodología.....	55
Materiales y equipo.....	55
Preparación de Soluciones y Sustratos	59
Sistema de depósito de películas delgadas por AACVD	62
Experimentación.....	69
Equipo de caracterizaciones.....	72
VII. Resultados y Discusiones	75
Fotoluminiscencia	76
Transmitancia	83
XPS	84
SEM.....	90
AFM	96
XRD	99
VIII. Conclusiones.....	102
Trabajo futuro	103
IX. Bibliografía	105
X. Anexos	115
Substracción del background de la lámpara en los espectros de PL.....	115
Ajustes de PL de las muestras.	117
Espectros de Surveys de XPS.....	121
Ajuste de espectros de alta resolución de XPS.	124

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura de Perovskita [12].	20
Figura 2.-Luminiscencia de perovskitas variando el haluro (X=Cl, Br, I)	25
Figura 3.-Publicaciones sobre el tema de pervskitas por año de 1990-2020	30
Figura 4.- Deposito por AACVD	33
Figura 5.- Reacciones en el proceso de AACVD	34
Figura 6 Esquema de los diferentes procesos ópticos al incidir luz en un medio.	35
Figura 7.- Etapas de la fotoluminiscencia.	37
Figura 8. Procesos de luminiscencia.	38
Figura 9 .- Diagrama de un experimento de espectroscopía de UV-VIS.	43
Figura 10.- Diagrama de la ley de Bragg.	45
Figura 11.- Configuración de un microscopio de barrido electrónico.	47
Figura 12.- Configuración de un microscopio de fuerza atómica	50
Figura 13.- Fenómeno de fotoelectrones emitidos por rayos x incidentes en una superficie.	52
Figura 14.- Diagrama del proceso de XPS, donde se muestra la eyección de un electrón 1s.	53
Figura 15.- Relación de áreas de los picos de XPS [61]	54
Figura 16.- Precursores y solventes usados en la síntesis. A) PbBr ₂ .B) CsCl. C) N,N-Dimetilformamida (DMF).D)Metanol.	57
Figura 17.- Solución preparada de PbBr ₂ en DMF	60
Figura 18.-Sustratos de vidrio limpios	62
Figura 19.- Sistema de depósito AACVD	63
Figura 20.- Fotografía de la película sintetizada en los sustratos sobre la placa de calentamiento.	64
Figura 21.- Diagrama del transporte de flujos en el sistema de AACVD.	65
Figura 22.- Síntesis de películas delgadas de perovskitas a diferente humedad en el ambiente.	67
Figura 23. Boquilla sucia	68
Figura 24.- Diagrama de boquilla exterior e interior.	68
Figura 25.- Película sintetizada con boquilla interior y exterior sin separación.	69

Figura 26.- Gráfica modelo de la optimización de la fotoluminiscencia en función de la variación de la relación molar CsCl:PbBr ₂	70
Figura 27.- Arreglo experimental para el depósito de películas delgadas de perovskitas por AACVD.....	71
Figura 28.-Set de películas de perovskitas con la variación de la relación molar CsCl:PbBr ₂	72
Figura 29.- Películas de perovskitas sintetizadas por AACVD. A la izquierda se encuentran bajo luz blanca y a la derecha bajo una lámpara de UV.	76
Figura 30. Fotoluminiscencia de perovskitas de CsPbBr ₂ Cl en función de la variación de la relación molar nominal CsCl/PbBr ₂	77
Figura 31.- Luminiscencia total de las muestras en función de la relación CsCl/PbBr ₂ .	78
Figura 32.- Ajuste del espectro de fotoluminiscencia de la muestra M2_12.....	79
Figura 33.- Luminiscencia total de los picos de emisión en las muestras en función de la relación molar CsCl/PbBr ₂	80
Figura 34.- Corrimiento de energías de los picos de emisión de las muestras en función de la relación CsCl/PbBr ₂	81
Figura 35.- FWHM de los picos de emisión de fotoluminiscencia.	82
Figura 36.- Espectros de transmitancia.....	84
Figura 37.- Espectros de alta resolución de XPS de los orbitales C1s, O1s, Na2s y Si2p.....	85
Figura 38.-Espectros de alta resolución de XPS de los orbitales Cs3d, Pb4f, Br3d y Cl2p.....	86
Figura 39.- Composición relativa de los elementos de la perovskita.....	87
Figura 40.- Relaciones de estequiometría de la perovskita, X/A y X/B.	88
Figura 41.- Composiciones atómicas relativas de los precursores.	89
Figura 42.- Micrografías de las películas M2_2, M2_3, M2_6, M2_12, M2_24, M2_48 y M0_2 a 20000 y 5000 aumentos.	91
Figura 43.- Histogramas del tamaño de granos de cristales en nm para las muestras M2_2, M2_3, M2_6, M2_12, M2_24, M2_48 y M0_2.....	93
Figura 44 .- Micrografías de sección transversal de las muestras M2_2, M2_3, M2_6, M2_12, M2_24, M2_48 y M0_2 a 50,000 aumentos.	95

Figura 45.-Micrografías de AFM de las muestras M0_2, M2_48 y M2_24 en un área de 10 μm	Error! Bookmark not defined.
Figura 46.-Micrografías de AFM de las muestras M2_12, M0_6, M2_3 y M2_2 en un área de 10 μm	98
Figura 47.- Difractogramas de las muestras de perovskitas.	100
Figura 48.- Difractograma reportado de la perovskita CsPbBr ₂ Cl.	101
Figura 49.- Difractograma reportado de PbBr ₂	102
Figura 50.- Señales experimentales de fotoluminiscencia de la muestra M_12 y el sustrato.	115
Figura 51.- Señal de fotoluminiscencia de la muestra M2_12 sin background.....	116
Figura 52.- Ajuste de PL de la muestra M0_2.	117
Figura 53.- Ajuste de PL de la muestra M2_48.	118
Figura 54.- Ajuste de PL de la muestra M2_24.	118
Figura 55.-Ajuste de PL de la muestra M2_12.	119
Figura 56.- Ajuste de PL de la muestra M2_8.	119
Figura 57.- Ajuste de PL de la muestra M2_6.	120
Figura 58.- Ajuste de PL de la muestra M2_3.	120
Figura 59.- Ajuste de PL de la muestra M2_2.	121
Figura 60.- Espectros surveys de xps de las muestras M2_2 y M2_3.	122
Figura 61.- Espectros surveys de xps de las muestras 2_6 y M2_12	123
Figura 62.-Espectros surveys de xps de la muestra 2_24.....	124
Figura 63.- Ajuste de espectro de XPS de C1s de la muestra M2_2.	127
Figura 64.- Ajuste de espectro de XPS de O1s de la muestra M2_2.	127
Figura 65.- Ajuste de espectro de XPS de Na2s de la muestra M2_2.	128
Figura 66.- Ajuste de espectro de XPS de Si2p de la muestra M2_12.	128
Figura 67.- Ajuste de espectro de XPS de Cs3d de la muestra M2_2.	129
Figura 68.- Ajuste de espectro de XPS de Pb4f de la muestra M2_2.	129
Figura 69.- Ajuste de espectro de XPS de Br3d de la muestra M2_2.	130
Figura 70.-Ajuste de espectro de XPS de Cl2p de la muestra M2_2.	130

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Especificaciones de los precursores usados en la síntesis de perovskitas. ..	56
Tabla 2.- Pasos de la limpieza de sustratos.....	61
Tabla 3.- Parámetros de síntesis usados en las perovskitas.	66
Tabla 4.- Conjunto de muestras sintetizadas para las caracterizaciones.....	70
Tabla 5.- Set de muestras usados en las caracterizaciones respecto a su relación molar CsCl/PbBr ₂	75
Tabla 6.- Tamaños de cristales de la superficie de las muestras.....	92
Tabla 7.-Rangos de mediciones de los espectros de alta resolución de XPS.....	125
Tabla 8.- Energías de enlaces de los compuestos.....	126

I. Introducción

El avance tecnológico debido a la necesidad de nuevos y mejores productos en la industria optoelectrónica ha generado que el tema de materiales avanzados avance drásticamente en los últimos años [1]. El desarrollo en el ámbito de películas delgadas sigue avanzando en dispositivos optoelectrónicos como, LEDs, fotocatalizadores, láseres, celdas fotovoltaicas, entre otros. Estos dispositivos son útiles también en la búsqueda de energías alternas, ya que la energía que actualmente es la más utilizada en el mundo es la de los combustibles fósiles, pero ésta es dañina hacia el medio ambiente. En el 2020 el 72.9% de la energía producida en el mundo fue mediante combustibles fósiles, un 9% menos respecto al 2019 [2], lo que nos indica un crecimiento en el uso de energías alternas, las celdas fotovoltaicas pueden ser una alternativa, ya que buscan aprovechar la energía solar como fuente. El sol es una fuente de energía que es prácticamente inagotable, ya que éste funciona como un reactor de fusión nuclear que genera una irradiancia de 230 MW/m^2 en su superficie. De ésta irradiancia, a la atmosfera de la tierra llegan 1361 W/m^2 . Haciendo una estimación general, la energía que se recibe del sol cubre casi 6000 veces la energía consumida anualmente en el mundo. Se calcula que cubriendo el 4% de la superficie mundial con paneles solares del 15% de eficiencia se puede cubrir la demanda de energía eléctrica mundial. Los avances en este ámbito han provocado el desarrollo de nuevas técnicas de síntesis que han hecho que éstas pasen de 0.5% de eficiencia en 1950 hasta un 40% en celdas multiunión [3]. Hoy en día, las celdas fotovoltaicas que se encuentran en el mercado se pueden dividir en, basadas en silicio cristalino, basadas en películas delgadas (CdTe, CIGS, Perovskitas) y celdas multiunión. Las primeras

representan el 90% del mercado y las celdas multiunión son las que se utilizan en la industria aeroespacial y pueden llegar a tener eficiencias muy altas pero su costo a su vez es también muy elevado. Es aquí cuando se introducen las perovskitas, éstas son materiales que llamaron su atención por su aparición en las celdas fotovoltaicas, ya que desde que apareció la primera celda fotovoltaica a base de perovskitas, pasaron de un 3% de eficiencia reportado en 2009 hasta un 25.5% eficiencia reportado en 2020 y en noviembre de 2021 una eficiencia de 29.2% de eficiencia; Superando a celdas basadas en otros materiales que tienen más de 40 años bajo estudio [4].

La alta eficiencia en conversión de luz de las perovskitas no solo se limitan a aplicaciones de celdas fotovoltaicas (PV), sino también en láseres, LEDs, centelladores, entre otros dispositivos. En el ámbito de los LEDs, las perovskitas son un gran candidato debido a sus altas propiedades optoelectrónicas [5]. Lo que las hace competitivas son su eficiencia, bajo costo, sus propiedades eléctricas y sus propiedades ópticas tales como su band Gap modificable, entre otras. En el área de láseres, debido a su alta luminiscencia también están siendo un foco de estudio, donde se han desarrollado ya diferentes láseres basados en perovskitas con diferentes longitudes de onda de emisión, lo cual es también uno de los aspectos que llama el interés sobre éstas, su band gap modificable [6]–[8].

Sin embargo, el desarrollo de dispositivos basados en perovskitas se ha visto limitado por su estabilidad, la dificultad de escalar su proceso de fabricación y la síntesis de películas en áreas grandes (mayores a 1cm^2) con una baja densidad de defectos. En este sentido se han desarrollado las llamadas perovskitas híbridas, donde se sustituye

una parte orgánica como puede ser el Metilamonio, por una inorgánica, como lo puede ser el Cesio.

La técnica de síntesis más empleada para la síntesis de perovskitas es la llamada técnica de Spin Coating, que consiste en colocar el material que quiere ser aplicado sobre el centro del sustrato, el cual es puesto a girar haciendo que el material se esparza uniformemente por el sustrato mediante la fuerza centrífuga. Esta técnica tiene como desventajas que es un proceso discontinuo con un bajo rendimiento de material respecto al volumen de solución y el área de la película delgada es limitada. Por lo que es de interés investigar perovskitas que tengan mayor estabilidad ambiental con una buena calidad en películas delgadas mediante alguna técnica que permita mejorar estas condiciones y nos ofrezca otras ventajas que no puede ofrecer la técnica de Spin Coating.

En el presente trabajo, estudiaremos la síntesis y caracterización de perovskitas de haluro de plomo y cesio, ya que las perovskitas de Cesio han probado ser más estables [9]. Crecidas mediante Assisted Aereosol Chemical Vapor Deposition (AACVD) la cual nos permite tener películas de alta calidad y de un área más grande mediante un proceso continuo, más económico y que muestra más potencial de escalabilidad. Y que éstas puedan ser usadas en el desarrollo de nuevos dispositivos optoelectrónicos.

II. Justificación

Las excelentes propiedades optoelectrónicas de las perovskitas las sitúan como un gran prospecto para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, pero debido a sus dificultades que muestran tal como su estabilidad y depósito de áreas grandes, entre otras ya mencionadas, hace que sea de gran interés estudiar la síntesis de perovskitas. Es por ello que es de interés científico el estudiar perovskitas que tengan buenas propiedades optoelectrónicas, pero a su vez con una buena estabilidad y con una buena calidad. El depósito de películas delgadas de perovskitas por técnicas como AACVD es un tema reciente, con resultados prometedores con la posibilidad de obtener una composición controlada y una alta tasa de crecimiento. Sin embargo, es la gran versatilidad de esta técnica lo que puede hacer complejo el estudio de cómo impacta cada parámetro de depósito como la temperatura, el flujo del gas acarreador, distancia de depósito, solvente, número de ciclos y velocidad del motor en las características morfológicas, eléctricas y ópticas de las películas. En este sentido, a la fecha existen muy pocos estudios sobre el impacto que tienen estos parámetros para obtener películas de perovskitas por AACVD.

Es por esto por lo que se considera una necesidad profundizar en este tema por su relevancia actual, ya que es una técnica de depósito alternativa con un gran potencial de escalabilidad y reproducibilidad a nivel industrial, que puede ser empleada para sintetizar las perovskitas con mejor estabilidad.

En el presente proyecto de tesis se enfoca en investigar los parámetros para el depósito de películas delgadas de perovskitas inorgánicas de Haluro de Plomo y Cesio

por AACVD, con el fin de optimizar la fotoluminiscencia que éstas tienen. Esto, variando las concentraciones de Cs en las películas para potencialmente ser aplicadas en dispositivos optoelectrónicos. La investigación de estos parámetros y su relación con las propiedades obtenidas a partir de la caracterización de las películas como lo son: XPS (Espectroscopía de rayos X), XRD (Difracción de rayos X), SEM (Espectroscopía electrónica de barrido), AFM (Microscopia de fuerza atómica), PL (Fotoluminiscencia), Transmitancia. Esto puede generar conocimiento sobre películas delgadas de perovskitas sintetizadas a través de la técnica de síntesis AACVD.

III. Hipótesis

Es posible elucidar una relación entre la estructura electrónica y cristalina de perovskitas híbridas e inorgánicas con los fenómenos fotofísicos involucrados, tanto de excitación como de emisión, que nos permita determinar el origen físico de la fotoluminiscencia.

IV. Objetivos

Objetivo general

- Estudiar las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales de perovskitas híbridas e inorgánicas crecidas por AACVD.

Objetivos particulares

- Sintetizar perovskitas híbridas e inorgánicas mediante la técnica de AACVD.
- Caracterizar las propiedades ópticas de las perovskitas mediante técnicas de caracterización como lo son; transmitancia y fotoluminiscencia.
- Caracterizar las propiedades electrónicas de las perovskitas mediante XPS.
- Caracterizar las propiedades estructurales y microestructurales de las perovskitas mediante técnicas como XRD, SEM, AFM.
- Analizar las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales de las perovskitas, y correlacionar las mismas con los fenómenos fotofísicos involucrados.

V. Marco Teórico

Perovskitas

Se llama perovskita a los materiales con la fórmula química ABX_3 , se le dio este nombre a los materiales que llevan la estructura del titanato de calcio ($CaTiO_3$) descubierto en 1839 en las montañas Urales por Gustav Rose y nombrado así en honor a Lev Perovski. En la estructura ABX_3 , A y B son cationes y X es un anión, generalmente el catión A es más grande en tamaño que el catión B. La perovskita tiene diferentes fases, siendo la cúbica la más ideal debido a que la simetría favorece sus propiedades electrónicas y ópticas, pero las más comunes son las fases octaédricas y tetraédricas. La estructura cúbica ideal tiene al catión B en el centro de la estructura rodeado por una estructura octaédrica en la cual sus vértices los ocupa el anión X y ésta se encuentra dentro de una estructura cúbica en la que en sus vértices reside el catión A (véase figura 1). La celda unitaria de la fase cúbica ideal tiene el catión A en la posición de la esquina del cubo (0 0 0), al catión B en la posición de $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ y por último el anión X se posiciona en las posiciones $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$, $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ y $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Hay cuatro formas generales posibles para el pareo de los cationes: $A^+B^{+2}X_3^-$ (1:2), $A^{+2}B^{+4}2X_3^{-2}$ (2:4), $A^{+3}B^{+3}2X_3^{-2}$ (3:3) y $A^+B^{+5}2X_3^{-2}$ (1:5) [10]. Para poder estabilizar la estructura, el elemento A interactúa con la red B-X [11]. Existen muchos materiales que presentan esta estructura cristalina con diferentes propiedades como piezoeléctricos, termoeléctricos, conductores, semiconductores e incluso superconductores [5]. La composición más estudiada para las perovskitas es la $MAPbX_3$ donde MA es el ion orgánico metilamonio ($CH_3NH_3^+$) y X representa un haluro como lo puede ser Cloro (Cl),

Bromo (Br) y Iodo (I), aunque se puede llegar a tener composiciones tan complejas como perovskitas con tres tipos de catión y dos elementos como anión.

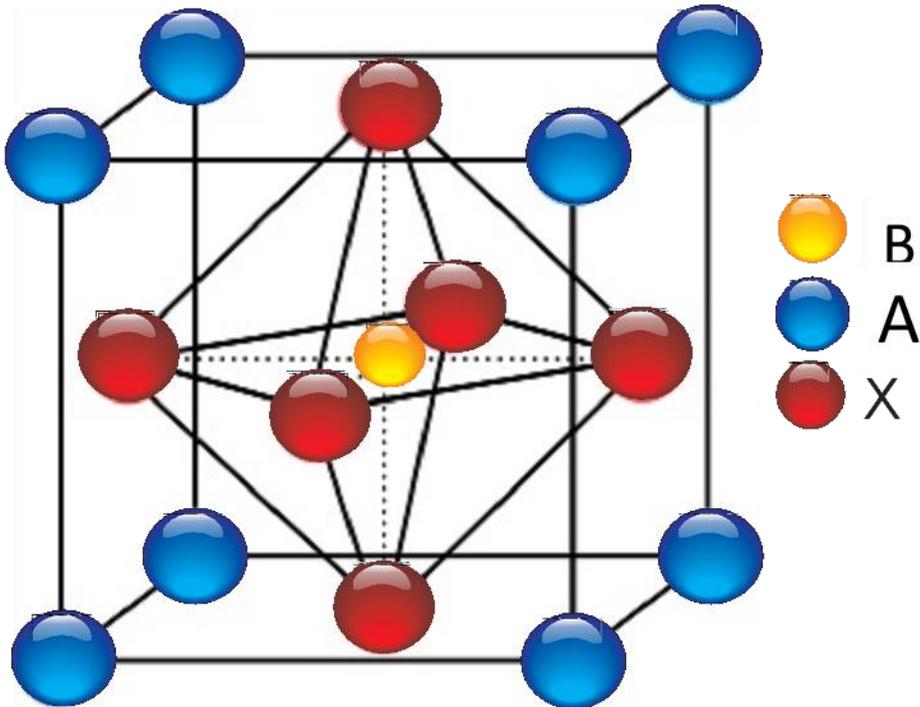


Figura 1.- Estructura de Perovskita [12].

Usualmente el catión A puede ser Ca, Cs, MA y FA (formamidinio). El catión B puede ser Ti, Pb, Sn y el anión X pueden ser haluros u oxígeno. En la estructura ideal, la distancia B-X es igual a $\frac{a}{2}$ (donde a es el parámetro de la celda unitaria) mientras que la distancia A-X es $\frac{\sqrt{a}}{2}$ y la siguiente relación entre los iones mantiene que $r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X)$. Se ha encontrado que la estructura cúbica se mantiene en el compuesto ABX_3 aunque la ecuación no obtiene exactamente éstas razones ideales. Como medición de la desviación de la situación ideal, Goldschmidt introdujo el factor de tolerancia (t), definido como la ecuación 1 [13].

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

donde r_A , r_B y r_X son los radios iónicos eficientes para los iones A, B y X respectivamente. Este factor define qué tan bien el catión A encaja en el espacio BX6. Cuando $t=1.0$, la perovskita es perfectamente cúbica, pero cuando $t<1$ se asocia a una distorsión octaédrica que modifica las propiedades eléctricas [14]. Sin embargo, es importante aclarar que la fórmula para calcular este factor está diseñada para óxidos y fluoruros, donde no se toma en cuenta el carácter polarizable (preferencias de orientación) de los elementos halógenos de las perovskitas híbridas, en el caso de las perovskitas híbridas, los valores se mantienen entre $0.813 < t < 1.107$ [15], lo cual resulta en tener diferentes propiedades optoelectrónicas como una mayor absorción luz y mayor movilidad de carga[16].

Otro factor estructural importante es el factor octaédrico μ que se calcula con la Ecuación 2.

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (2)$$

donde r_B y r_X son los radios iónicos del catión B y X respectivamente, que define la estabilidad de la estructura de las perovskitas. Para considerarse una estructura de perovskita estable este factor debe encontrarse en un rango de 0.44 a 0.90, calculado de forma experimental [17]. Este parámetro y el factor de tolerancia de Goldschmidt sugieren que la estructura cristalina es flexible a cambios en su composición, lo que permite considerar un rango amplio de cationes y aniones alternativos.

Dispositivos basados en perovskitas

En ésta sección hablaremos sobre las aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos de las perovskitas, éstas se utilizan en dispositivos como celdas fotovoltaicas, diodos emisores de luz, detectores, centelladores, entre otros, pero nos centraremos en los dos con más potencial actualmente que son las celdas fotovoltaicas y los diodos emisores de luz.

Celdas fotovoltaicas:

En la década de los 90, Mitzi y colaboradores comenzaron a investigar las propiedades optoelectrónicas de los perovskitas híbridas de haluro formadas por parte orgánica e inorgánica, donde en la forma ABX_3 "A" está ocupado por un catión orgánico o inorgánico como el metilamonio o el cesio, "B" por cationes del grupo IV (Sn, Pb) y X por aniones del grupo VII (Cl, Br, I). Las estructuras que se pueden encontrar son la cúbicas la tetragonal o la ortorrómbica [18]. Estos materiales presentan propiedades optoelectrónicas tales como, un elevado coeficiente de absorción en el espectro visible ($\sim 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$), un amplio espectro de absorción (cercano al UV hasta visible) y una elevada movilidad de portadores libres, entre otras.

La primera celda basada en perovskita fue MAPbI_3 con una eficiencia de 3.8 % en 2009 por Gratzel y colaboradores [19]. Sin embargo, presentó problemas de estabilidad debido a que contenía un electrolito líquido. En el año 2011 la eficiencia mejoró

obteniéndose un 6.5 %. Para este caso se emplearon nanocristales de MAPbI₃. Se usó una capa mesoporosa de óxido de titanio TiO₂ y se sustituyó el disolvente N,N dimetilformamida (DMF) por γ -butirolactona [19]. El siguiente paso tuvo lugar en el año 2012 con Snaith et al. y casi simultáneamente por Grätzel et al. quienes alcanzaron eficiencias de 7.6 y 9.7 % respectivamente, como capa activa igualmente se usó la perovskita MAPbI₃ además con el conductor de huecos sólido spiro-MeOTAD en el TiO₂ mesoporoso [20]. Después de esta interrupción, la investigación de las celdas solares a base de perovskitas se volvió de mucho interés en los próximos años. Eventualmente, la eficiencia de celdas solares subió a 22.1 % en 2016 [21]. En 2020 se reportó un 25.5% de eficiencia [22]. En noviembre de 2021 European Solliance Solar Research ha reportado el récord de eficiencia con un 29.2% de eficiencia en celdas fotovoltaicas y un 27.2% de eficiencia en tándems flexibles. Además de esto, un grupo de investigadores en julio de 2016 demostraron que las celdas PV (fotovoltaicas) de CH₃NH₃PbI₃ pueden alcanzar un pico teórico de eficiencia de aproximadamente 31% [23]. Por lo que son un gran prospecto de estudio. Además, las celdas PV basadas en perovskitas son más económicas de producir a gran escala, por la cual las hace todavía más atractivas. Las perovskitas más comunes están formadas por haluros de plomo como lo son PbI₂, PbCl₂ y PbBr₂, combinadas con metilamonio (MA), éstas presentan una alta absorción óptica en el espectro visible y un fácil procesamiento a bajas temperaturas. Esto hace que el costo de producción sea menor respecto a las celdas PV basadas en Si, pero como desventaja éstas tienen un grado de toxicidad mayor, y aún quedan problemas a resolver como su síntesis en grandes áreas, estabilidad ambiental, entre otros.

Diodos Emisores de Luz:

Los Diodos Emisores de Luz basados en Perovskitas (PeLEDs) han emergido como dispositivos de estado sólido con energías de emisión modificables y económicos comparados con los actuales en el mercado. La dinámica de los estados fotoexcitados, transporte de carga, estructura electrónica, recombinación no radiativa, formación de par electrón hueco, confinamiento de excitones, entre otros, son parte de las propiedades de estudio que hacen este material un objeto de estudio para mejorar el funcionamiento de los PeLEDs ya que entender estos procesos ayudaría a obtener una mayor eficiencia de conversión de energía en luminiscencia.

En la última década, se ha impulsado el desarrollo de mejoras en las propiedades optoelectrónicas de dispositivos LEDs [24]. Las perovskitas orgánicas-inorgánicas (híbridas) e inorgánicas de haluro con morfologías específicas son excelentes materiales debido a sus características optoelectrónicas [25]. Las perovskitas de haluro han ganado importancia sobre las perovskitas de óxido ABO_3 ya que las basadas en haluros son más eficientes en la conversión de la luz a carga y viceversa [26]. Así se tiene que las perovskitas de haluros han sido usadas para producir LEDs azules-verdes-rojos lo cual otorga una versatilidad de color en estos dispositivos. Las perovskitas presentan estas propiedades como alta pureza de color, una inyección de carga eficiente, buenas propiedades de transporte, más económicos y una emisión de luz en longitudes de onda modificables tal como se ve en la figura [27].

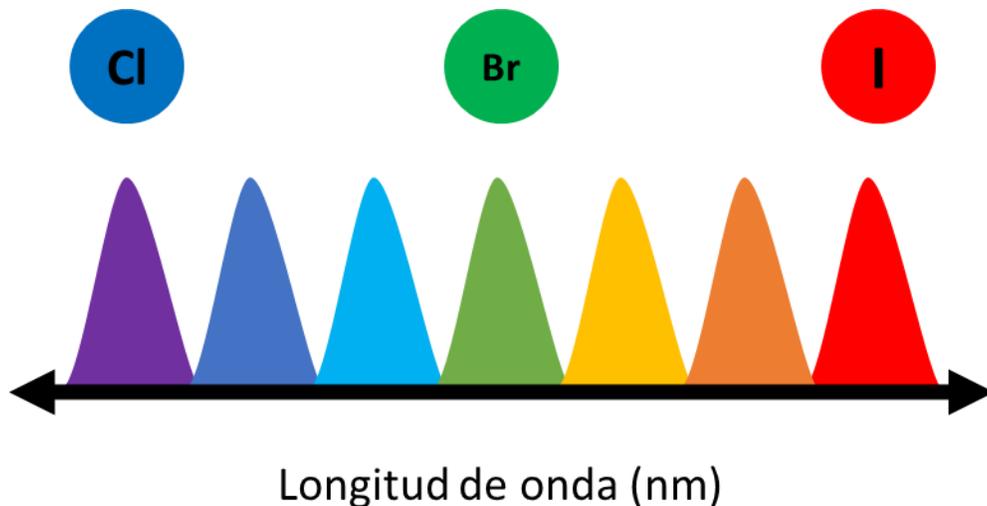


Figura 2.-Luminiscencia de perovskitas variando el haluro (X=Cl, Br, I).

Actualmente, los semiconductores inorgánicos como el InGaN o el AlGaIn requieren de procesos costosos de fabricación de alta temperatura y vacío debido a que requiere la inclusión de altas concentraciones de In en el ternario, dificultando su síntesis debido a la diferencia de temperaturas requeridas para evitar la segregación y/o evaporación del In y a la vez tener un crecimiento cristalino con una baja densidad de defectos. Además de no tener una emisión de color pura. La capacidad de modificación del band gap, la estrecha banda de emisión espectral y la facilidad de síntesis de perovskitas son ideales para desarrollar LEDs [28]. De hecho, aunque el estallido de las perovskitas se dio en celdas solares, la primera aplicación de éstas fue un LED, reportado en 1999 por Mitzi y colaboradores [29].

Actualmente se tienen PeLEDs con longitudes de onda que van desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo con eficiencias de hasta 21%. Además, se tienen picos de fotoluminiscencia de alta intensidad y estrechos (FWHM~20-30nm). Se ha encontrado que la tasa de recombinación radiativa es más alta para granos de menor tamaño

(<250nm), al contrario de las celdas solares donde se busca tener cristales más grandes, esto para evitar la recombinación radiativa, para emisores de luz se busca tener cristales más pequeños que favorezca la localización de los portadores de carga y por ende la recombinación radiativa [28].

Fotodetectores:

Los fotodetectores son capaces de detectar señales ópticas en una región espectral específica (ultravioleta, visible e infrarrojo) y convertirla en una señal eléctrica. Recientemente se ha mirado hacia las perovskitas híbridas e inorgánicas para este tipo de dispositivos, debido a su band gap modificable, alto coeficiente de absorción, y una alta generación de portadores de carga, así como una larga longitud de difusión del excitón [30].

Partiendo de perovskitas de haluros de plomo, Fang y colaboradores fabricaron un fotodetector de bajo ruido y un tiempo de respuesta de 120 ns [31]. Liu y colaboradores reportaron fotoconductores basado en CsPbBr₃, el cual mostró una detectividad superior de 6×10^{13} Jones (La unidad de medida Jones es usada para caracterizar el rendimiento de fotodetectores con unidades $cm \cdot \sqrt{Hz}/W$), y siendo expuesto a la humedad del aire por 21 días, solo exhibió una degradación de 7% [32]. Yang y colaboradores reportaron un fototransistor de nanotubos de perovskitas de CsPbI₃ con una detectividad de 5.17×10^{13} Jones [33]. Ding y colaboradores fabricaron un fototransistor mediante una capa compuesta de nitrógeno dopado de puntos cuánticos de grafeno y perovskita, la cual pudo detectar una señal óptica desde 365 nm hasta

940 nm, con una respuesta de $1.92 \times 10^4 \text{ AW}^{-1}$ [34]. Sin embargo, las aplicaciones prácticas aún no se han alcanzado como se desean, debido a su toxicidad e inestabilidad.

Láseres:

Las propiedades optoelectrónicas de las perovskitas como un alto valor de PLQY (photoluminescence quantum yield), Band gap modificable, alto coeficiente absorción, baja densidad de defectos [35], una alta ganancia [36], alta densidad de portadores de carga. El primer reporte que se tiene de láseres basados en perovskitas fue en 1996 con películas policristalinas de $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NH}_3)\text{PbI}_4$ a una temperatura de 16K [37]. Subsecuentemente, en 2014, se logró reportar una ganancia óptica a temperatura ambiente en películas de perovskitas de haluros de plomo y metilamonio [37]. A su vez, se reportó el primer laser óptico de microcavidades de bombeo basado en perovskitas [38]. Se han reportado láseres basados en perovskitas con emisiones de energías que van desde 530 nm hasta 812 nm [39][40].

Estabilidad

Como se mencionó anteriormente, las perovskitas tienen potenciales propiedades optoelectrónicas, sin embargo, uno de los problemas principales de las perovskitas, es la inestabilidad ambiental que éstas tienen, son susceptibles a agentes externos y esto afecta su estabilidad. Factores como la humedad, oxígeno, luz UV, calor, degradan rápidamente sus propiedades optoelectrónicas. No obstante, se han realizado muchos

esfuerzos para estudiar el mecanismo de degradación y estrategias para mejorar la estabilidad de las perovskitas. La humedad y oxígeno pueden causar la formación de hidruros y causar un daño a la perovskita. Algunas de las formas de evitar éstas degradaciones es por el encapsulamiento del material en cuestión [41]. La degradación debido a luz UV se ha tratado utilizando filtros UV en los dispositivos basados en perovskitas.

Una de las principales soluciones que se han estudiado para este problema es la inclusión de Cs en el catión A, sustituyendo gradualmente al MA. Premkumar y colaboradores, realizaron un estudio sobre la afectación de la sustitución gradual del Cs en perovskitas de MAPbBr_3 y llegaron a la conclusión de que esto ayudaba en la estabilidad de la perovskita y aumentaba el tiempo de vida de PL de las perovskitas en el material [42].

Se han realizado otros reportes por la sustitución completa del catión A por Cesio, donde reportaron que la adición cesio aumenta la estabilidad térmica de la perovskita [41]. Damle y colaboradores estudiaron mediante espectroscopía Raman el efecto estructural de la inclusión del cesio en la perovskita, y concluyeron que el cesio hace más rígida la estructura al disminuir el parámetro de red y restringir modos vibracionales, generando un mejor ordenamiento de la estructura cristalina [43].

Síntesis de Películas Delgadas de Perovskitas

Una película delgada se entiende como un material donde su espesor va del rango desde nanómetros hasta varios micrómetros, aunque esto es relativo y depende de la

aplicación que se les quiera dar a éstas, y éstas son utilizadas en semiconductores y recubrimientos ópticos principalmente. Hay diferentes tipos de síntesis o depósito de películas delgadas que generalmente se pueden separar en dos grupos. Métodos químicos donde, un fluido que actúa como precursor es sujeto a un cambio químico en una superficie sólida dejando así una capa sólida, como lo pueden ser CSD o CBD (Chemical Solution Deposition y Chemical Bath Deposition respectivamente), el método de Langmuir-Blodgett, Spin Coating, Dip Coating, ALD (Atomic Layer Deposition), PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), CVD (Chemical Vapor Deposition), entre otros. Y métodos físicos donde el depósito es mediante el uso de mecánica, electromecánica o termodinámica para producir una película delgada, como lo son Thermal Evaporation, Electron Beam Evaporator, MBE (Molecular Beam Epitaxy), Sputtering, Pulsed Laser Deposition, Cathodic arc-Deposition, Electrohydrodynamic Deposition, entre otros [44].

Se tiene que al consultar los artículos y métodos de síntesis sobre este tema en Scopus, donde se consultaron los datos de número de publicaciones por búsqueda de palabras claves relacionadas al tema de perovskitas y se encuentra que el número de publicaciones ha ido en aumento con el tiempo y que a partir del 2013 se incrementó considerablemente, doblando la cantidad y para el año 2019 aumento en más de 10 veces como se muestra en la siguiente figura [45].

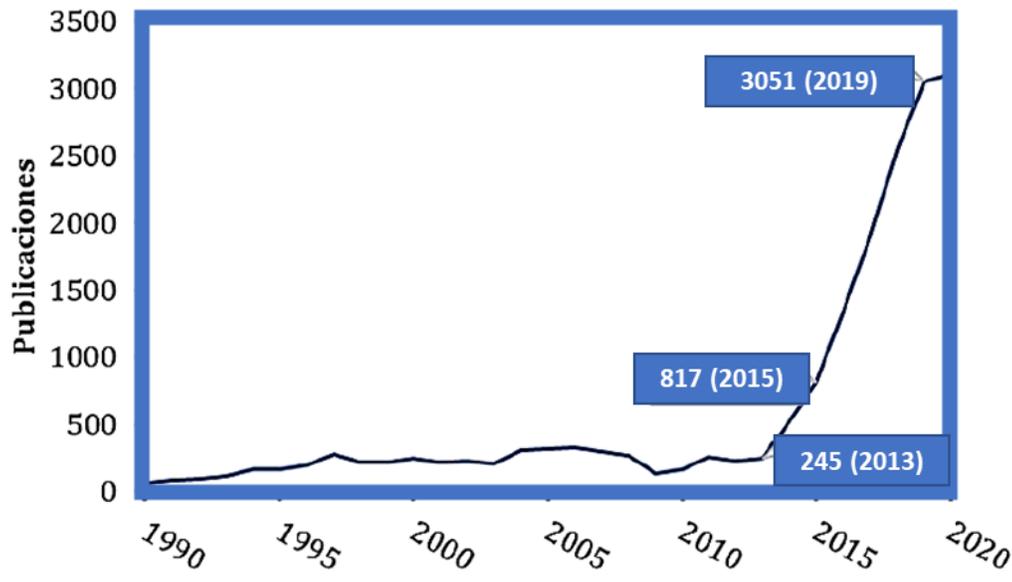


Figura 3.-Publicaciones sobre el tema de perovskitas por año de 1990-2020.

Sin embargo, existen pocos estudios que hablen sobre la síntesis de perovskitas por AACVD (Aerosol-assisted chemical vapor deposition) y de estos se puede observar que más de la mitad de los trabajos citados se utiliza la técnica de spin coating, donde la perovskita más estudiada es la MAPbI₃. Se puede notar que no hay muchas técnicas alternativas para la síntesis de estos materiales [45]. Actualmente la técnica que otorga una mayor calidad de películas delgadas de perovskitas es la técnica de spin coating. Ésta técnica es un procedimiento usado para depósito de películas delgadas, donde usualmente una cantidad de material es aplicada en el centro del sustrato, el cual está girando a baja velocidad o estático, y se empiezan a elevar las revoluciones para esparcir el material uniformemente mediante una fuerza centrífuga [46]. Los problemas que tiene ésta técnica es que es un proceso discontinuo con un rendimiento bajo del material respecto al volumen de la disolución y el área de la película es limitada. Una técnica que nos ayuda a solucionar estos problemas es la técnica CVD, que es un

proceso continuo y nos permite tener escalabilidad a áreas más grandes. En este trabajo utilizaremos la técnica AACVD, la cual es una variante de CVD.

Las técnicas de CVD consisten en la disociación y/o reacción de precursores gaseosos en un ambiente químicamente activo (calor, luz, plasma) para generar un producto sólido en forma de películas delgadas, recubrimientos, entre otros [47]. La técnica de CVD tiene ventajas y desventajas como todas las técnicas de depósito, como ventajas tenemos:

- Capacidad de producir alta densidad y pureza de los materiales
- Produce películas uniformes con una buena reproducibilidad y una tasa razonable de crecimiento.
- Control de la estructura cristalina, morfología de superficie y orientación de los productos mediante el control de los parámetros del proceso.
- Velocidad de deposición ajustable para obtener películas con diferentes propiedades dependiendo de su aplicación.
- Un costo razonablemente económico respecto a otras técnicas.
- Amplia flexibilidad en el uso de diferentes precursores químicos.
- Temperaturas de depósito relativamente bajas.

Y a su vez ésta técnica también tiene sus limitaciones como:

- Riesgos químicos y de seguridad causados por el uso de gases precursores tóxicos, corrosivos, inflamables y / o explosivos.

- Dificultad para depositar materiales multicomponentes con una estequiometría bien controlada utilizando precursores de fuentes múltiples porque diferentes precursores tienen diferentes tasas de vaporización.

Entre las variantes de la técnica CVD, está la técnica Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition (AACVD), donde el aerosol es generado por la atomización de los precursores químicos en pequeñas y finas gotas de líquido (aerosol). Las gotas son distribuidas a través de un medio gaseoso usando un generador de aerosol, este generador de aerosol puede ser electrostático o por medio de electro pulverización o bien por vibración ultrasónica. Los precursores pueden ser preparados disolviendo los productos químicos en un solvente (generalmente un solvente orgánico con alto punto de ebullición) o una mezcla de disolventes para ayudar a la vaporización de los productos químicos y proporcionar energía térmica adicional para la disociación o descomposición de los productos químicos. El aerosol generado se lleva a una zona con temperatura controlada, donde el disolvente es rápidamente evaporado o disociado, y los precursores químicos íntimamente mezclados sufren la subsecuente descomposición y / o reacción química cerca o en un sustrato para depositar la película deseada[48] (véase figura 4).

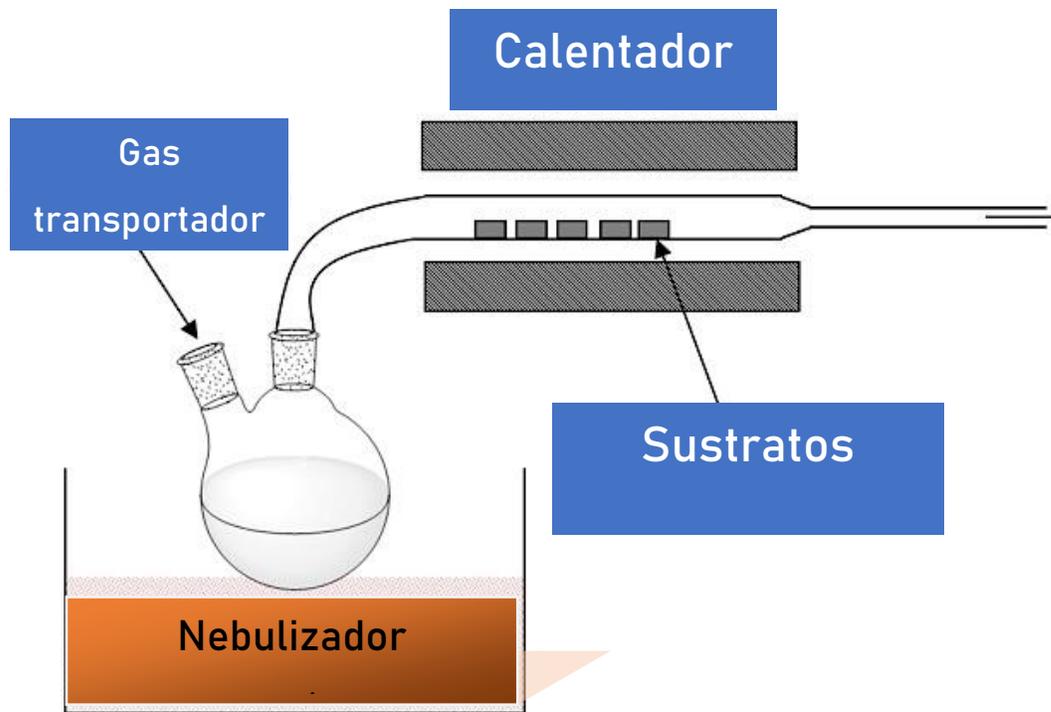


Figura 4.- Deposito por AACVD

El proceso de deposición por AACVD se divide en atomización o generación de aerosol, transporte y formación de la película. La atomización se puede dar por varias formas como se mencionó con anterioridad, por ejemplo, por vibración ultrasónica, aquí se emplea un dispositivo piezoeléctrico que vibra a altas frecuencias, produciendo gotas cuyo diámetro es inversamente proporcional a la frecuencia de excitación [49]. Al mismo tiempo que se generan las gotas, el gas acarreador o gas de arrastre, transporta el aerosol y hasta la superficie o sustrato donde se deposita. En este momento, las gotas de la solución precursora primero experimentan la evaporación del solvente y luego la evaporación del precursor antes de reaccionar en el sustrato. Una distinción entre el proceso de Spray Pírolisis y AACVD es que en el primero las gotas llegan al sustrato y ahí se da la

evaporación y subsecuente reacción de los precursores, mientras que en un proceso AACVD, la evaporación se da antes de que estos lleguen al sustrato [49]. En general, el proceso de AACVD para la formación de películas se puede resumir en los siguientes pasos como se ilustra en la figura 5 [50][45].

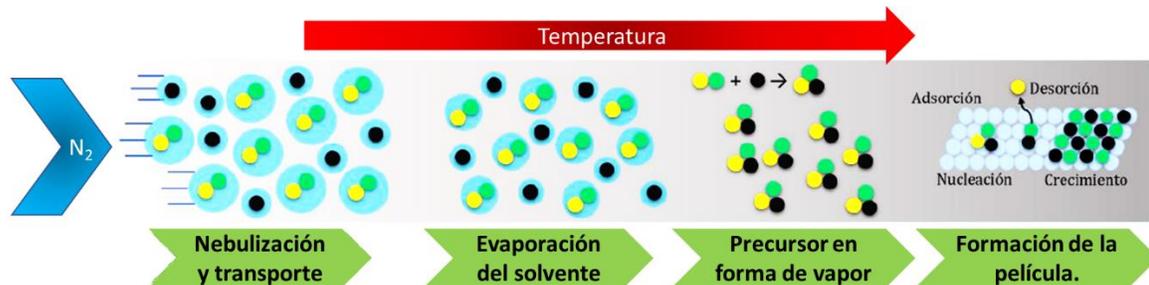


Figura 5.- Reacciones en el proceso de AACVD

En primer lugar, la reacción en fase vapor donde ocurre la mezcla de precursores (si hay más de dos precursores en la solución). En segundo lugar, la evaporación del solvente. Seguido de la adsorción de las especies en la superficie del sustrato, luego la nucleación y reacción de los precursores y por último la desorción de subproductos o residuos. La morfología y textura de las películas depositadas por este método están fuertemente influenciado por la temperatura de depósito y las propiedades del solvente elegido.

Caracterizaciones Ópticas

Para entender las propiedades ópticas de un material es necesario entender lo que sucede cuando un haz de luz interacciona con un material, ya que pueden ocurrir

diferentes procesos ópticos. La figura 6 muestra un esquema de los principales procesos que se dan en la interacción de radiación electromagnética con el sólido.

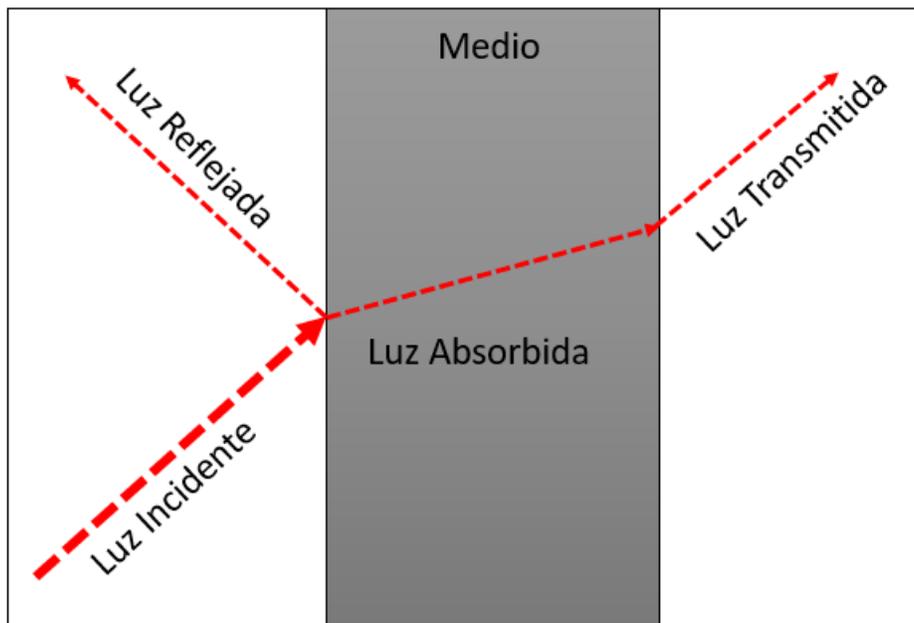


Figura 6 Esquema de los diferentes procesos ópticos al incidir luz en un medio.

Al incidir un haz de luz en un medio se tiene que, al llegar a la superficie del medio, una fracción de la luz incidente se refleja, la otra parte es transmitida a través del medio, alguna parte es absorbida y otra es transmitida a través de este. La energía de la parte absorbida puede ser disipada de diferentes formas, fonones o fotones. Y por último se puede tener una fracción que es transmitida a través del medio. Estos fenómenos dan lugar a distintos tipos de espectroscopías que otorgan información valiosa y fundamental sobre el material en cuestión.

Fotoluminiscencia

Dentro de los fenómenos que ocurren cuando la luz es absorbida en un medio, está el llamado fotoluminiscencia. La fotoluminiscencia (PL) es la emisión de luz de la materia debido a la absorción de radiación electromagnética.

En fotoluminiscencia el proceso de excitación se da debido a la absorción de radiación electromagnética, esto genera que un electrón en un estado basal en la banda de valencia pase a estar en un estado excitado en la banda de conducción, generando de igual manera un hueco en la banda de valencia. En este momento, el átomo o molécula se encuentran en un estado excitado y de no equilibrio, para volver a un estado de equilibrio, el átomo necesita ceder la energía sobrante, a esto se le llama relajación. Esto puede ocurrir por dos métodos, por medios radiativos (emisión de fotones) y medios no radiativos (fonones) (véase figura 7). El que el sistema elija una forma u otra de relajación depende de distribuciones de probabilidad, es decir, hay cierta probabilidad de que suceda el mecanismo de fotoluminiscencia. En un experimento de espectroscopía de fotoluminiscencia, uno busca que en el material en cuestión y los parámetros del experimento sean los adecuados para que la probabilidad de que ocurra el mecanismo de fotoluminiscencia sea suficiente para obtener un buen espectro.

Fotoluminiscencia

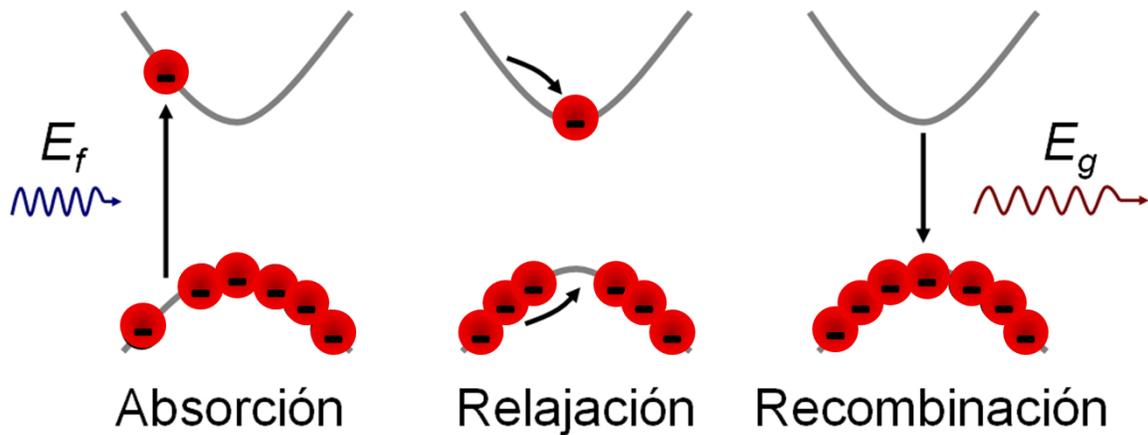


Figura 7.- Etapas de la fotoluminiscencia

El periodo de tiempo entre la absorción y la emisión puede variar desde el rango de femto-segundos para emisiones que involucran un electrón en un semiconductor, milisegundos en un proceso de fosforescencia en sistemas moleculares, y hasta minutos u horas bajo circunstancias especiales. La técnica de fotoluminiscencia es importante para medir la pureza y calidad de un cristal de semiconductores para la cuantificación de las formas del sistema de liberar energía [51].

En la técnica de fotoluminiscencia el interés principal se presenta en las transiciones radiativas. Éstas transiciones en la fotoluminiscencia en cristales semiconductores se pueden dar mediante diferentes procesos, estos se clasifican de dos formas dependientes de intensidad de excitación del cristal. Procesos de excitación débil, usando como excitación lámparas de descarga, lámparas incandescentes o láseres de gas de onda continua, con una potencia del orden de $0.01-10 \text{ W/cm}^2$. Y procesos de excitación fuerte, usualmente usando un láser de pulso con una intensidad del orden de

1kW-10MW/cm². En los procesos de excitación débil se tienen diferentes procesos de luminiscencia los cuales son (Ver figura 8.): [52].

- Recombinación radiativa de excitones libres, denotado como (FE) por sus siglas en ingles Free Excitón) o (X).
- Recombinación de pares Donor-Aceptor, denotado como (D⁰-A⁰).
- Recombinación de un hueco libre con un donador neutral, denotado como (h-D⁰).
- Recombinación de un electrón libre con un aceptor neutral, denotado como (e-D⁰).
- Recombinación de pares de electrón y hueco libres (e-h), también conocida como recombinaciones banda a banda.
- Recombinaciones de excitones ligadas a un donador neutral (D⁰-X).
- Recombinaciones de excitones ligadas a un aceptor neutral (A⁰-X).
- Recombinaciones de excitones ligadas a un donador ionizado (D⁺-X).
- Recombinaciones de excitones ligadas a un aceptor ionizado (A⁻-X).

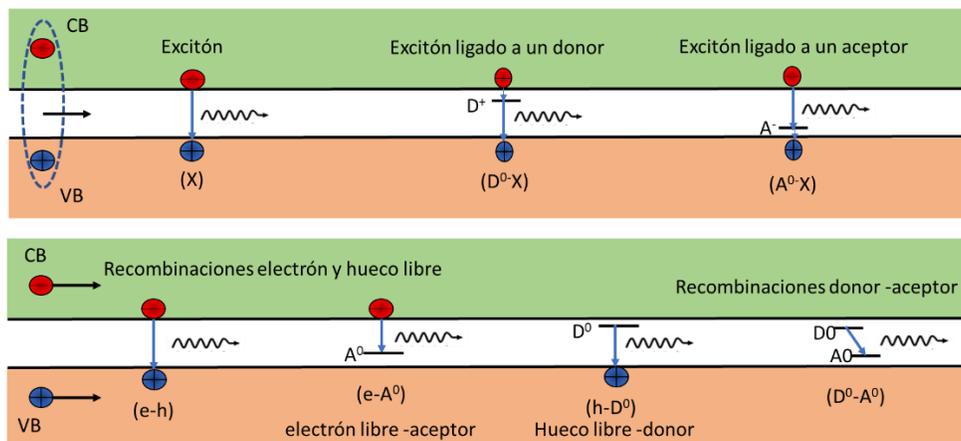


Figura 8.- Procesos de luminiscencia.

En el caso de los procesos de excitación fuerte pueden ocurrir los siguientes procesos.

- Decaimiento radiativo de una molécula excitónica.
- Luminiscencia debido a colisiones inelásticas de excitones (colisiones X-X).
- Luminiscencia de electrón-hueco en un líquido (EHL).
- Luminiscencia de un electrón-hueco en plasma (EHP).

Los procesos de excitación débil son los más comunes y se explican a continuación:

Recombinación de pares electrón-hueco libres: Cuando un electrón con una energía E_2 en la banda de conducción se encuentra cerca del mínimo de ésta, éste se recombina espontáneamente con un hueco situado en la banda de valencia con energía E_1 y vector de onda \mathbf{K}_0 . En la recombinación se emite un fotón de energía $h\gamma = E_2 - E_1$.

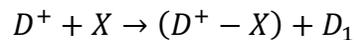
Recombinaciones de un electrón libre con un aceptor neutral ($e-A^0$) y de un hueco libre con un donador neutral ($h-D^0$): En un semiconductor, un átomo que es llamado impureza, en el cual su valencia es mayor o menor a la de los otros átomos de la red cristalina, se les llama donores o aceptores. Entonces ocurre la recombinación de un electrón libre en la banda de conducción con un hueco que se encuentra en el aceptor o un hueco libre se recombina con un electrón que se encuentra en el donador, teniendo como consecuencia la emisión de un fotón con energías $h\gamma = E_g - E_A$ para la transición ($e-A^0$) y $h\gamma = E_g - E_D$ para la transición ($h-D^0$). Donde E_g es la energía del band gap, E_A es la diferencia de energía entre la banda de valencia y la energía del aceptor y E_D es la diferencia de energía entre la banda de conducción y la energía del donador.

Recombinación de pares donor-aceptor (D^0-A^0): El donador otorga un electrón que se recombina con un hueco que cede el aceptor, emitiendo un fotón con una energía tal que

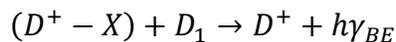
$$h\gamma = E_g - (E_A + E_D).$$

Recombinación excitónica: Al excitar un electrón y pasar a la banda de conducción y generar un hueco en la banda de valencia, el electrón y el hueco quedan ligados por la fuerza electromagnética. Al ocurrir la recombinación de estos, emiten un fotón de energía $h\gamma = E_g - E_X$ donde E_X es la energía del excitón.

Recombinaciones de excitones ligados a donores (D^+-X) y aceptores (A^-X) ionizados: Este proceso es descrito de la siguiente manera



Donde D_1 es la energía necesaria para iniciar la reacción. Luego sucede la siguiente reacción donde se emite el fotón.



Donde la energía del fotón es $h\nu_{BE} = E_g - E_X - D_1$.

La probabilidad de que ocurra cada una de estas transiciones es proporcional a la exponencial de $(k_B T)^{-1}$. Esto quiere decir que para favorecer el que ocurran estas transiciones es ideal tener el material en la menor temperatura posible.

En la fotoluminiscencia convencional (PL), el objetivo es medir el espectro de emisión para una excitación que es superior a la del band gap del material. En esta

configuración, el espectro se obtiene mapeando la energía o longitud de onda de la emisión de la muestra, la amplitud del espectro está íntimamente relacionado con los procesos de relajación de los estados excitados. La otra forma de fotoluminiscencia es llamada, fotoluminiscencia de excitación (PLE), aquí la detección se fija para un valor de la energía o longitud de onda, típicamente la energía de emisión en la que se está interesado estudiar, y lo que barre es la energía del haz de excitación de este modo, este espectro muestra la intensidad de la emisión como función de la energía de excitación, la PLE nos proporciona información sobre la fuerza de oscilador que describe la probabilidad de absorción o emisión de radiación electromagnética de las transiciones entre los niveles de energía de un átomo, y la densidad de estados en la vecindad del umbral de absorción, pero no nos otorga información sobre el tiempo de vida de estos.

Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica que nos permite determinar el valor del ancho de banda prohibida o band gap del material en cuestión. En esta técnica se mide la cantidad de luz que absorbe la muestra en función de la longitud de onda del haz, típicamente se emplea luz con una longitud de onda variable que va desde 200 nm hasta 800 nm, dependiendo del equipo y del arreglo experimental. Se expresa en función de transmitancia, que es la relación entre la intensidad final del haz que pasa a través de la muestra y la intensidad inicial del haz y en función de la transmitancia de la muestra que mide la intensidad de luz reflejada en

la muestra en función de la longitud de onda. También se puede expresar en forma de absorbancia, descrita por la siguiente ecuación [53].

$$\textit{Absorbancia} = \textit{Intensidad Inicial} - \textit{Transmitancia} - \textit{Reflectancia}$$

$$A = -\log (T + R)$$

Los espectros obtenidos con esta técnica describen el tipo de transiciones electrónicas entre bandas. La absorción ocurre cuando la frecuencia de la luz incidente es igual a la diferencia entre el estado basal (normalmente la banda de valencia) y el estado excitado de la muestra (normalmente la banda de conducción). Esta excitación promueve un electrón del estado basal al estado excitado que se representa en el espectro como una banda de absorción. Éstas pueden cambiar de posición o de forma según la composición de la muestra y su ambiente electrónico [53].

Los espectrofotómetros de UV-Vis contienen una fuente de luz, un monocromador y un detector. La fuente de luz debe ser la adecuada para el sistema que se quiere estudiar, entre las más usadas están las lámparas de deuterio o Xenón y tungsteno-halógeno que cubren diferentes rangos del espectro, las dos primeras cubren la región del ultravioleta y la segunda abarca la región visible e incluso puede llegar al infrarrojo cercano. El monocromador contiene varios elementos que permiten separar la longitud de onda deseada para el análisis, en algunos equipos se puede tener un separador de haz que permite poner la muestra y el blanco para ser analizados al mismo tiempo. El detector se encarga de medir la luz después de atravesar la muestra, estos pueden ser fotodiodos o tubos multiplicadores de diferentes materiales, que como función principal se encargan de convertir la luz en una señal medible aprovechando el efecto

fotoeléctrico, donde los fotones que inciden en un material resultan en la emisión de electrones [53](Ver figura 9).

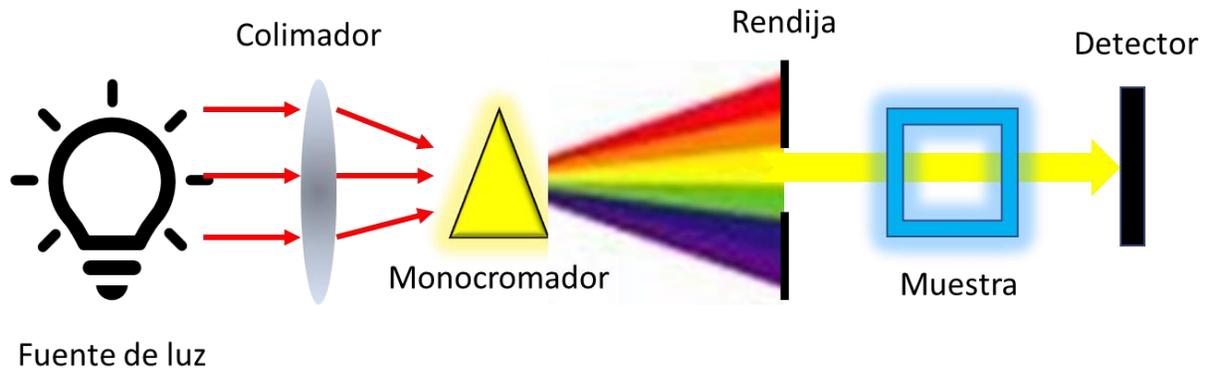


Figura 9 .- Diagrama de un experimento de espectroscopía de UV-vis.

Caracterización estructural

Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X o XRD (X-Ray Diffraction) por sus siglas en inglés, hace referencia al fenómeno físico de la interacción de rayos x con un sólido cristalino. Cuando rayos X inciden sobre materia son dispersados por la densidad electrónica, estos procesos normalmente son dispersados de manera aleatoria, pero sucede que debido a la periodicidad del sólido cuando las condiciones son correctas, la dispersión de planos atómicos del sólido interfiere de manera constructiva, dando lugar a lo que se denomina picos de difracción. Así, de los patrones de difracción es posible reconstruir el ordenamiento cristalino, así como estudiar que fases están presentes, orientación

preferencial de las mismas propiedades microestructurales, como el tamaño de cristal y el estrés residual [54].

Los rayos X son ondas electromagnéticas de alta frecuencia o longitud de onda corta, en el rango de 0.01nm a 10 nm, que corresponden a las distancias típicas entre planos atómicos de un cristal, lo que permite que se puedan difractar por el cristal. Los equipos de difracción de rayos X, generan esta radiación electromagnética a partir de un filamento caliente o cátodo que emite electrones los cuales son acelerados mediante una diferencia de potencial respecto a un blanco de metal o ánodo, típicamente cobre. Esto genera la excitación de electrones dentro de los niveles energético del cobre, que al regresar a su configuración estale, emite radiación con una longitud de onda muy bien definida, la líneas más usadas son las llamadas $K\alpha$ y $K\beta$. Esta radiación es filtrada para producir un haz monocromático para el análisis.

Al incidir rayos X sobre un material cristalino, es decir, que sus átomos conformen un arreglo periódico, la dispersión elástica de los rayos X con los átomos, resulta en interferencia constructiva dependiendo de los ángulos, según la ley de Bragg (véase la siguiente figura).

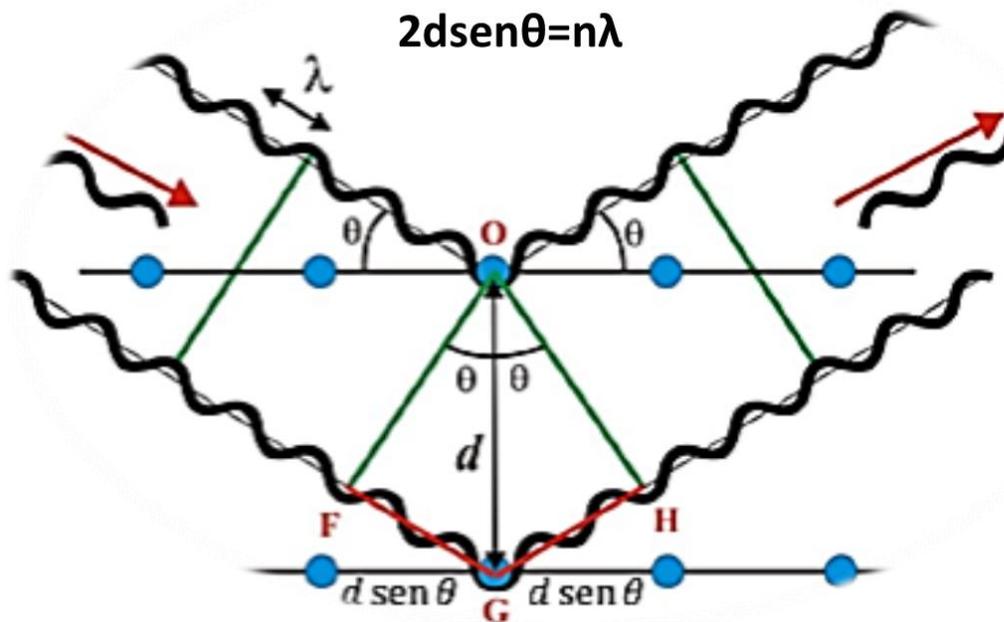


Figura 10.- Diagrama de la ley de Bragg.

Para poder obtener interferencia constructiva, la condición dada por la ley de Bragg debe de cumplirse. La difracción entonces se presenta en dependencia de la simetría del cristal y el ángulo de incidencia. Supongamos entonces que se hacen incidir rayos X sobre un cristal en un ángulo θ , este cristal tiene una distancia d entre los planos paralelos del cristal (como se muestra en la figura anterior). Entonces, en consecuencia, de la ley de Bragg, la interferencia constructiva se dará cuando la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por los planos adyacentes sea un múltiplo entero de la longitud de onda λ .

El análisis de difracción de rayos X se genera al hacer la comparación del patrón de difracción obtenido en la medición, con un patrón de difracción de referencia y la estimación de la presencia de fases secundarias. También, a partir de la difracción de

rayos x se puede obtener el porcentaje de cristalinidad de la muestra, al dividir el área total de patrón del difracción correspondiente a los picos cristalinos y amorfos [55].

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM) se basa en incidir electrones sobre una muestra sólida para la caracterización de su superficie. Los electrones incidentes tienen energías en el rango de centenas de eV hasta decenas de keV y se hacen incidir haciendo un mapeo de la superficie en un patrón de líneas paralelas. Cuando ocurre la interacción de los electrones con la materia se producen diferentes tipos de electrones resultantes que aportan información sobre la muestra, estos son recolectados por los detectores para generar una imagen de la superficie de la muestra. Un microscopio electrónico de barrido está compuesto por una columna donde se genera el haz de electrones por medio de un cátodo y se enfoca por medio de unas bobinas condensadoras, una cámara de vacío donde se colocan las muestras y los detectores para recolectar los diferentes tipos de señales [56] como se muestra en la figura 11.

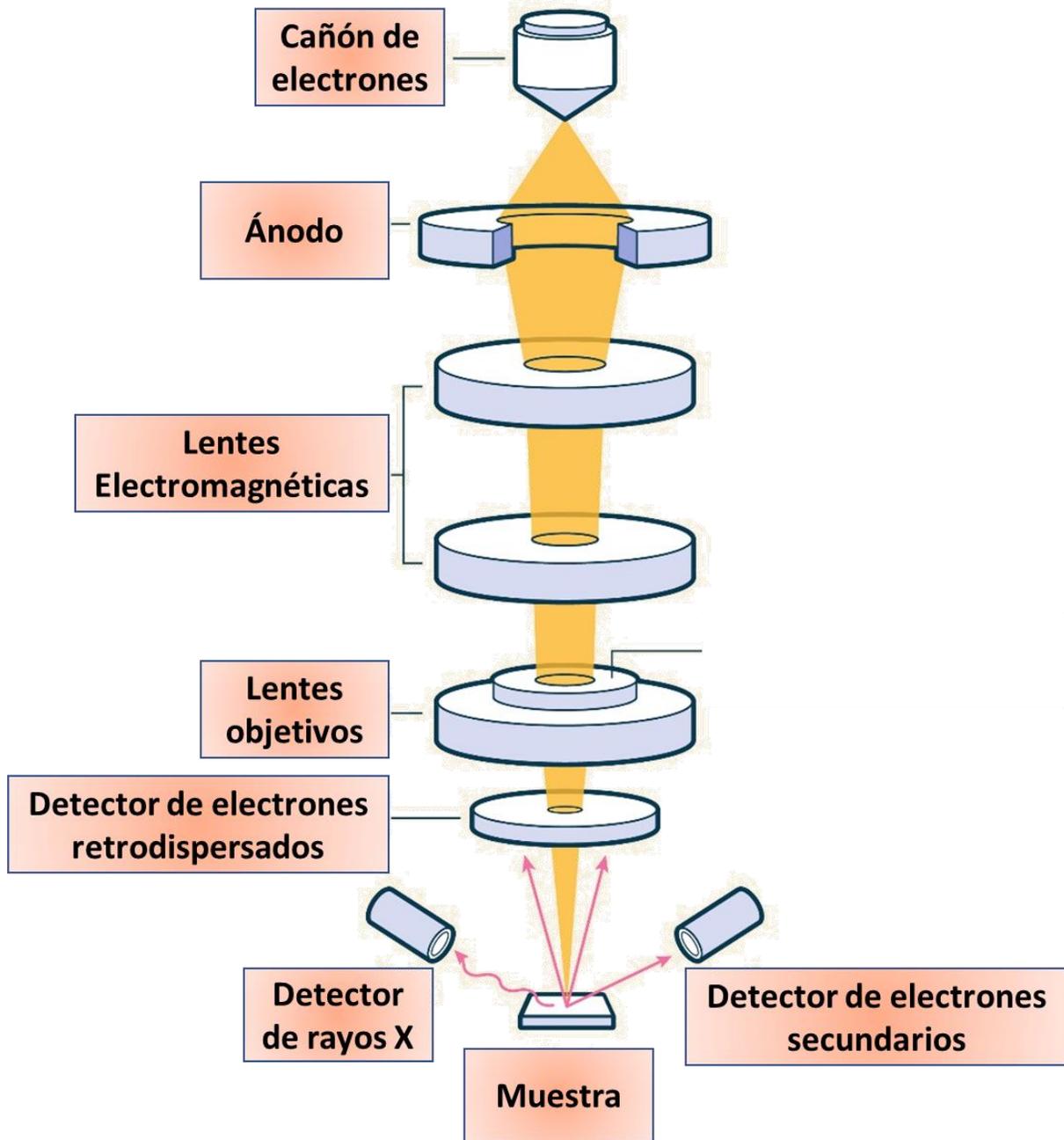


Figura 11.- Configuración de un microscopio de barrido electrónico.

Al interactuar los electrones primarios (electrones incidentes) con el material, se generan electrones secundarios, retrodispersados y rayos X. Los electrones secundarios son generados a partir de la interacción inelástica entre electrones

primarios con energías entre 0-50 eV, y la superficie del material. Estos son muy importantes para generar información topográfica de la muestra, además de generar una imagen 3D de la superficie que permite identificar defectos y fronteras de grano [57].

Los electrones retrodispersados son otro tipo de electrones generados con la interacción del haz de electrones del microscopio. Son electrones con energías del haz incidente, estos son reemitidos de la muestra por la dispersión inelástica y ayudan a mostrar variaciones de contraste dependiendo del número atómico Z de la muestra, donde el número de electrones retrodispersados es directamente proporcional a Z. Estos electrones provienen del bulto de la muestra, que representa casi un micrómetro de profundidad, lo que ayuda a revelar información sobre huecos o grietas profundas de la muestra que no se ven en una micrografía de electrones secundarios. Asimismo, aportan información sobre la cristalinidad de la muestra si el haz se orienta perpendicularmente respecto a un plano cristalino, generando un patrón que está relacionado con la simetría del cristal [57].

También se pueden generar otro tipo de señales tras la interacción del haz de electrones con la muestra, como rayos X, electrones Auger y cátodo luminiscencia. Los rayos X son útiles para identificar la composición química de la muestra, ya que cada elemento tiene un espectro característico que se obtiene de la luminiscencia de los electrones de los átomos, a esta técnica se le conoce como Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X (EDS o EDX). Los electrones Auger resultan de un proceso secundario de emisión después de la expulsión de un electrón de la capa interna por un electrón externo, son útiles para el mapeo elemental de la superficie de la muestra. Por

último, la cátodo luminiscencia resulta de la emisión de luz posterior al bombardeo de la muestra con el haz de electrones y aporta información sobre la composición, impurezas y defectos [56].

Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopia de fuerza atómica es una microscopia de alta resolución, del orden de hasta una fracción de nanómetro. Esta técnica nos genera una imagen 3D de la topografía de la muestra. Este consiste en un cantiléver con una punta afilada en su extremo, la cual es usada para escanear la muestra. Ésta punta interactúa con la muestra al acercarse a ésta y genera una deflexión en el cantiléver de acuerdo a la ley de Hooke [58]. Sobre el cantiléver se hace reflejar un haz de luz y la reflexión de este se detecta mediante un fotodetector. Se hace un barrido en el plano XY con la punta y se registra la flexión de ésta en función de la altura Z al cambiar el ángulo de reflexión del haz incidente, generando así $Z=Z(X,Y)$ y como consecuencia una imagen topográfica de la muestra (véase figura 12).

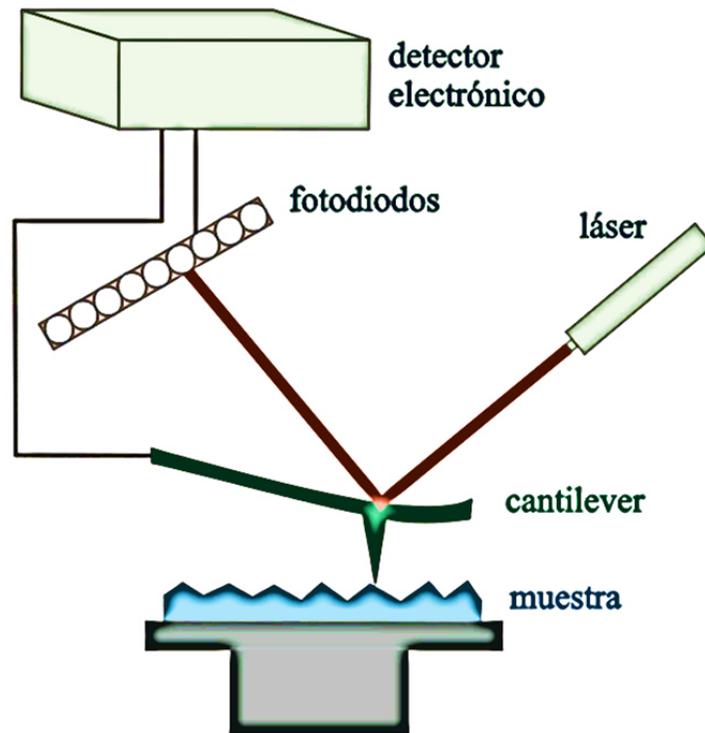


Figura 12.- Configuración de un microscopio de fuerza atómica.

Caracterización electrónica

Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)

La espectroscopía de electrones nos permite analizar la química de la superficie de los materiales (~10 nm) como:

- Elementos presentes en la superficie.
- Estados químicos de los elementos presentes.
- Porcentajes de los estados químicos de los elementos presentes.
- Distribución espacial de los materiales en tres dimensiones.

- Espesor de la película.
- Uniformidad del espesor de la película.
- Uniformidad de la composición química de la película.

En la técnica de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X o XPS por sus siglas en inglés, se utiliza la notación espectroscópica, la cual es determinada por los números cuánticos nlj , donde n es el número cuántico principal que toma valores 1,2, 3, ..., etc. El segundo número cuántico l describe el momento angular orbital y toma valores de 0,1,2, 3, ..., etc., pero generalmente se usan letras en lugar de números, como se muestra en la siguiente tabla.

Valor de l	Notación usual
0	s
1	p
2	d
3	f

Cada electrón tiene un número asociado s , el cual es el momento angular de spin, con valores posibles $\pm \frac{1}{2}$. El número cuántico j se forma de manera que $j = |l + s|$. Así se forma la notación nlj .

El espectro en XPS se genera a partir de hacer incidir un haz monocromático de rayos X y estos al interactuar con la muestra, generan la emisión de fotoelectrones, estos

electrones se detectan y nos otorga el conteo de electrones fotoemitidos por energía (véase figura 13).

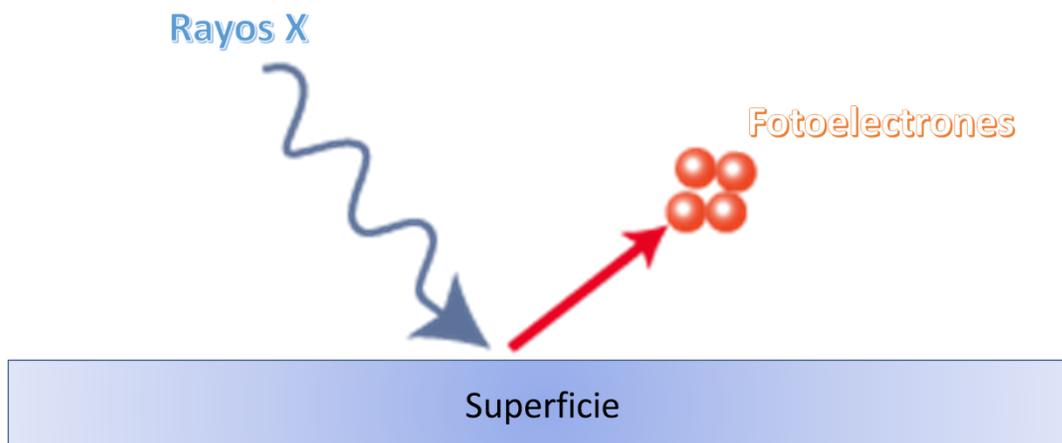


Figura 13.- Fenómeno de fotoelectrones emitidos por rayos x incidentes en una superficie.

Cuando un átomo o molécula absorbe un fotón de energía de rayos X, este puede generar la eyección de un electrón. En caso de que esto ocurra, la energía cinética del electrón (KE) dependerá de la energía del fotón incidente ($h\nu$) y la energía de enlace del electrón (BE) de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$KE = h\nu - BE - \phi$$

Donde ϕ es la función de trabajo del espectrómetro. El proceso de fotoemisión se muestra en la figura 14, donde los electrones son arrancados de los orbitales y al medir la energía cinética de estos, nos otorgan información como el elemento, orbital y ambiente químico del cual fue emitido [59].

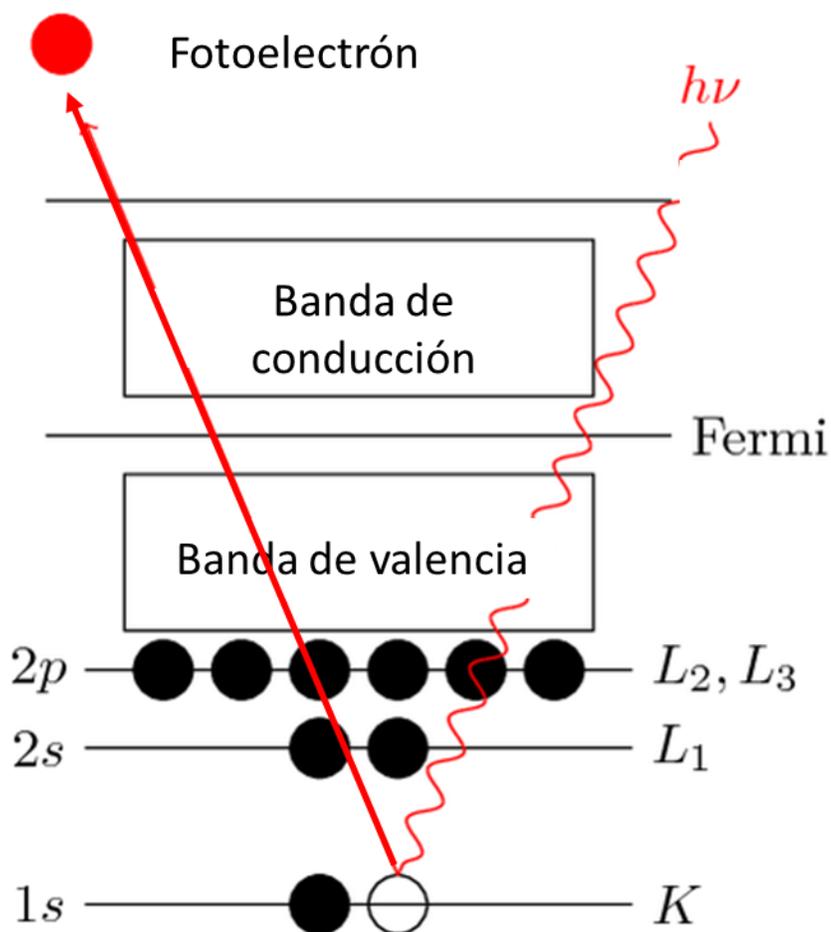


Figura 14.- Diagrama del proceso de XPS, donde se muestra la eyección de un electrón $1s$.

En la espectroscopía XPS se mide una gráfica de conteos contra energía, y los picos de este espectro se derivan de los orbitales. El número cuántico l determina la forma de los orbitales, cuando es igual a 0 se presenta un singlete (un pico) y cuando es mayor a 0 se presenta un doblete (dos picos), representado por los dos valores diferentes del spin (véase figura 15). La diferencia de energía entre cada pico se conoce como spin-orbit-splitting. Y para cada orbital existe una razón entre las áreas de cada pico de un doblete formado por el acoplamiento spin órbita, ésta razón de áreas es dependiente

de sus relativas poblaciones de electrones que están dadas por la expresión $(2j+1)$, por ejemplo, para un orbital d, las áreas relativas de los picos de $3/2$ y $5/2$ son 2:3 [60].

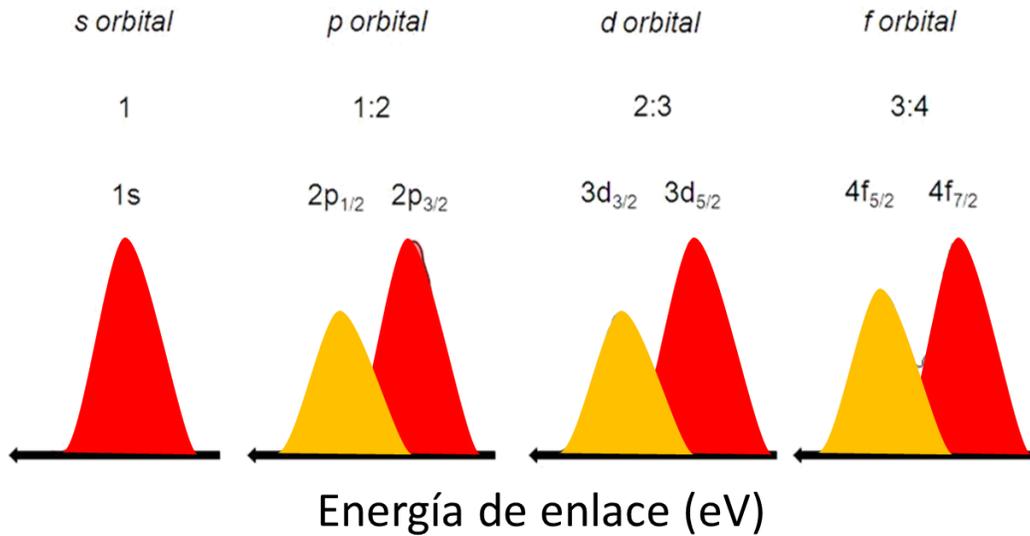


Figura 15.- Relación de áreas de los picos de XPS [61].

Cuanto un átomo se enlaza con otro átomo, la densidad de electrones en las bandas de valencia cambia, lo que genera un cambio en el potencial electrostático, generando un cambio en las energías de los electrones.

VI. Metodología

En este capítulo se especifican los materiales y equipo que se utilizaron para el depósito de las películas de perovskita $Cs_xPbBr_{3-x}Cl$. Se describen las características y funcionamiento del equipo utilizado de AACVD. Se describen los parámetros de los experimentos realizados para el depósito de películas donde se hizo una variación de CsCl. Por último, se hablará de cómo se realizaron las caracterizaciones correspondientes.

Materiales y equipo

Como precursores de la perovskita se utilizó bromuro de plomo II ($PbBr_2$), cloruro de cesio ($CsCl$) y estos precursores se solubilizaron en N,N-Dimetilformamida ($(CH_3)_2NCOH$) y metanol (CH_3OH). Las características de estos reactivos se encuentran en la tabla 1. Y se muestran los reactivos en la figura 16.

Nombre	Fórmula química	Marca	Grado o pureza	Masa molecular (g/mol)
Bromuro de plomo II	PbBr ₂	Sigma ALDRICH	≥98%	367.01
Cloruro de cesio	CsCl	Sigma ALDRICH	99.9%	168.36
N,N-Dimetilformamida (DMF)	(CH ₃) ₂ NCOH	Sigma ALDRICH	99.8%	73.09
Metanol	CH ₃ OH	CTR	99.96%	32.04

Tabla 1.- Especificaciones de los precursores usados en la síntesis de perovskitas.

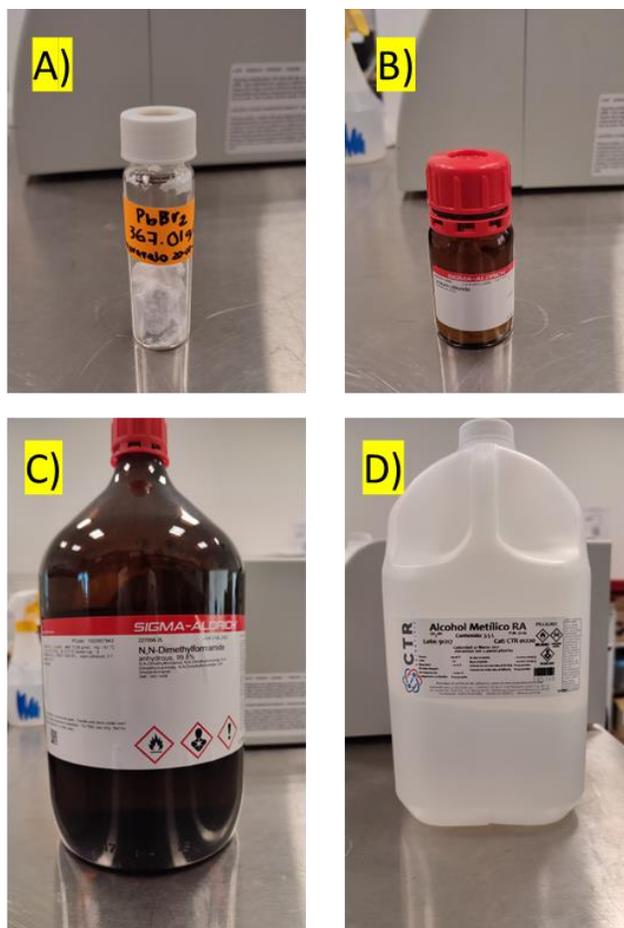


Figura 16.- Precursores y solventes usados en la síntesis. A) $PbBr_2$. B) $CsCl$. C) *N,N*-Dimetilformamida (DMF). D) Metanol.

Se utilizaron también, materiales como

- Portaobjetos de microscopio Corning 2947-75x25mm.
- Frascos Pyrex 500 ml.
- Cortador de punta de diamante.
- Pinzas para sustrato.
- Pinzas de punta.

- Espátula de metal.
- Vasos de precipitado de 50, 250 ml.
- Portasustratos de teflón.
- Jabón neutro.
- Nitrógeno de grado industrial.
- Papel para pesar 500/PK 3x3 in.
- Probetas.
- Toallas limpiadores Kimwipes.
- Matraces aforados de 200ml.
- Micropipeta.
- Cristalizadores.
- Cajas para sustratos.
- Parafilm.
- Acetona.
- Isopropanol.
- Agua desionizada.
- Bata, guantes, mascara y lentes.
- Sonificador Branson 5500.
- Desecador.
- Bascula Ohaus Pioneer PA214.
- Pirómetro Fluko 59 MAX.
- Plato de calentamiento Corning PC-620D.
- Campana de extracción.

- Termopar.

Preparación de Soluciones y Sustratos

Se tomaron los solventes metanol y N,N-Dimetilformamida para los precursores CsCl y PbBr₂ respectivamente. De acuerdo a trabajo previo realizado por un estudiante del grupo de investigación, donde se tomó en cuenta parámetros físicos como: alta presión de vapor en referencia al agua y punto de ebullición bajo; además de las características químicas del solvente como polaridad y compatibilidad con los precursores [45].

Se prepararon soluciones de stocks de 200 ml de cada precursor en su respectivo solvente a una molaridad de 0.045 M, mediante la ecuación

$$m = MVP_m \quad (4)$$

Donde M es la molaridad que se desea tener en la solución, V es el volumen, P_m es la masa molecular de la molécula y m es la masa del precursor a colocar, de cada precursor se coloca en 200 ml de solvente 1.67 g de CsCl y 3.67 g de PbBr₂ en metanol y N,N-Dimetilformamida respectivamente. Luego se pasa por un sonicador para disolver el precursor en el solvente y tener la solución preparada para la síntesis como se muestra en la figura 17.

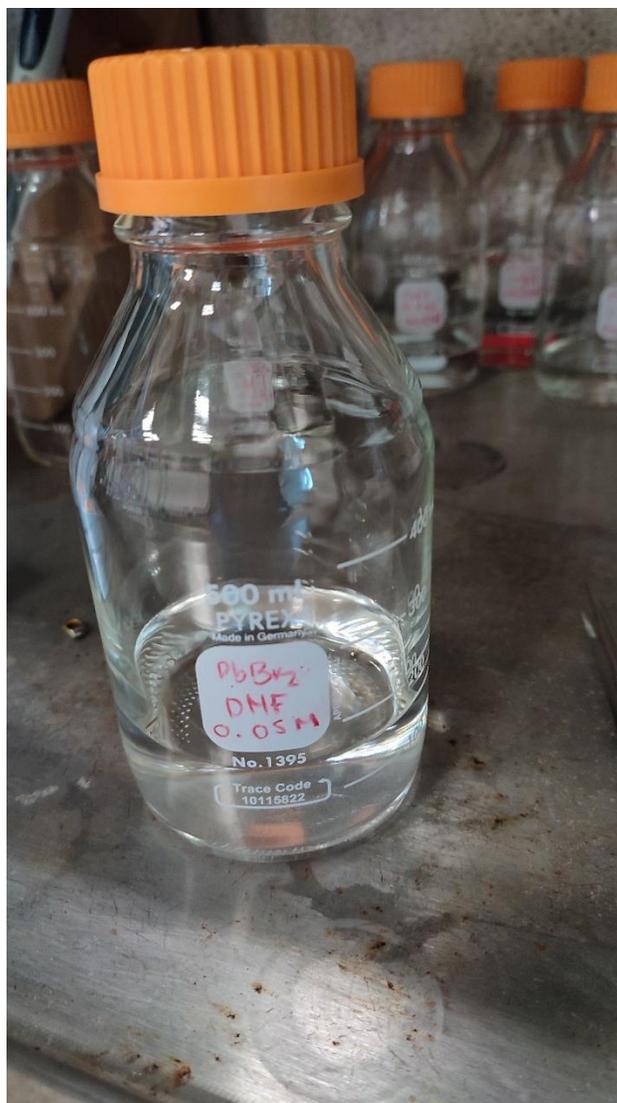


Figura 17.- Solución preparada de $PbBr_2$ en DMF.

Las condiciones del sustrato son parte fundamental del proceso de depósito y la calidad de la película. En este trabajo se empleó un proceso de limpieza de sustrato con el objetivo de dejar una superficie sin impurezas.

Los sustratos se limpiaron previamente con jabón libre de sulfatos para remover residuos orgánicos, después se colocan de forma vertical en un portasustratos de teflón, y colocado en un vaso de precipitado de 500 ml. donde se pasa por un sonicado

en soluciones de agua desionizada, luego isopropanol y acetona. Por último, los sustratos se secaron con disparos de nitrógeno hasta que el isopropanol se evaporo completamente de la superficie (Véase la tabla 2). Se colocan en cajas para sustratos y se almacenan en un desecador hasta el momento de su uso (Véase figura 18). Durante todo el proceso el manejo de sustratos se realiza con pinzas para evitar la contaminación cruzada.

Paso	Solución	Proceso	Tiempo
1	Jabón sin sulfatos	Lavado manual	N/A
2	Agua desionizada	Sonicado	15 min
3	Acetona	Sonicado	30 min
4	Isopropanol	Sonicado	30 min
5	N/A	Secado con N ₂	N/A

Tabla 2.- Pasos de la limpieza de sustratos.

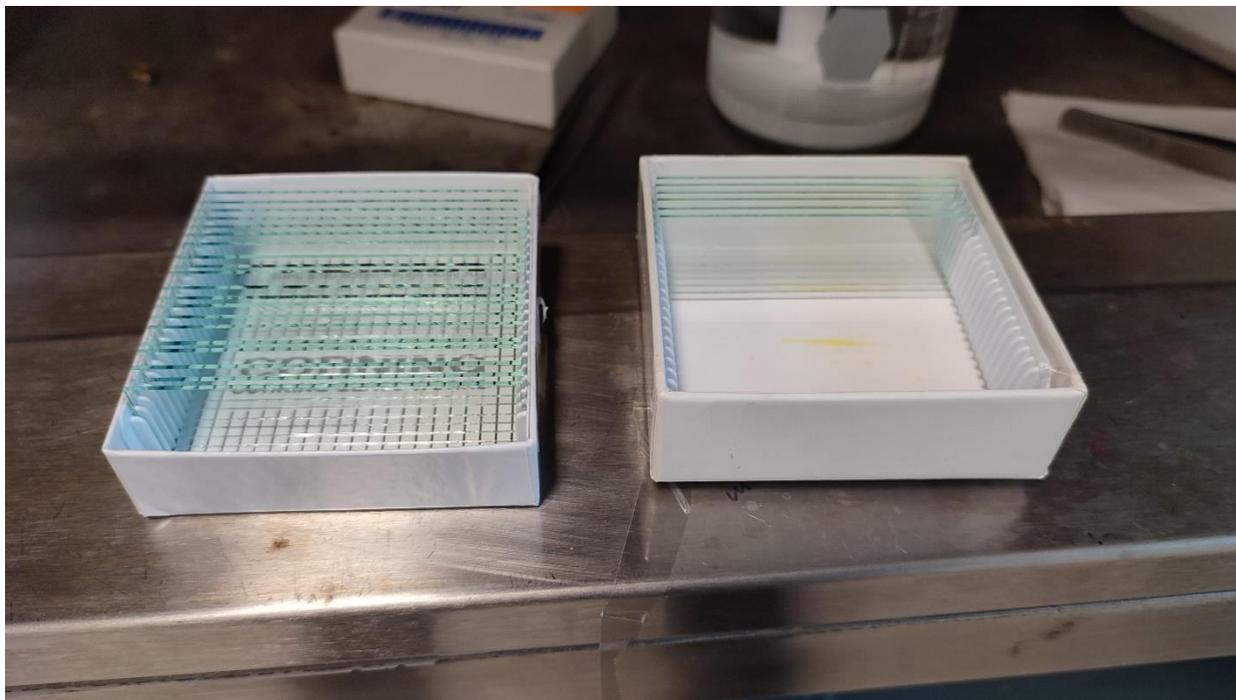


Figura 18.-Sustratos de vidrio limpios

Sistema de depósito de películas delgadas por AACVD

El equipo de AACVD utilizado en la síntesis de las películas delgadas de perovskitas se encuentra en el laboratorio de películas delgadas de CIMAV-Monterrey y es un equipo donde se puede programar el depósito dinámico de películas, llevando los precursores en forma de aerosol a través de una boquilla mientras se desplaza a lo largo de una superficie con temperatura controlada (ver figura 19).

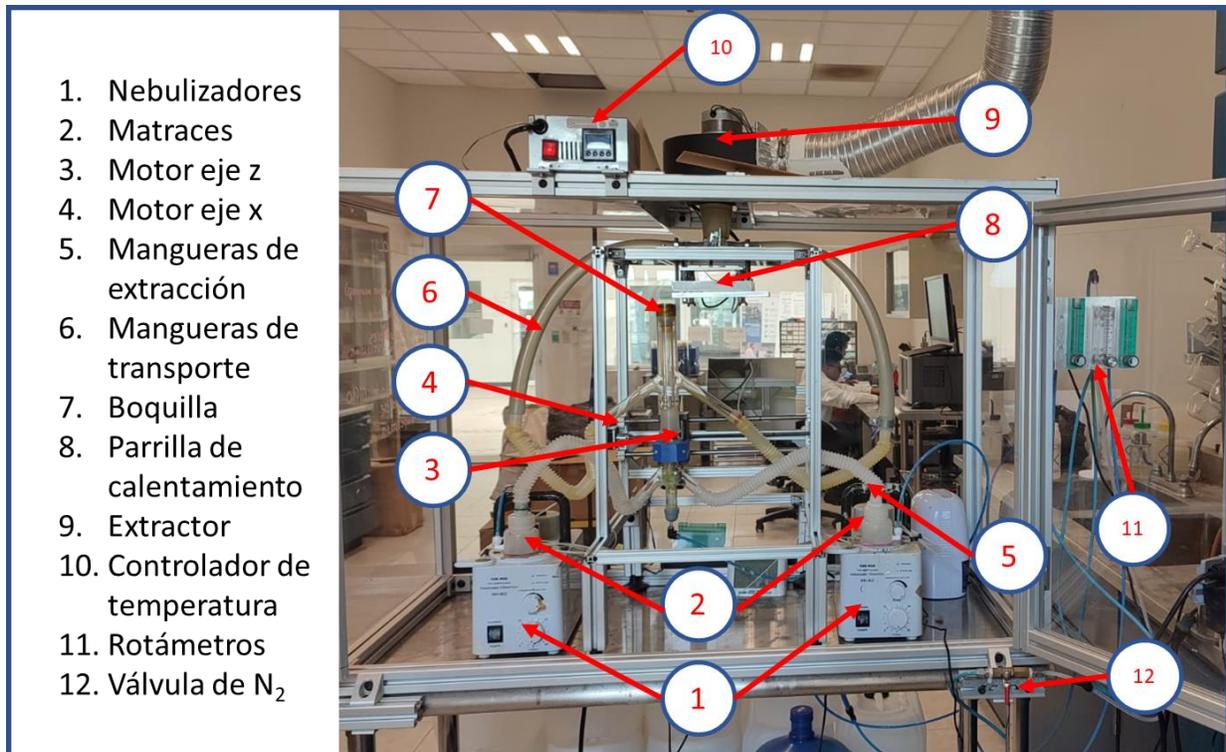


Figura 19.- Sistema de depósito AACVD

Los precursores se colocan en los matraces en forma de solución, donde los nebulizadores generan el aerosol y este es transportado por un flujo de N₂ mediante unas mangueras que las lleva por un tubo interno de manera vertical hacia la boquilla, donde los precursores se combinan y son llevados al sustrato donde se genera la evaporación de los solventes y se forma la película (Ver figura 20).



Figura 20.- Fotografía de la película sintetizada en los sustratos sobre la placa de calentamiento.

Los solventes y aerosol residual son llevados por un tubo exterior hacia un extractor (Véase figura 21). Por último, las películas se pasan por un tratamiento térmico en una parrilla de calentamiento por 5 minutos.

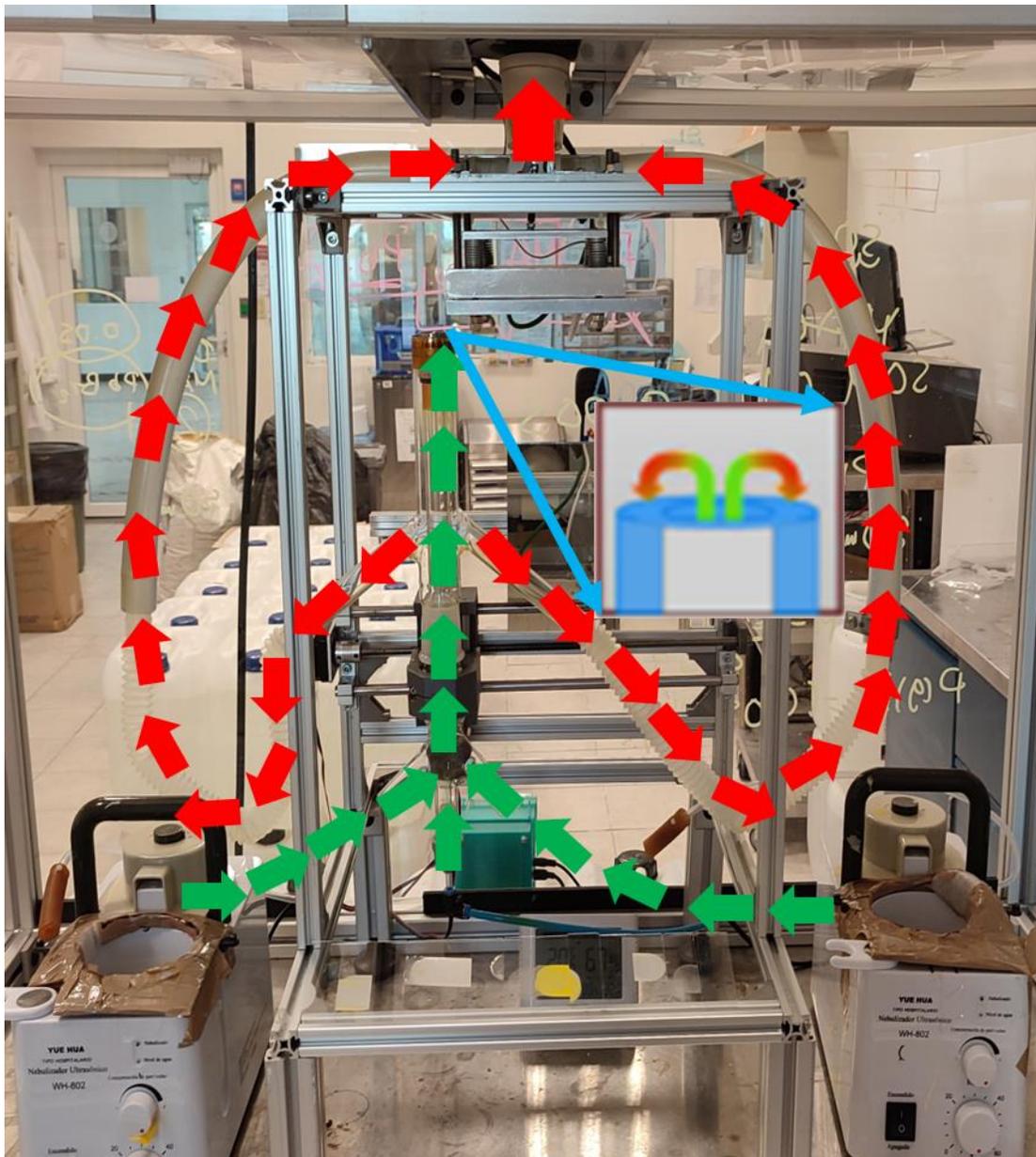


Figura 21.- Diagrama del transporte de flujos en el sistema de AACVD.

La boquilla se va moviendo en el plano XZ para hacer un depósito dinámico y el movimiento de ésta es mediante dos motores, uno por cada eje, y controlada por un CNC (Control numérico por computadora) mediante un programa llamado GBRLControl. En la síntesis se tomaron en cuenta parámetros como lo son: Flujos laterales y centrales, volumen de soluciones, distancia entre boquilla y sustrato,

temperatura de los sustratos, velocidad de la boquilla, área de depósito, número de capas, temperatura y duración de tratamiento térmico. Los parámetros que se tomaron en cuenta para la síntesis se muestran en la tabla 3.

Parámetro	Valor
Flujos laterales	5 L/min
Flujo central	3 L/min
Temperatura de sustrato	132°C
Volumen de soluciones	40mL
Distancia boquilla-sustratos	0.7 mm
Velocidad de boquilla	50 mm/min
Número de capas	5
Área de depósito	25 mm x 25 mm
Temperatura de parrilla de calentamiento en el tratamiento térmico.	150°C
Duración del tratamiento térmico.	5 min

Tabla 3.- Parámetros de síntesis usados en las perovskitas.

Otro factor importante para tener en cuenta es la humedad del ambiente, ya que las películas delgadas de perovskitas son sensibles a la humedad del ambiente. En la figura 22 se puede observar la diferencia de la calidad de la película cuando se sintetiza a baja y alta humedad en el ambiente.

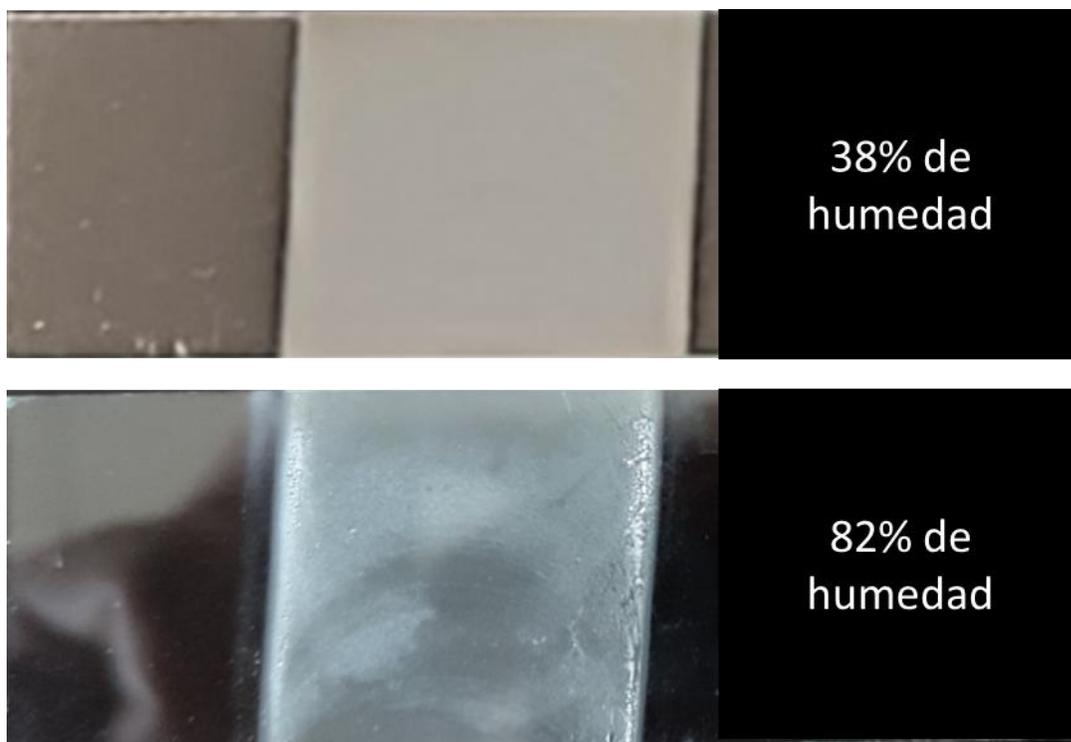


Figura 22.- Síntesis de películas delgadas de perovskitas a diferente humedad en el ambiente.

De igual manera la limpieza y alineamiento de boquilla deben de ser correctos, la boquilla se empieza a ensuciar de forma que los precursores se precipitan en ésta (véase figura 23) y esto genera una precipitación en la película. La alineación es igual o más importante aún, la distancia entre boquilla y sustrato debe ser la correcta, encontrada en 0.7 mm y la posición entre la boquilla inferior y exterior debe ser de 1 mm de diferencia como se ve en la figura 24. Si estos parámetros son diferentes, entonces la película se puede precipitar como se ve en la figura 25.



Figura 23. Boquilla sucia

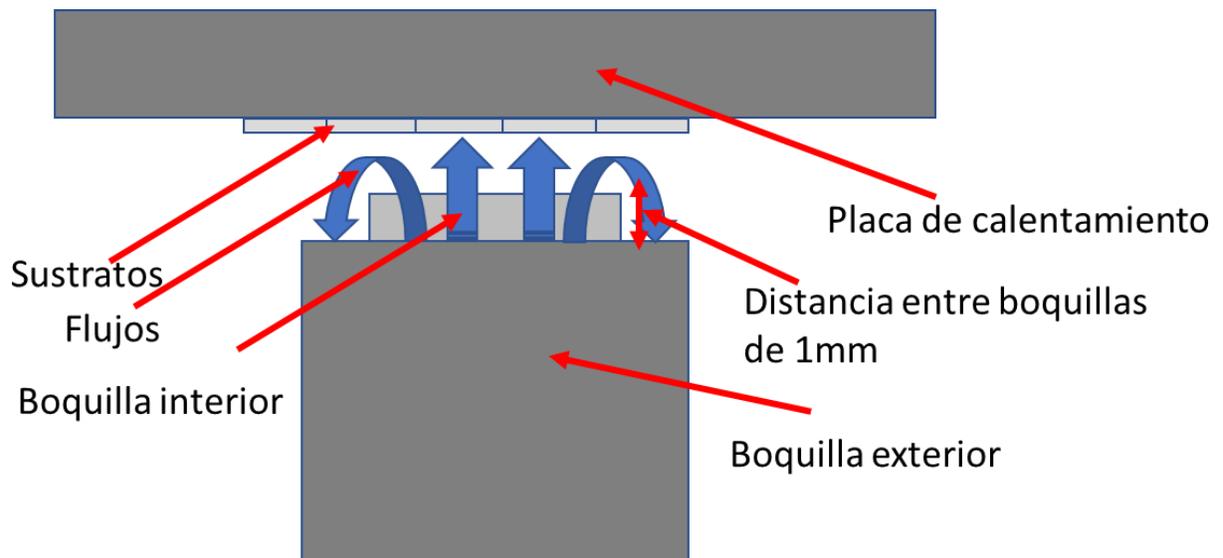


Figura 24.- Diagrama de boquilla exterior e interior.

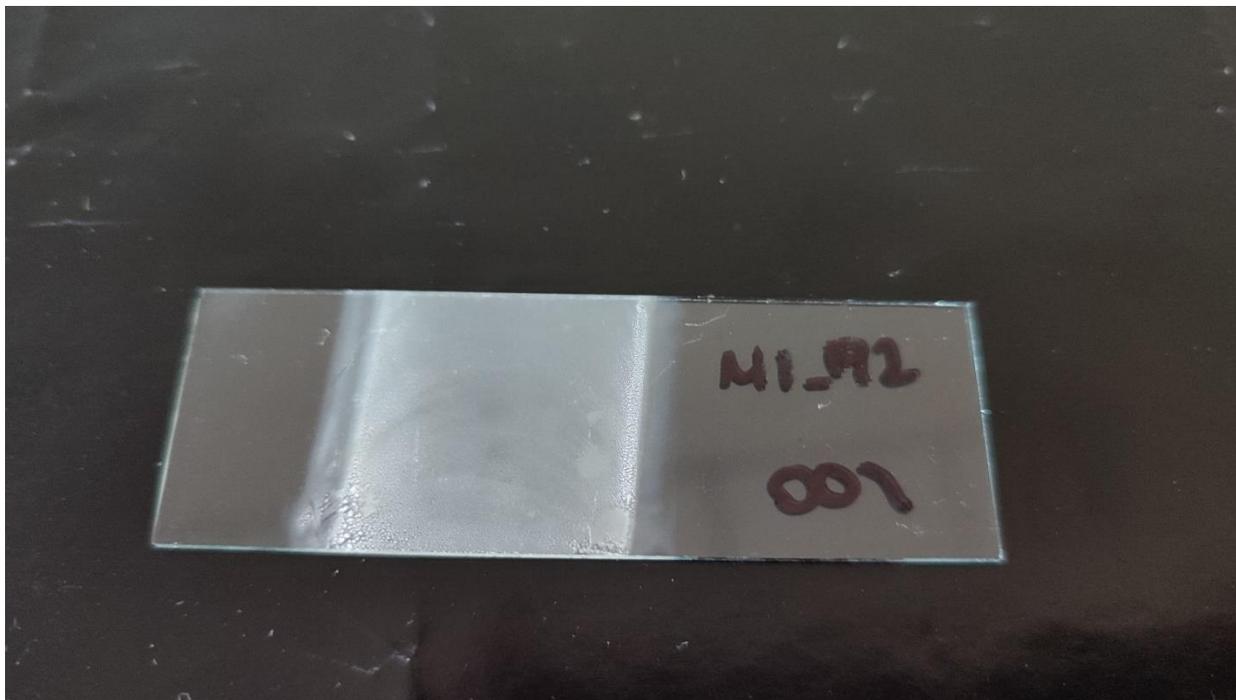


Figura 25.- Película sintetizada con boquilla interior y exterior sin separación.

Experimentación.

Se realizaron experimentos que consistieron en la variación de la composición usando un volumen constante de 40 ml y variando la relación de molaridad de $\text{CsCl}:\text{PbBr}_2$ con la molaridad de PbBr_2 constante de 0.05 M, buscando la optimización de la fotoluminiscencia en éstas (véase figura 26).

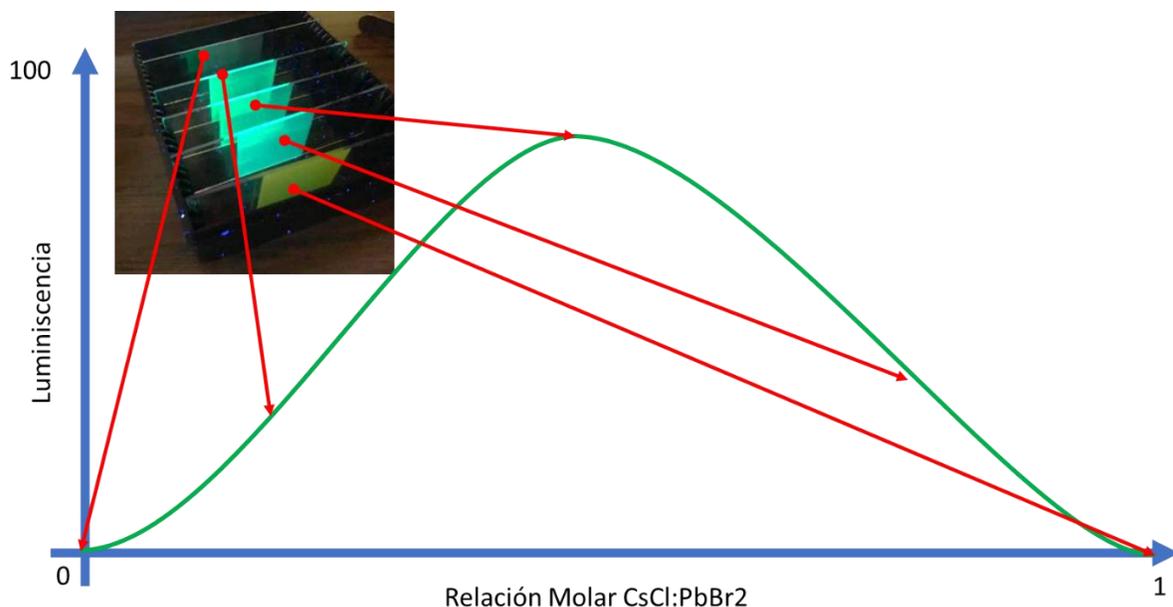


Figura 26.- Gráfica modelo de la optimización de la fotoluminiscencia en función de la variación de la relación molar $CsCl:PbBr_2$

Las mediciones realizadas para las diferentes configuraciones de nuestro experimento se muestran en la tabla 4.

Molaridad de CsCl	Molaridad de $PbBr_2$	Relación molar	Formula química $Cs_xPbBr_{2-x}Cl_x$	Etiqueta de la muestra
0	0.05	0:2	X=0	M0_2
0.00208	0.05	2:48	X=0.0416	M2_48
0.00416	0.05	2:24	X=0.0833	M2_24
0.00832	0.05	2:12	X=0.1666	M2_12
0.0125	0.05	2:8	X=0.25	M2_8
0.01664	0.05	2:6	X=0.33	M2_6
0.03328	0.05	2:3	X=0.66	M2_3
0.05	0.05	2:2	X=1	M2_2

Tabla 4.- Conjunto de muestras sintetizadas para las caracterizaciones.

Se coloca en el matraz A la solución de CsCl diluido en metanol a la molaridad correspondiente de cada experimento como se mostró en la tabla 4 y en el matraz B se coloca la solución de PbBr₂ diluido en DMF a una molaridad de 0.05M (Ver figura 27), con los parámetros de síntesis mencionados en la sección anterior y con la siguiente configuración.

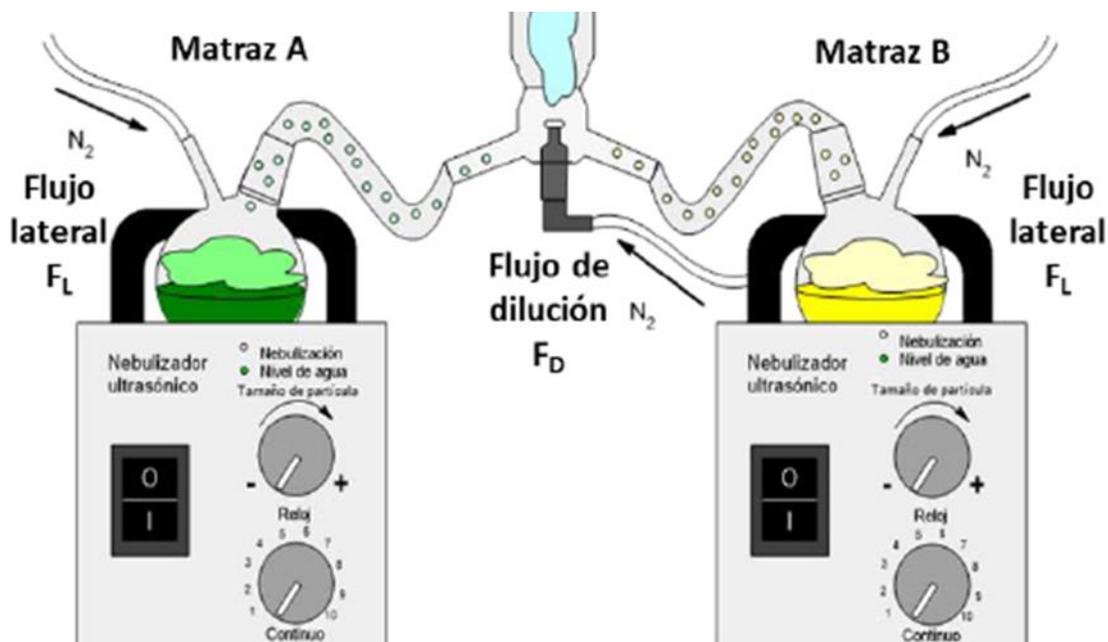


Figura 27.- Arreglo experimental de los precursores para el depósito de películas delgadas de perovskitas por AACVD.

Esto nos dejó un set de 8 muestras para estudiar la optimización de la fotoluminiscencia (Ver figura 28).



Figura 28.-Set de películas de perovskitas con la variación de la relación molar CsCl:PbBr₂.

Equipo de caracterizaciones

En general se trató de caracterizar las películas de perovskitas a la brevedad posible de la síntesis de éstas, desde el mismo día de caracterización hasta 15 días después, dependiendo de los diferentes equipos y su disponibilidad. Los resultados obtenidos fueron analizados mediante distintos programas para análisis de datos y generación de gráficas.

Las mediciones de fotoluminiscencia se realizaron en un espectrofluorímetro Fluoromax 4 marca HORIBA, con ligeras adaptaciones personalizadas e integradas para éstas mediciones como lo son la instalación de una lámpara de excitación de 365 nm y una fibra óptica para guiar el haz hacia la muestra. Se instaló una base para películas delgadas y realizar la medición en una geometría de 45° entre el haz incidente y haz de detección. Y finalmente el uso de un filtro pasa altas en 400 nm entre la muestra y el detector para disminuir la señal de la lámpara. Se obtuvo un espectro de emisión de 365 nm a 800 nm. Los parámetros para la medición fueron: 1 nm de incremento, con un filtro pasa bandas de 5 nm, una rejilla de 1200 g/mm, con un promedio por medición y 0.1 s de tiempo de integración.

Las mediciones de UV-vis se realizaron en un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 5000 marca Agilent, donde se midieron las muestras en un rango de 200 nm hasta 900 nm con una fuente de excitación de una lámpara de halógeno de tungsteno y deuterio.

La caracterización de difracción de rayos X de las películas se analizaron en un difractómetro de rayos X Panalytical modelo Empyrean con una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ 1.5418 Å. Se tomaron patrones de difracción en un arreglo de haz rasante, de $2\theta/\omega$ con $\omega=0.7^\circ$ en un rango de 10° a 70° , un paso de 0.04° .

Los espectros de XPS se obtuvieron en un equipo Alpha 110 marca ThermoFisher Scientific con una fuente monocromática ($\text{AlK}\alpha$) de 1486.7 eV con una presión de 2.4×10^{-9} mbar. Para esta medición se cortaron muestras de las películas de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Se obtuvo un survey de 1400 eV a 0 eV con un paso de -0.8 eV a un ángulo de incidencia de 45° . También se midieron espectros de alta resolución o scans para los elementos

C, O, Na, Si, Cs, Pb, Br y Cl en sus correspondientes rangos de medición con un paso de -0.13eV a 45° de ángulo de incidencia.

Las mediciones de SEM de las películas se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo Nova NanoSEM 200 marca FEI. Las películas se cortaron en muestras de 1cm^2 de área. Se hizo un análisis superficial a 5,000 y 20,000 aumentos y de sección transversal a 50,000 aumentos para observar la superficie de la muestra, su espesor y tamaños de grano.

Por último, se caracterizaron muestras de 1cm^2 de área por AFM en un microscopio de fuerza atómica modelo MFP3D-SA marca Asylum Research. Se analizaron las películas con tres diferentes áreas escaneadas de $10\times 10\ \mu\text{m}^2$. Se analizaron las, micrografías en 2D y 3D.

VII. Resultados y Discusiones

En este capítulo se presentan los resultados de la síntesis de películas delgadas de perovskitas por AACVD, variando la relación molar nominal CsCl/PbBr₂ y el estudio de esta variación en las propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y electrónicas. Las técnicas de caracterización empleadas nos otorgan información que podemos comparar con resultados ya reportados por otros estudios, así como información que actualmente no se ha reportado hasta el momento. Dentro de cada sección se describirá los resultados experimentales de cada técnica y una interpretación de éstas. Las muestras se relacionan mediante la relación molar nominal CsCl/PbBr₂ y su etiqueta mencionada con anterioridad (Ver tabla 5).

Etiqueta	Relación CsCl/PbBr ₂
M0_2	0
M2_48	0.0416
M2_24	0.0833
M2_12	0.1666
M2_8	0.25
M2_6	0.33
M2_3	0.66
M2_2	1

Tabla 5.- Set de muestras usados en las caracterizaciones respecto a su relación molar CsCl/PbBr₂.

Fotoluminiscencia

Se obtuvieron perovskitas fotoluminiscentes (Ver figura 29). Donde visualmente se observa una luminiscencia de un color cian al ser iluminada con una lámpara UV.

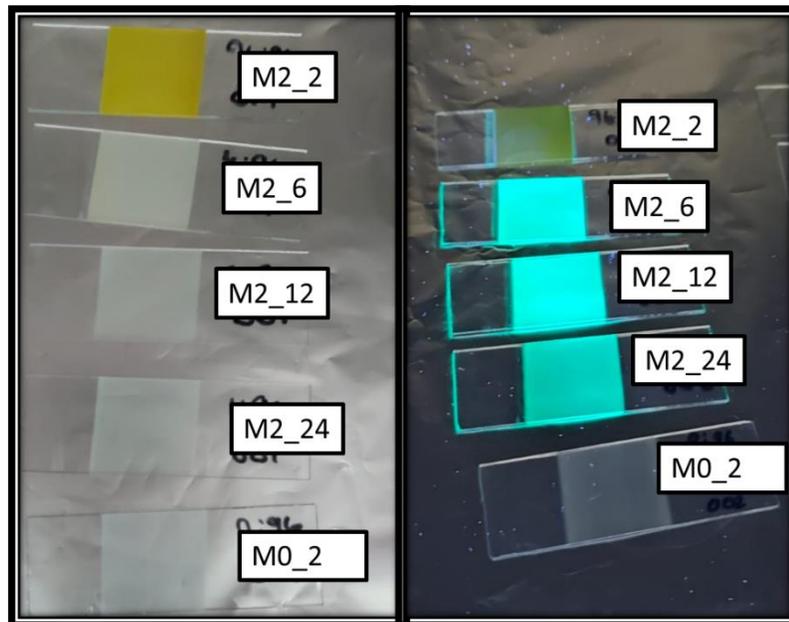


Figura 29.- Películas de perovskitas sintetizadas por AACVD. A la izquierda se encuentran bajo luz blanca y a la derecha bajo una lámpara de UV.

La fotoluminiscencia de las muestras fue tomada a una temperatura de 300K, en la figura 30 se muestran los espectros de emisión de fotoluminiscencia sin background (Consultar la sección de anexos) de las muestras con diferente relación nominal CsCl/PbBr₂.

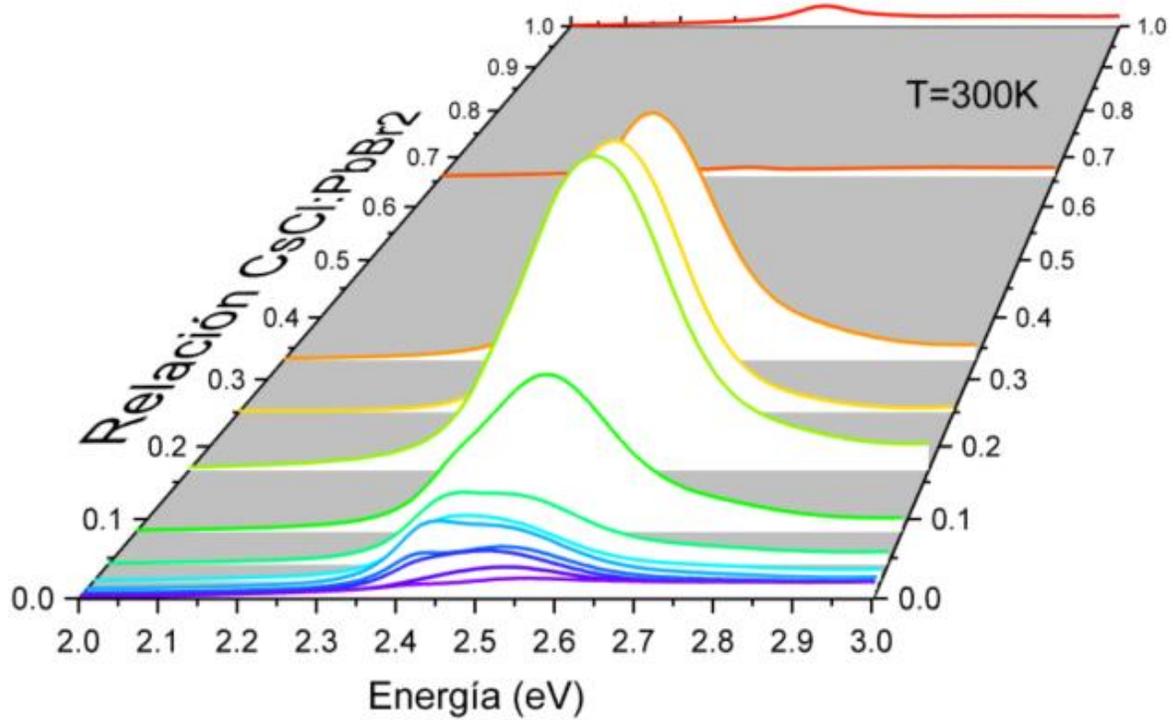


Figura 30. Fotoluminiscencia de perovskitas de CsPbBr₂Cl en función de la variación de la relación molar nominal CsCl/PbBr₂

Analizando la luminiscencia total de cada muestra se encontró que la variación de la fotoluminiscencia en función de la variación de la relación molar nominal CsCl/PbBr₂ se comporta de tal manera que se tiene un máximo de fotoluminiscencia en la muestra M2_12 (CsCl_PbBr₂) (véase figura 31).

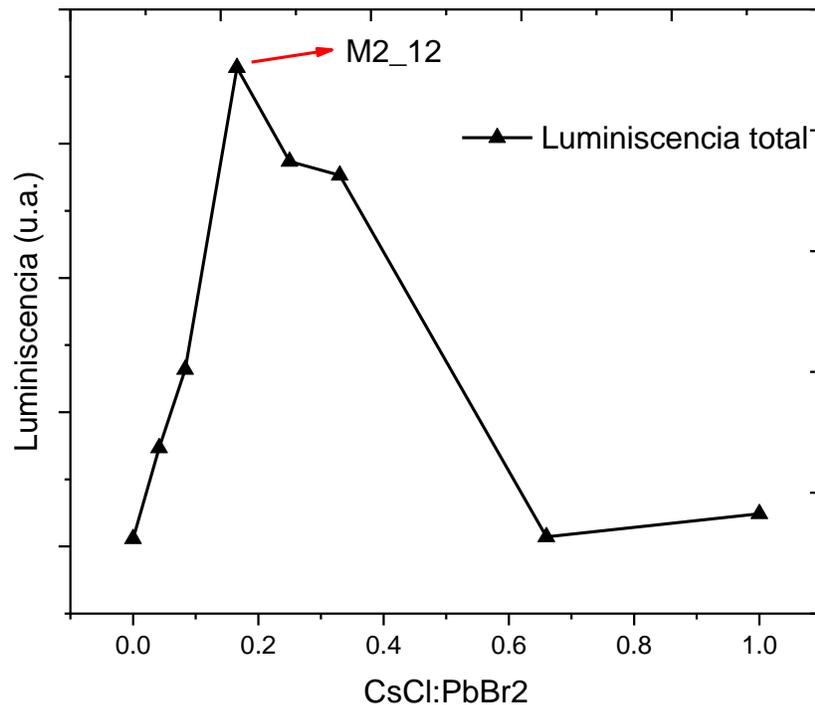


Figura 31.- Luminiscencia total de las muestras en función de la relación CsCl/PbBr₂.

Se analizaron los espectros de cada muestra por separado y se realizó un ajuste con 3 picos gaussianos, obteniendo un ajuste que encaja con el espectro experimental obtenido. En la figura 32 se muestra el ajuste hecho para la muestra más luminiscente (M2_12), los ajustes de cada muestra se pueden encontrar en la sección de anexos. El primer pico se encontró en 2.55 eV correspondiente a la emisión de la perovskita CsPbBrCl₂. El segundo pico se encontró en 2.44 eV que corresponde a la emisión de la perovskita CsPbBr₂Cl. Por último, se utilizó un tercer pico que asigna a una línea base que puede provenir del manejo de datos. El tercer pico no se asigna a ninguna señal en específico debido a la naturaleza de este como lo es su energía y sus grandes anchos de la gaussiana, lo cual no corresponde a picos de emisión reportados. Por lo que se

asigna la luminiscencia, únicamente a las emisiones de los picos correspondientes a las perovskitas CsPbBrCl_2 y CsPbBr_2Cl .

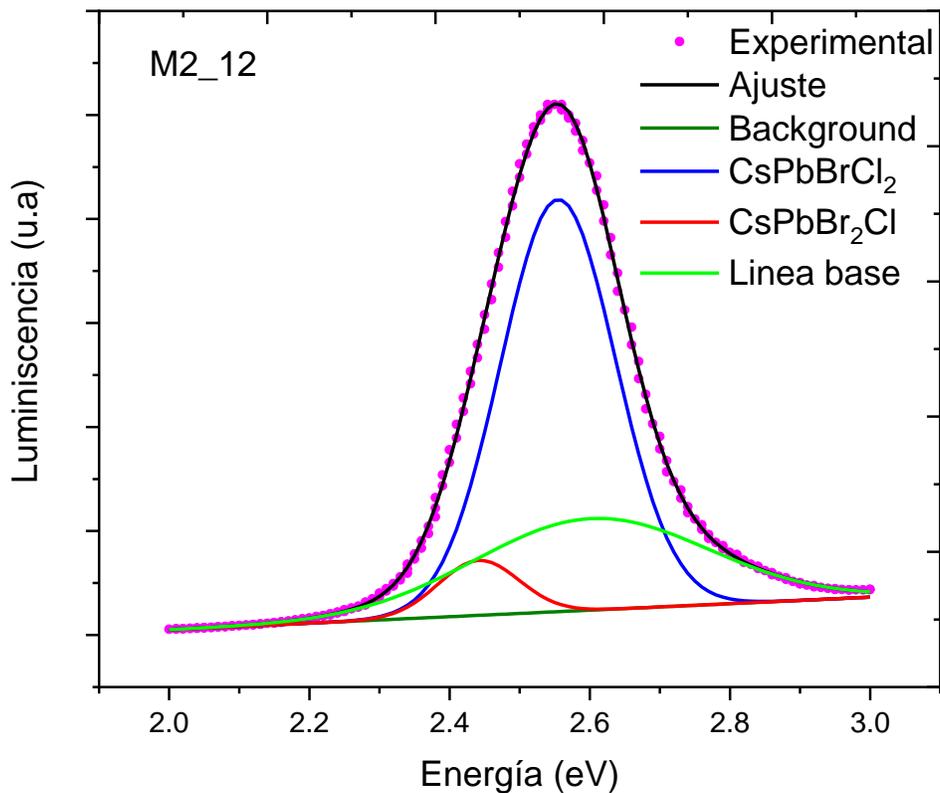


Figura 32.- Ajuste del espectro de fotoluminiscencia de la muestra M2_12.

El pico más dominante en todas las muestras excepto en la muestra M2_8 fue el de la emisión de la perovskita CsPbBrCl_2 (Véase figura 33). La no continuidad de la tendencia en el área de los picos indica una inconsistencia en esta muestra que se puede deber a la síntesis que se realizó en ésta.

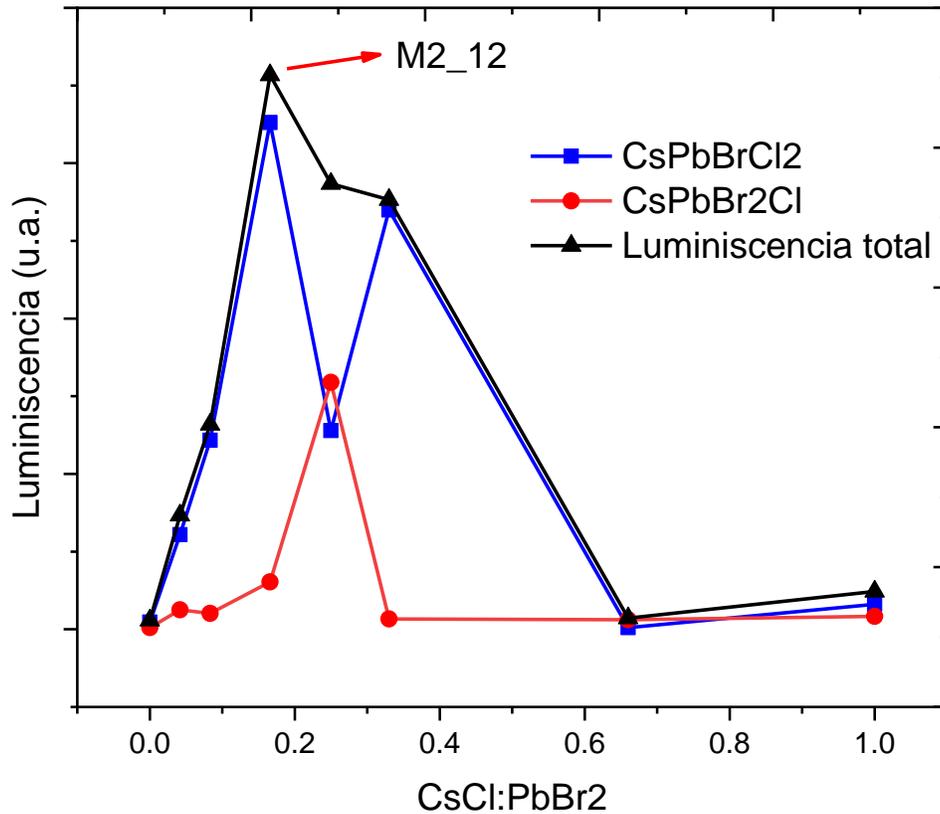


Figura 33.- Luminiscencia total de los picos de emisión en las muestras en función de la relación molar CsCl/PbBr₂.

También se observó un corrimiento de energías de las señales provenientes de las perovskitas (Ver figura 34) donde se observa un corrimiento similar en ambos picos y tiene una tendencia hacia la energía de emisión de 2.49 eV que correspondería a una perovskita que sea la combinación de ambas, este fenómeno ya fue reportado y nos hablan de la generación de un núcleo o matriz de PbBr₂ y formando capas heterogéneas de diferentes perovskitas hacia la superficie [62][63]. La generación de perovskitas de diferentes clases variando el haluro X= Br,Cl y I ésta reportado por Hamid, et. al. [64]. Existen trabajos que hablan sobre la asignación de picos en

energías similares en la perovskita a defectos de PbBr_2 [31]. Sin embargo, se reportó que la energía de excitación del bromuro de plomo ésta reportada en 3.95 eV [65]. Lo cual descarta esta hipótesis dado que en nuestros experimentos de PL estamos excitando la muestra con una energía 3.39 eV, lo cual no sería suficiente para excitar el PbBr_2 . La hipótesis reportada de formación de capas heterogéneas de perovskitas encaja más con nuestros resultados, y podría explicar por qué la emisión de una perovskita domina a la otra, y esto se debería a que la perovskita con una emisión mayor se encuentra más en la superficie que la otra.

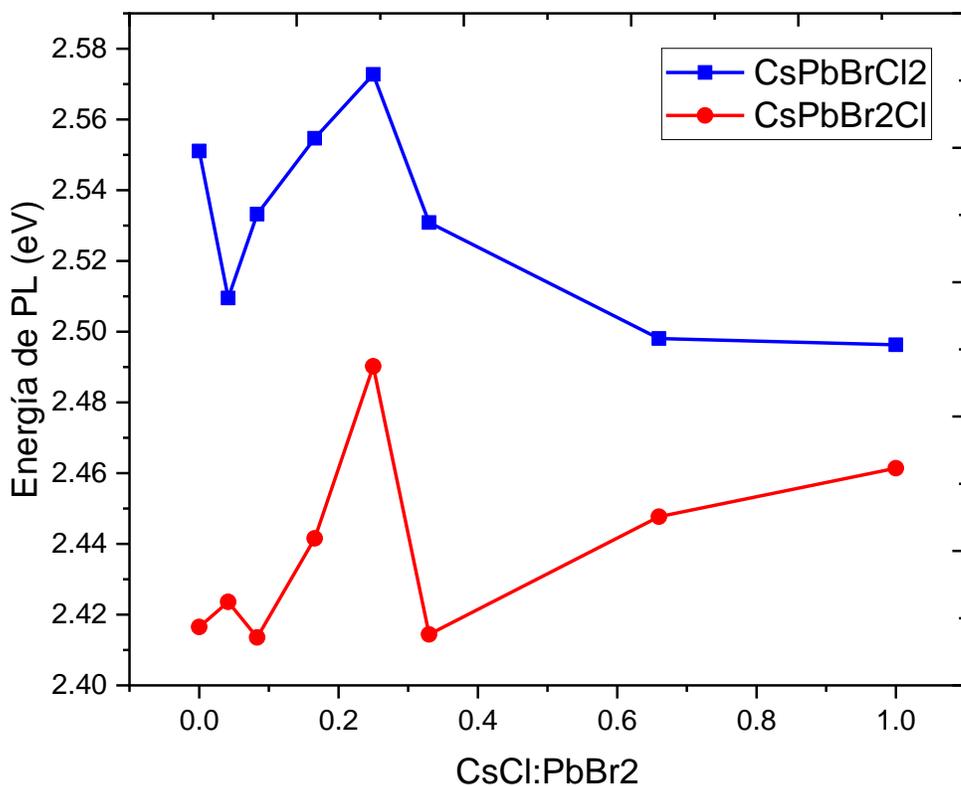


Figura 34.- Corrimiento de energías de los picos de emisión de las muestras en función de la relación $\text{CsCl}/\text{PbBr}_2$.

También se hizo un análisis de FWHM (Full Width at Half Maximun), esto nos dice que tan homogénea es o no la señal de donde proviene, esto tiene una correlación directa con la homogeneidad de la muestra. La figura 35 muestra la variación de los anchos de los picos.

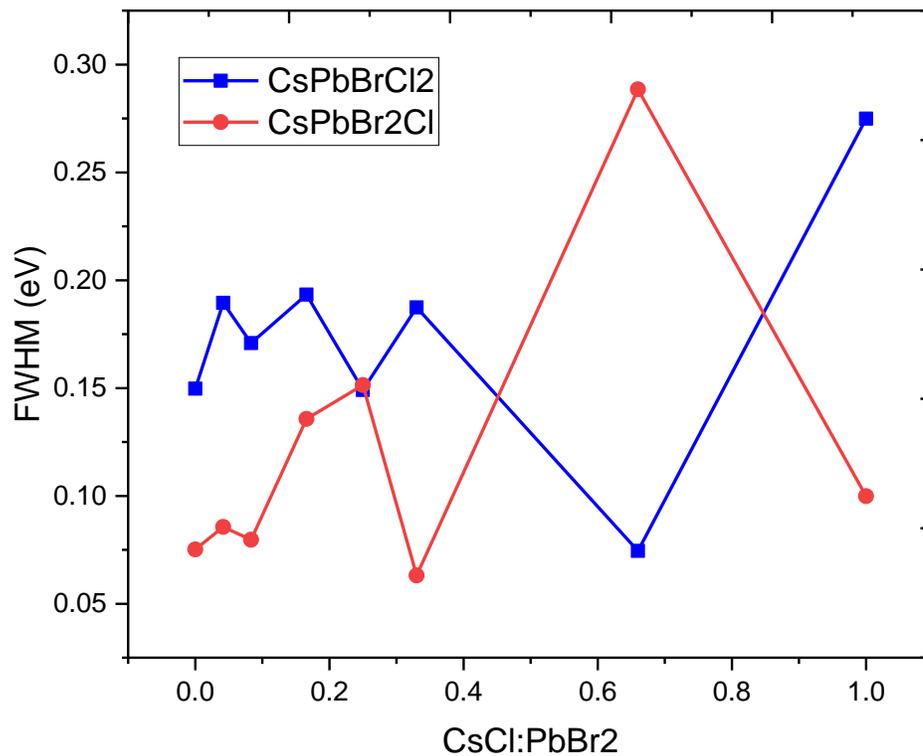


Figura 35.- FWHM de los picos de emisión de fotoluminiscencia.

Donde se tiene un valor de FWHM en los rangos de 74-270 meV y 63-280 meV para las emisiones de las perovskitas CsPbBrCl₂ y CsPbBr₂Cl respectivamente, estos resultados son comparables con los reportados por Baoyu et. al. [66].

Transmitancia

La figura 36 muestra los espectros de transmitancia obtenidos de las muestras, donde se observó que las muestras M2_3 y M2_2 son de diferente forma a las demás y tienen un cambio en la transmitancia en 2.55 eV que corresponde a la energía de la perovskita de CsPbBrCl_2 , lo cual indica que en éstas películas el material presente es perovskita, y el que absorbe la energía es este mismo, mientras que en las demás películas tienen un cambio de transmitancia en 3.27 eV, lo cual correspondería al PbBr_2 , esto indica que las películas son PbBr_2 con incrustaciones de perovskitas o perovskitas en la superficie como se mencionó en los resultados de fotoluminiscencia. Este cambio en las muestras también se puede observar visualmente (Ver figura 28), ya que las muestras son de un color plateado, excepto en las muestras M2_3 y M2_2 donde pasan a ser de color amarillo.

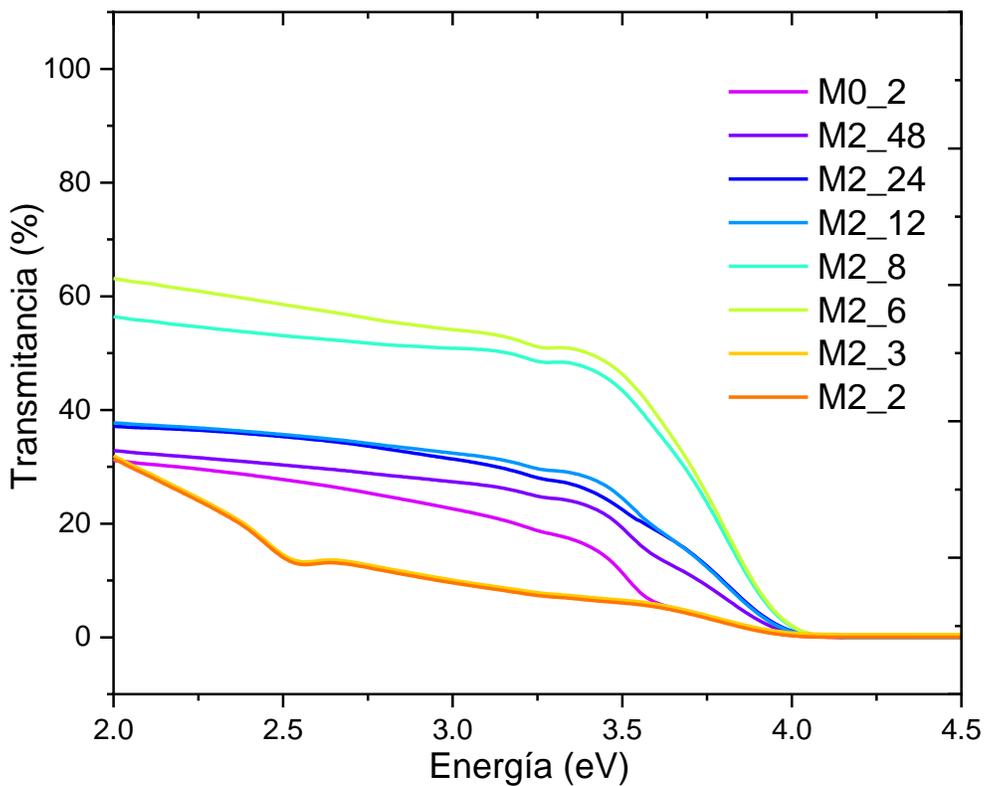


Figura 36.- Espectros de transmitancia.

XPS

Se obtuvieron los espectros de alta resolución de los elementos C, O, Na, Si, Cs, Pb; Br y Cl (Véase figura 37 y 38) con el fin de obtener las relaciones elementales de estos, sin embargo, la composición elemental obtenida es relativa ya que esto depende de cuantas señales consideremos en nuestro calculo. Se realizó una corrección a la energía de enlace debido al corrimiento por carga superficial respecto al C1s (284.5

eV) [67]. El ajuste detallado para cada región de alta resolución de cada elemento y los espectros generales de surveys se muestran en la sección de anexos.

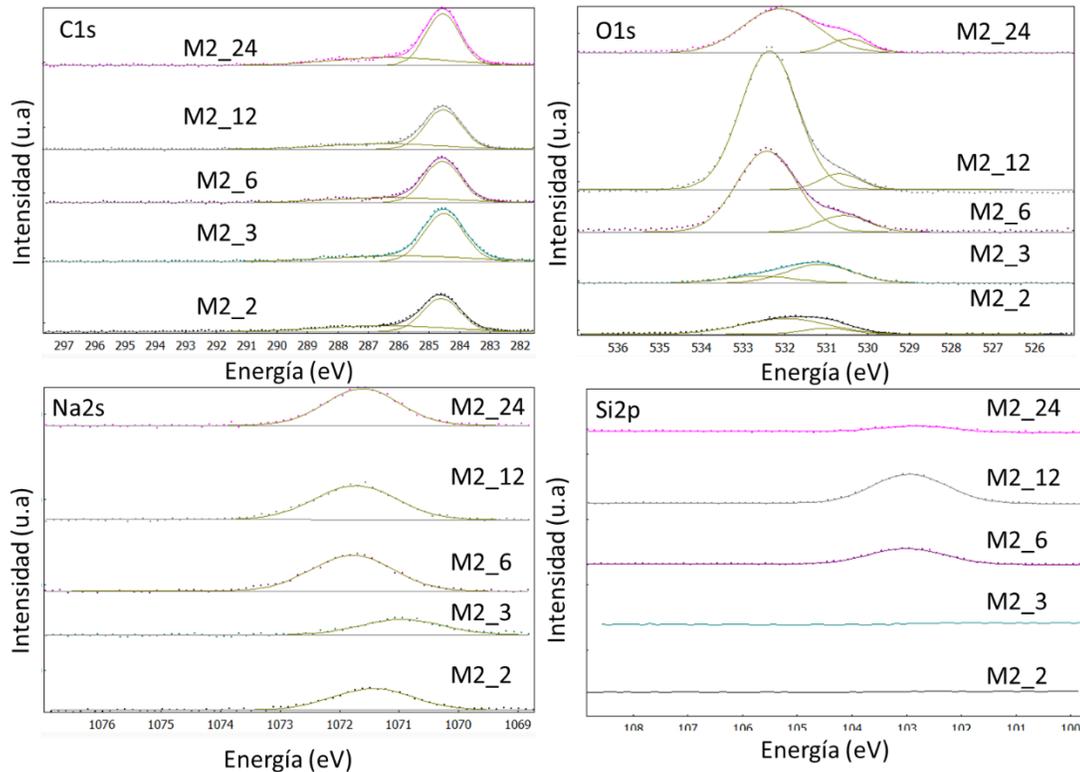


Figura 37.- Espectros de alta resolución de XPS de los orbitales C1s, O1s, Na2s y Si2p.

Los espectros de los orbitales 1s para el C, Na y O fueron tomados con el objetivo de evaluar la contaminación superficial presente en las muestras. Como se puede observar las áreas de los picos de los elementos de C y Na son prácticamente constantes entre muestras, lo cual indica que provienen de la exposición de las muestras al medio ambiente y al polvo (contaminación). En el caso de Si y O también se obtuvieron las regiones de alta resolución para determinar la presencia de una señal del sustrato. Lo anterior, es útil para evaluar si se tiene un recubrimiento total o parcial del sustrato. Como se puede observar en la figura 37 en las señales correspondiente al

Si 2p en las muestras M2_2 y M2_3 se tiene un recubrimiento completo: Sin embargo, en las muestras M2_6, M2_12 y M2_24, se detecta la señal del Si 2p lo que indica que existen zonas no recubiertas o con recubrimiento ultradelgado indicando la presencia de *pinholes* o bien recubrimientos parciales. Lo anterior, concuerda con las observaciones realizadas a partir de las caracterizaciones de SEM y AFM, lo cual se discutirá mas adelante.

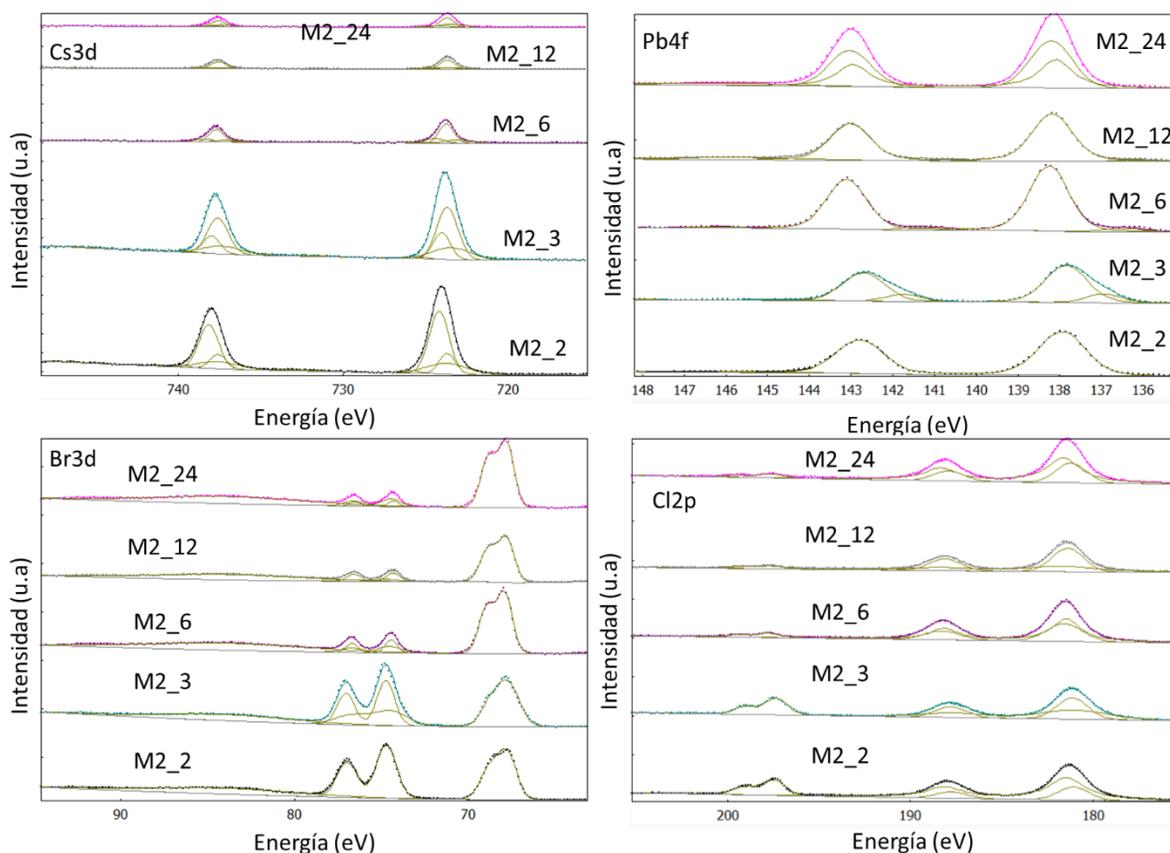


Figura 38.-Espectros de alta resolución de XPS de los orbitales Cs3d, Pb4f, Br3d y Cl2p.

En la Figura 38 se muestran los espectros del Cs 3d, Br3d, Pb 4f y Cl 2p. Se puede observar como las señales de Cs 3d y Cl 2p disminuyen cuando la relación molar CsCl:PbBr₂ disminuye, lo cual es de esperarse según los parámetros iniciales de

síntesis. A partir de la intensidad de estos cuatro orbitales se obtuvo una composición elemental relativa para el Cs, Br, Pb y Cl. La composición elemental relativa se calculó mediante el uso de las intensidades (áreas) de los picos correspondientes encontrados en el ajuste para cada espectro y el uso de los factores de sensibilidad suministrados por el fabricante del equipo de XPS, empleando la siguiente fórmula:

$$C_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_j I_j/S_j},$$

Donde I_i es la intensidad del pico, y S_i es el factor de sensibilidad atómico, correspondiente al elemento i .

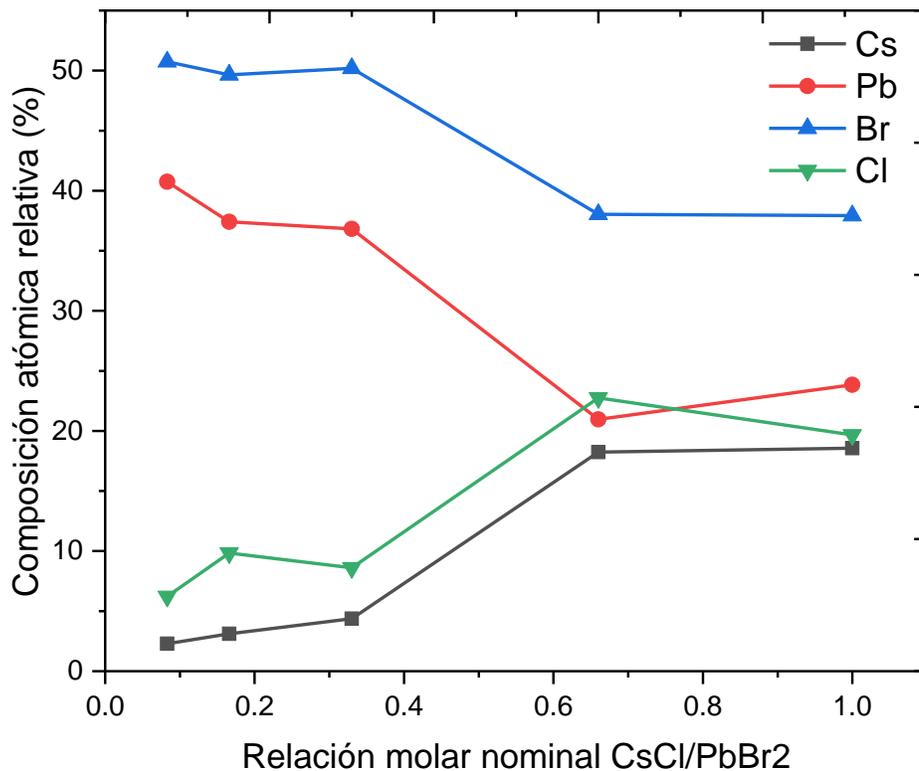


Figura 39.- Composición relativa de los elementos de la perovskita.

En la Figura 39 se puede observar que al aumentar la relación molar CsCl:PbBr₂, los elementos Cs, Pb y Cl tienden hacia un porcentaje de aproximadamente 20 % y el Br al 40% de acuerdo a la relación de la estequiometría prevista de la perovskita CsPbBr₂Cl (Véase figura 40). En dicha fórmula química se observa que el Cs, Pb y Cl representan cada uno el 20% de la perovskita total y el bromo representa el 40% de la perovskita.

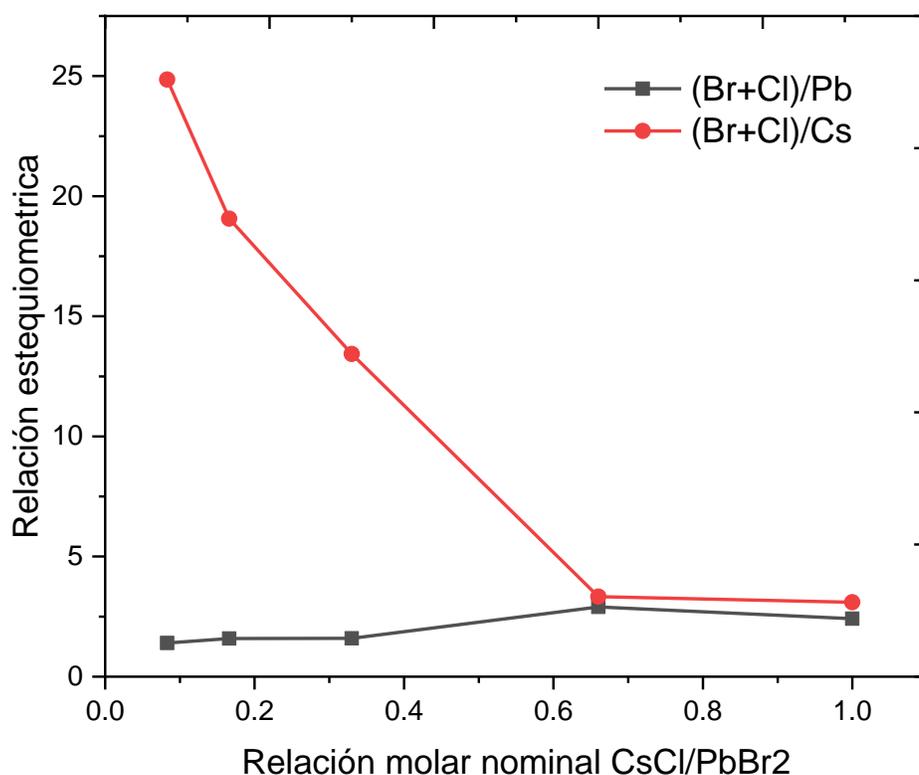


Figura 40.- Relaciones de estequiometría de la perovskita, X/A y X/B.

En la Figura 40 se observa una tendencia de las relaciones estequiométricas de la suma total de los haluros al los cationes, (Br+Cl)/Pb y (Br+Cl)/Cs, hacia 3, lo cual corresponde a una perovskita ABX₃, el cual es nuestro caso para la muestra M2_2. Se observa que la muestra M2_3 también cumple con la estequiometría de la muestra

M2_2, lo cual nos indica que en este punto ya se ha formado una perovskita completa de CsPbBr_2Cl , donde los precursores se encuentran en una relación de uno a uno. En la figura 41, se observa las composiciones atómicas relativas de los precursores CsCl y PbBr_2 . En la perovskita completa esta relación es de 40% y 60% respectivamente. Esto se puede observar en la figura 41 donde se corrobora que los valores tienden a este punto.

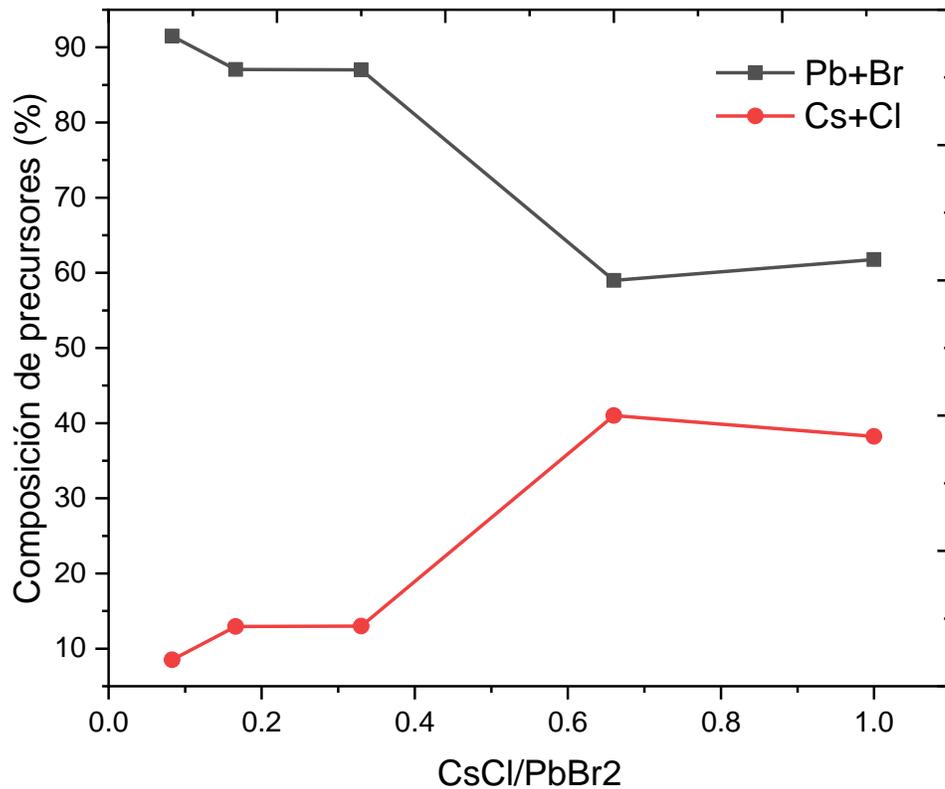


Figura 41.- Composiciones atómicas relativas de los precursores.

SEM

La siguiente figura muestra las micrografías de 7 películas a las cuales se les hizo el análisis a 5,000 y 20,000 aumentos. Donde se observó que en las muestras de mayor cantidad de CsCl se tiene un recubrimiento prácticamente total y uniforme, y a medida que la cantidad de CsCl disminuye, el recubrimiento va disminuyendo y además se forman cristales más grandes,

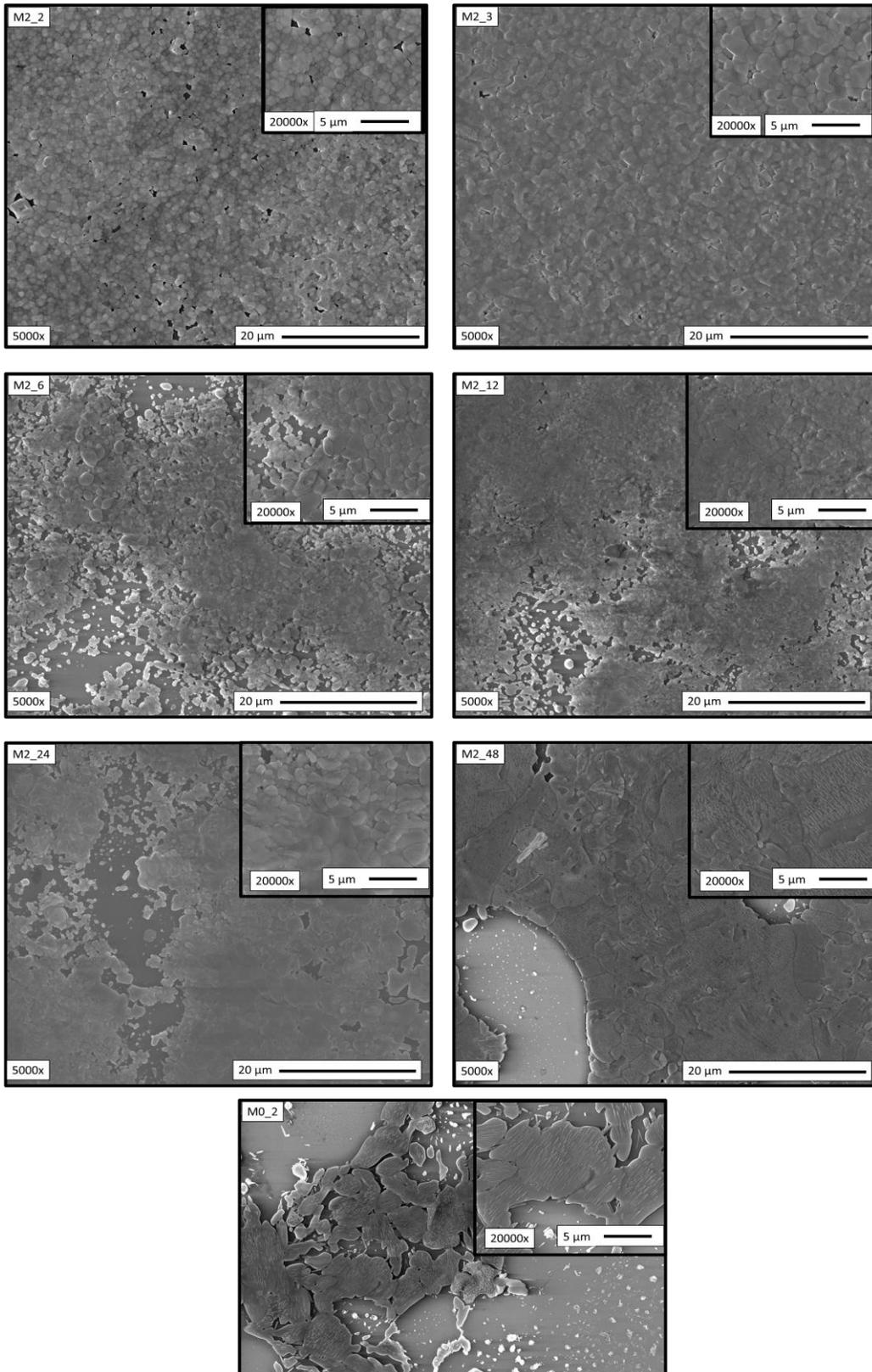


Figura 42.- Micrografías de las películas M2_2, M2_3, M2_6, M2_12, M2_24, M2_48 y M0_2 a 20000 y 5000 aumentos.

Se observan estructuras granulares de diferentes tamaños y un recubrimiento variable entre muestras, resultados similares a las morfologías y tamaños reportados por Siphesihle et. al., donde reportan morfologías similares y comportamiento de los tamaños de cristales al sintetizar perovskitas por el método de AACVD [68]. El promedio de tamaño de los granos y el tamaño máximo de grano encontrado se encuentra en la tabla 6:

Muestra	Tamaño de grano promedio (μm)	Tamaño de grano máximo (μm)
M0_2	1.44436	6.62606
M2_48	1.89996	8.59859
M2_24	1.10081	3.31481
M2_12	0.84768	2.03528
M2_6	0.90153	2.74220
M2_3	0.96642	2.5907
M2_2	0.82090	1.53568

Tabla 6.- Tamaños de cristales de la superficie de las muestras.

Estos valores se obtuvieron de generar una estadística midiendo los tamaños de aproximadamente 100 granos por muestra y haciendo uso del programa ImageJ para medir su tamaño. Los resultados se muestran en las gráficas siguientes.

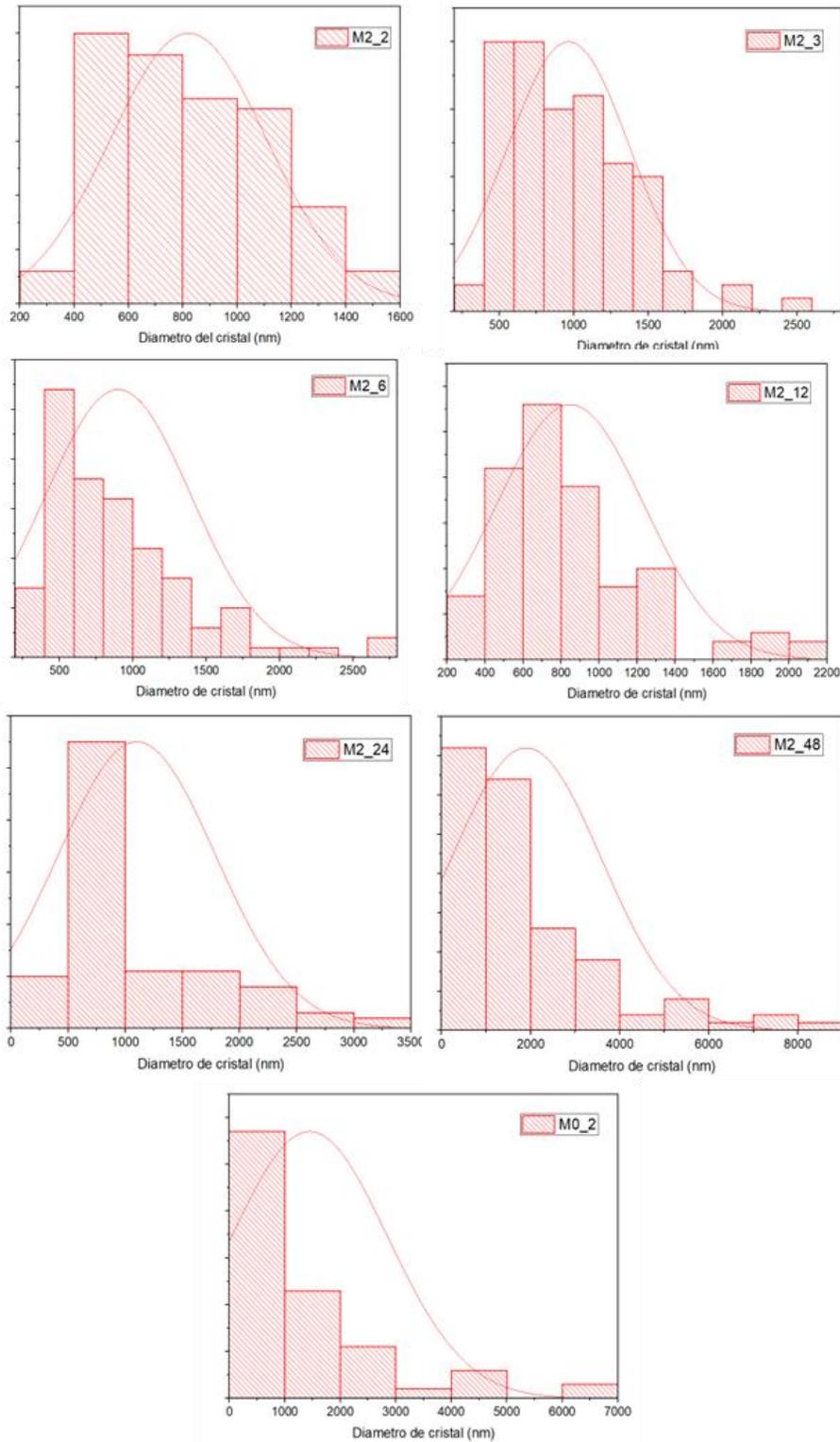


Figura 43.- Histogramas del tamaño de granos de cristales en nm para las muestras M2_2, M2_3, M2_6, M2_12, M2_24, M2_48 y M0_2.

También se realizó un análisis de sección transversal para medir el espesor de las películas, esto se hizo de igual manera con ayuda del programa ImageJ y se obtuvo espesores promedio de 403.39 nm para la muestra M2_2, 1267.58 nm para la muestra M2_3, 178.32 nm para la muestra M2_6, 521.05 nm para la muestra M2_12, 280.73 nm para la muestra M2_24, 471.34 nm para la muestra M2_48 y 272.51 nm para la muestra M0_2. En la figura 44 se observa la imagen de la sección transversal de cada muestra a 50,000 aumentos.

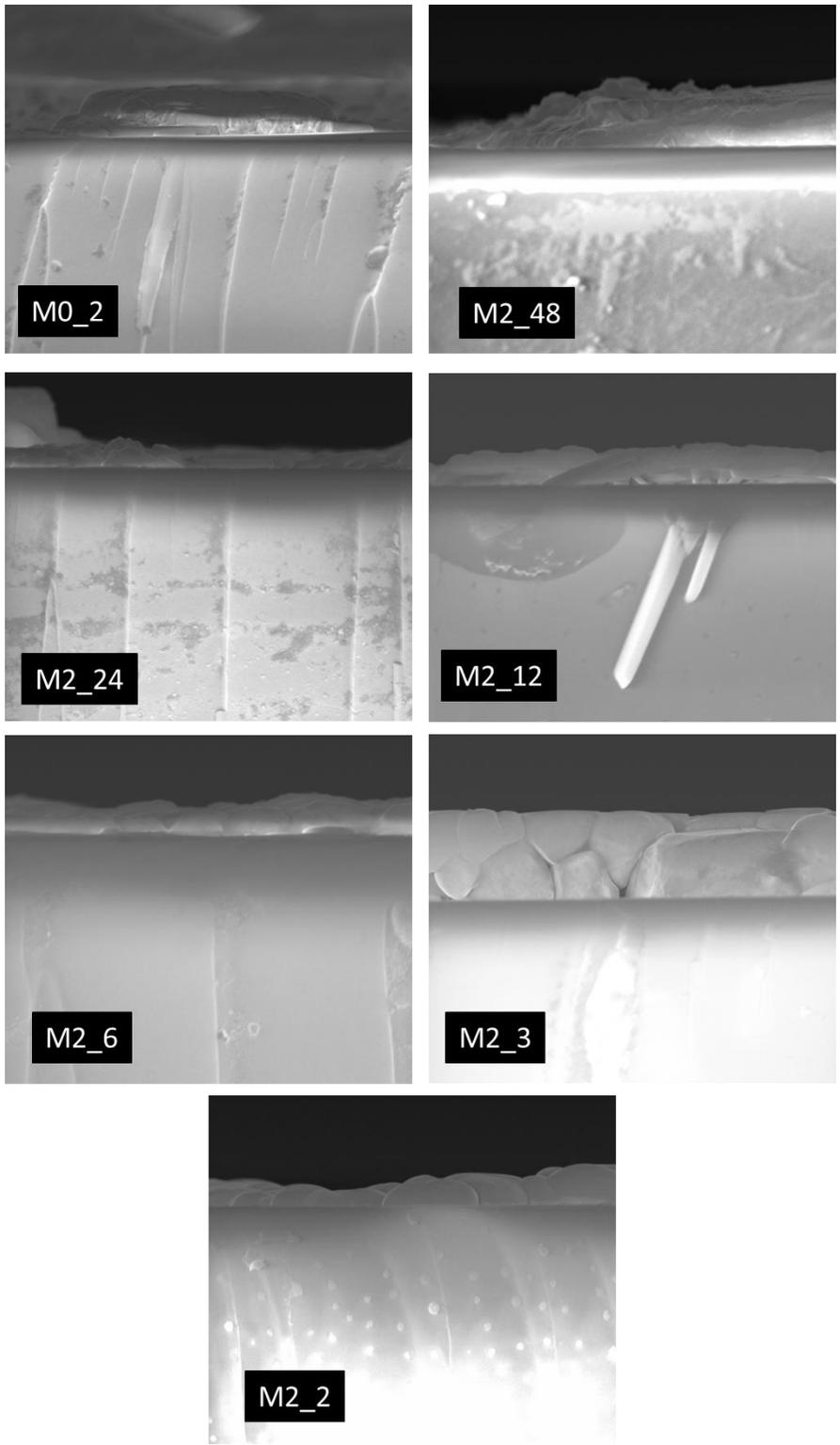


Figura 44 .- Micrografías de sección transversal de las muestras M2_2, M2_3, M2_6, M2_12, M2_24, M2_48 y M0_2 a 50,000 aumentos.

AFM

En la siguiente figura se observan las micrografías de AMF de las películas M2_2, M2_3, M2_6, M2_12, M2_24, M2_48 y M0_2. Se cortaron para su análisis muestras de 1x1 cm² de área y se hicieron análisis en un área de 10x10 μm². Donde se observó una rugosidad variable en la superficie de la muestra, que como muestran las figuras 45 y 46, van desde alturas de 0 nm (sustrato) hasta alrededor de una micra. Siendo las muestras M0_2 y M2_24 las que tienen mayores diferencias de alturas, y las muestras M2_3 y M2_2 las que tienen una rugosidad más uniforme. Estos resultados concuerdan con trabajos realizados con anterioridad [45]. A su vez, esos resultados concuerdan con los resultados de XPS y SEM, donde observamos sustrato en las mediciones, que indicaban que en las muestras M2_6, M2_12, M2_24, M2_48 y M0_2 se tiene un recubrimiento parcial y en las muestras M2_3 y M2_2 se tiene un recubrimiento total del sustrato.

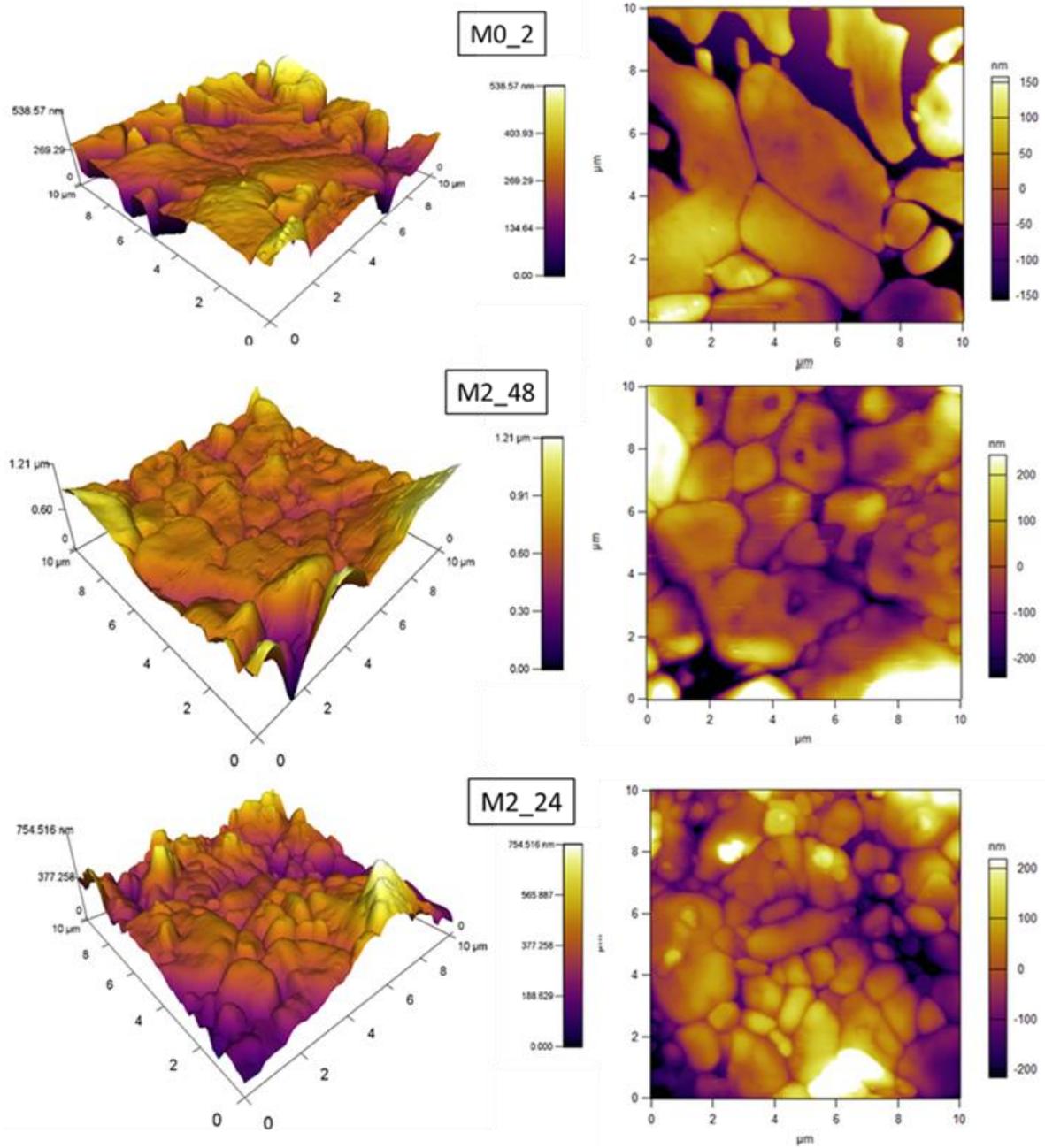


Figura 45-Micrografías de AFM de las muestras M0_2, M2_48 y M2_24 en un área de 10 μm.

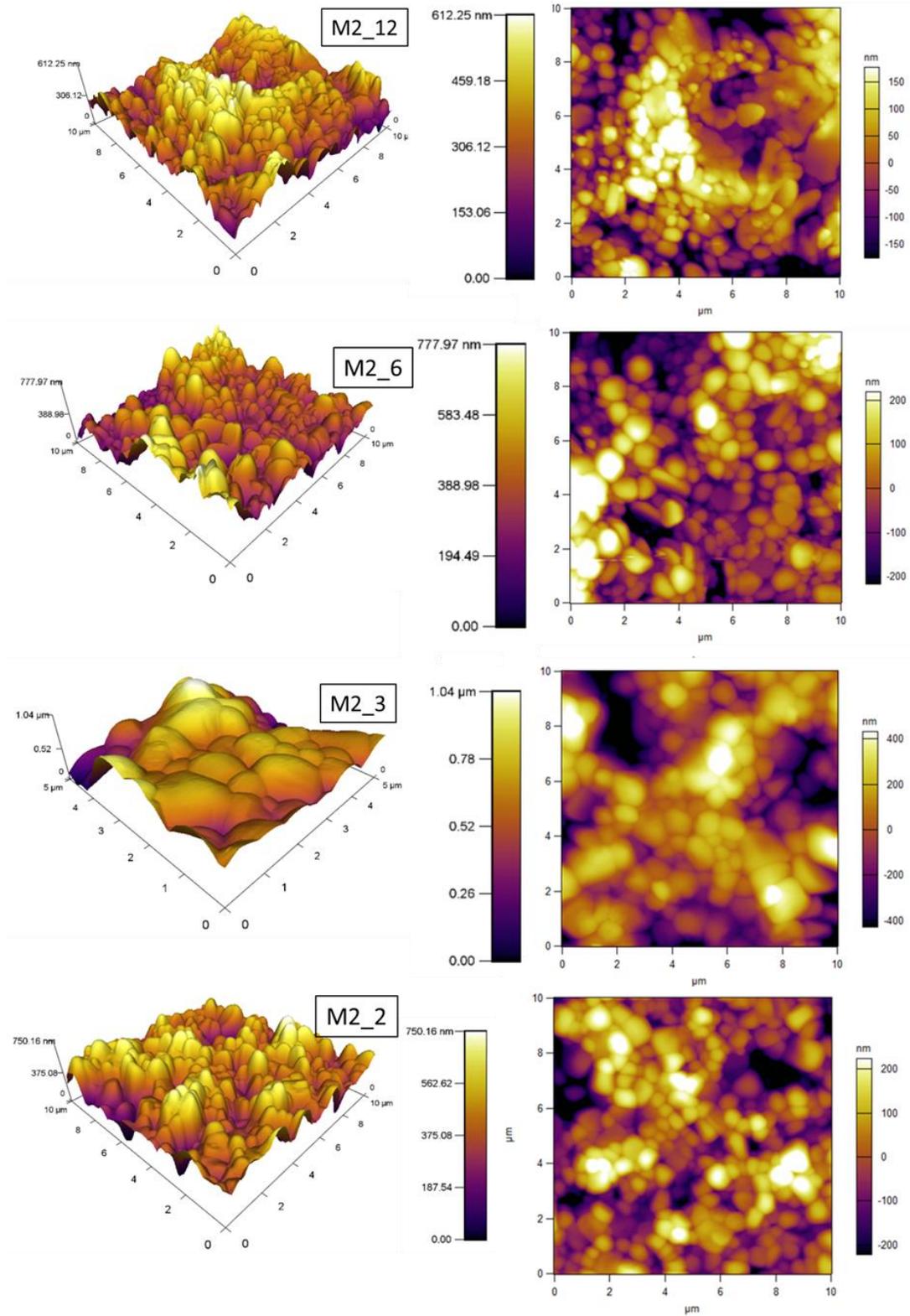


Figura 46.-Micrografías de AFM de las muestras M2_12, M0_6, M2_3 y M2_2 en un área de 10 μm.

XRD

Se obtuvieron los difractogramas de las muestras de perovskitas (Ver figura 47). Donde se puede observar como las muestras M2_2 y M2_3 presentan picos en posiciones similares, lo cual hace pensar que se tienen fases del material similares en las películas. En las muestras M0_2 y M2_48 se tiene también picos en posiciones similares, lo cual indica de nuevo que éstas tienen fases del material similares. Para las otras tres muestras se tienen picos similares y espectros casi idénticos, esto indica de nuevo un crecimiento de fases similares entre ellos, a su vez, se pueden observar picos (aunque con menor intensidad y ancho) que aparecen en las muestras que tienen tendencia más hacia el PbBr_2 y las que tienen tendencia hacia la perovskita CsPbBr_2Cl .

Esto indica un cambio de material o fase gradual a medida que se va aumentando la relación molar nominal $\text{CsCl}/\text{PbBr}_2$. Cabe destacar que el análisis de los difractogramas tiene una dificultad extra, ya que hasta el momento estos materiales no se encuentran en ninguna base de datos de difractogramas, por lo que complica la tarea a la hora de comparar los resultados e identificar fases y planos.

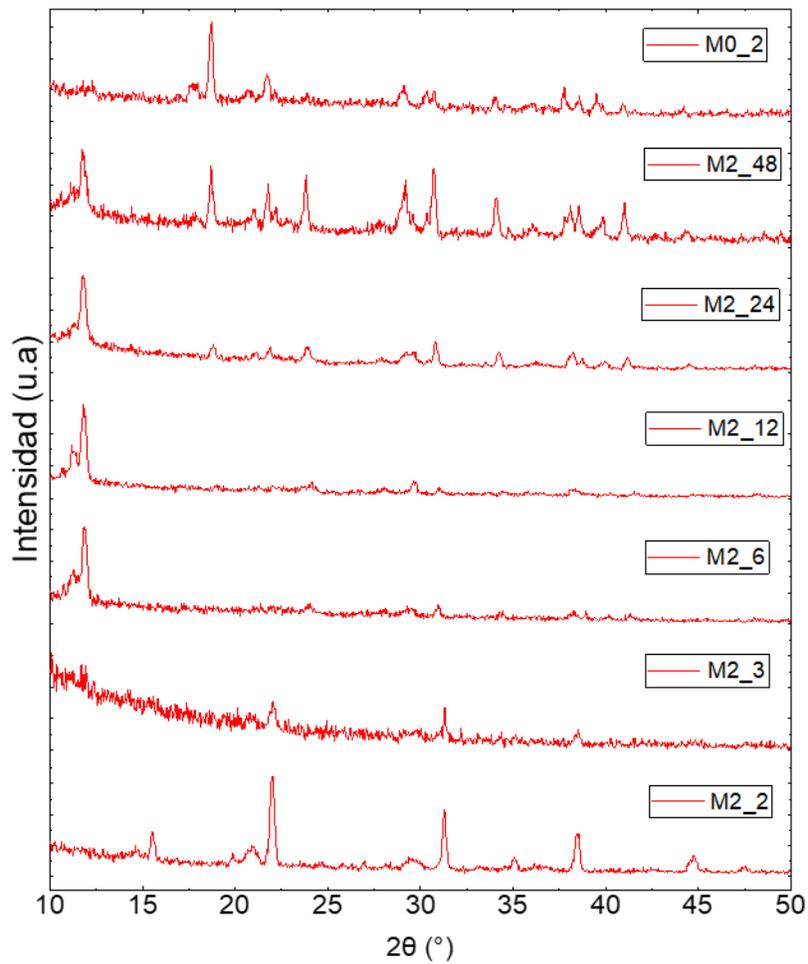


Figura 47.- Difractogramas de las muestras de perovskitas.

En la figura 48 se observa un difractograma de la perovskita CsPbBr_2Cl reportada por T. Paoul, et. al [69]. Donde al comparar, se observa que en nuestras muestras se tienen los picos de los planos (100), (110), (200), (210) y (211).

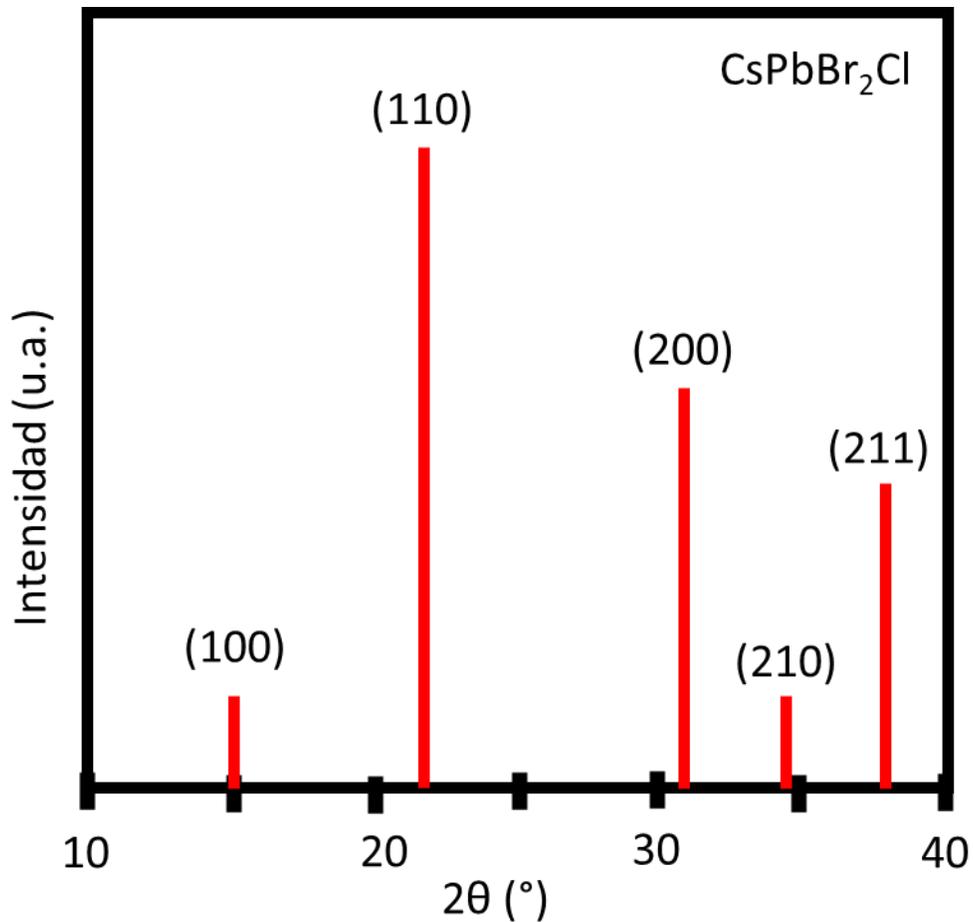


Figura 48.- Difractograma reportado de la perovskita CsPbBr_2Cl .

En la figura 49 se observa un difractograma reportado de bromuro de plomo por Ahmad et. al. en 2013 [70]. Donde de nuevo podemos observar en comparación con la muestra M0_2 la coincidencia de algunos picos de los planos, tales como, (002), (111) y (112). El pico (110) es indicador de la fase cúbica de la perovskita y el pico (200), por lo que al ver los resultados que se obtuvieron, estos indican que se tiene más presencia de la fase cúbica de la perovskita.

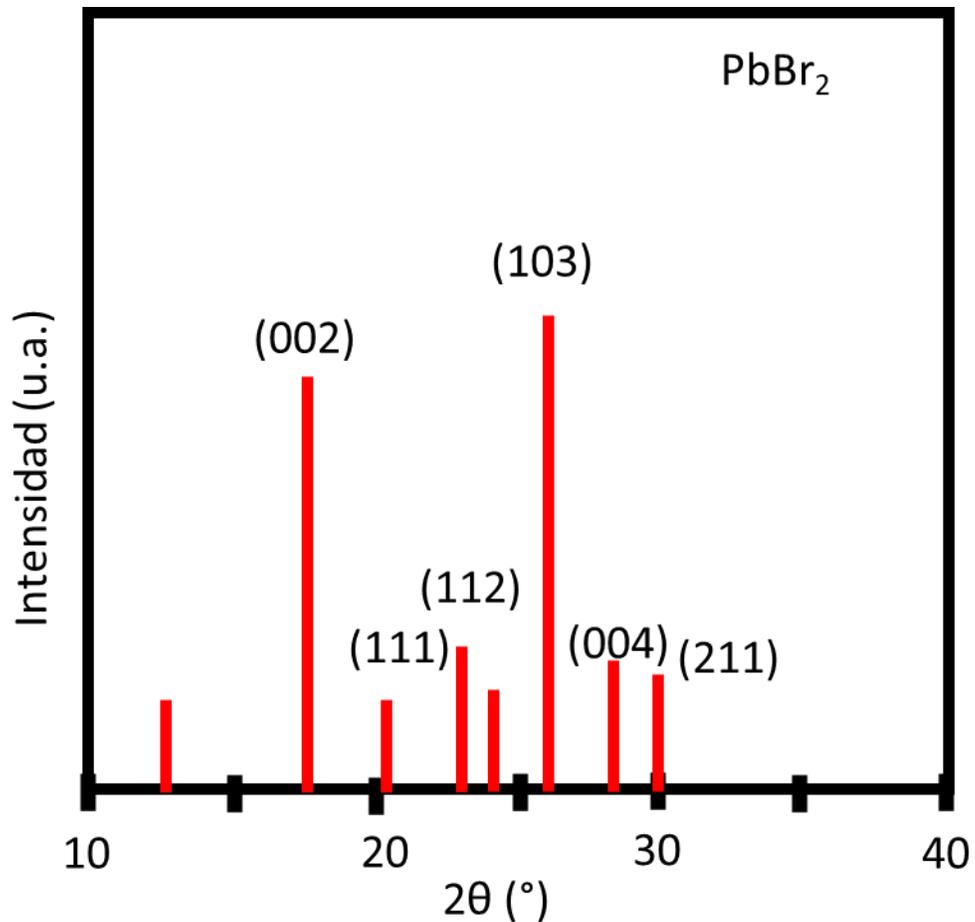


Figura 49.- Difractograma reportado de PbBr_2 .

VIII. Conclusiones

Se desarrollo una metodología para el depósito de películas delgadas de perovskitas CsPbX_3 mediante la técnica de síntesis de AACVD y se logró mejorar la calidad, uniformidad y reproducibilidad de las películas mediante la optimización de parámetros e implementación de mejoras en el equipo.

Se logró optimizar la luminiscencia de la perovskita CsPbBr_2Cl , mediante la variación de CsCl en la relación molar $\text{CsCl}/\text{PbBr}_2$. Obteniendo una mayor luminiscencia en la muestra M2_12. Donde la emisión principal fue de color cian (486 nm o 2.55 eV).

Además de la optimización de la luminiscencia, mediante las caracterizaciones ópticas y estructurales se pudo dar una idea aproximada del origen de la luminiscencia en las películas, donde se relacionó la luminiscencia de las muestras mediante las caracterizaciones ópticas y estructurales, con emisiones de las perovskitas CsPbBr_2Cl y CsPbBrCl_2 . Por lo que se piensa que la muestra es una matriz de bromuro de plomo con perovskitas en las capas superficiales.

Se encontró mediante las caracterizaciones ópticas, estructurales y electrónicas la formación de diferentes perovskitas, lo cual nos dice que por la técnica de AACVD es posible crecer policristales.

Se tuvieron películas de cristales de distintos tamaños de hasta 2 micras, y además de películas con espesores de hasta 600-700 nm.

Trabajo futuro

Mejorar el recubrimiento, reproducibilidad y calidad de las películas mediante la optimización de la técnica de AACVD, tanto en cuestión de parámetros como en equipo.

Estudiar la estabilidad de estos materiales y si existe alguna forma de tener control sobre ésta.

Se planea implementar mediciones de PL a baja temperatura ayudando a mejorar la señal de las muestras y facilitando la caracterización y generando información sobre cómo cambia la luminiscencia en función de la temperatura, además de mediciones para obtener espectros de excitación y de relajación de alta resolución. Así como obtener valores de eficiencia del material para una posible implementación en un dispositivo emisor de luz.

También, se planea estudiar los espectros de XPS en función del ángulo de incidencia, lo cual nos daría una idea de cómo se encuentran distribuidos los elementos en función de la profundidad.

A su vez, debido a la falta de referencias en los difractogramas de estos materiales, se plantea el trabajar en la simulación de estos, para así poder tener un estándar con el cual comparar futuros resultados.

Gracias al estudio de estos materiales y su optimización de luminiscencia, es tentativo aplicarlo en el desarrollo de un diodo emisor de luz, además de la posibilidad de trabajar variando el haluro y así modificar su energía de emisión.

IX. Bibliografía

- [1] H. A. Youssef, H. A. El-Hofy, and M. H. Ahmed, *Engineering Materials and Their Applications*. 2020.
- [2] U.S. Energy Information Administration, *April 2021 Monthly Energy Review*, vol. 26, no. 04. 2021.
- [3] C. Ballif, *Introduction in Solar Cells and Modules*, Ed. Shah,. 2020.
- [4] N. R. E. Laboratory., “Best Research-Cell Efficiency Chart, Emerging PV.,” 2021. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/cell-pv-eff-emergingpv.202001042.pdf>.
- [5] A. Kostopoulou, K. Brintakis, N. K. Nasikas, and E. Stratakis, “Perovskite nanocrystals for energy conversion and storage,” *Nanophotonics*, vol. 8, no. 10, pp. 1607–1640, 2019, doi: 10.1515/nanoph-2019-0119.
- [6] J. Chen *et al.*, “Perovskite quantum dot lasers,” *InfoMat*, vol. 2, no. 1, pp. 170–183, 2020, doi: 10.1002/inf2.12051.
- [7] Y. Wang, X. Li, V. Nalla, H. Zeng, and H. Sun, “Solution-Processed Low Threshold Vertical Cavity Surface Emitting Lasers from All-Inorganic Perovskite Nanocrystals,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 13, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1002/adfm.201605088.
- [8] S. P. Nandan, “perovskite nanocrystals (X = Br , Cl , Br / Cl),” no. April, 2016.
- [9] W. Zhou *et al.*, “Light-Independent Ionic Transport in Inorganic Perovskite and

- Ultrastable Cs-Based Perovskite Solar Cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, no. 17, pp. 4122–4128, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcclett.7b01851.
- [10] M. Becker, T. Klüner, and M. Wark, “Formation of hybrid ABX₃ perovskite compounds for solar cell application: first-principles calculations of effective ionic radii and determination of tolerance factors,” *Dalt. Trans.*, vol. 46, no. 11, pp. 3500–3509, 2017, doi: 10.1039/c6dt04796c.
- [11] W. A. Dunlap-Shohl, Y. Zhou, N. P. Padture, and D. B. Mitzi, “Synthetic Approaches for Halide Perovskite Thin Films,” *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 5, pp. 3193–3295, 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00318.
- [12] X. Liu, L. Cao, Z. Guo, Y. Li, W. Gao, and L. Zhou, “A review of perovskite photovoltaic materials’ synthesis and applications via chemical vapor deposition method,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 20, pp. 1–17, 2019, doi: 10.3390/ma12203304.
- [13] M. A. Peña and J. L. G. Fierro, “Chemical structures and performance of perovskite oxides,” *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 7, pp. 1981–2017, 2001, doi: 10.1021/cr980129f.
- [14] Liang; Xinxing (University of Bath), “Synthesis of Perovskite Nanocrystals and Their Applications in Perovskite Solar Cells,” *Thesis*, 2018.
- [15] M. K. Assadi, S. Bakhoda, R. Saidur, and H. Hanaei, “Recent progress in perovskite solar cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. June, pp. 2812–2822, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.06.088.

- [16] Y. Chen, L. Zhang, Y. Zhang, H. Gao, and H. Yan, "Large-area perovskite solar cells—a review of recent progress and issues," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 19, pp. 10489–10508, 2018, doi: 10.1039/c8ra00384j.
- [17] Z. Li, M. Yang, J. S. Park, S. H. Wei, J. J. Berry, and K. Zhu, "Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 284–292, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04107.
- [18] R. 4. Naumann, *Introduction to the physics and chemistry of materials.*, 1 Edition. Huntsville: CRC Press, 2009.
- [19] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [20] Y. C. Hsiao, T. Wu, M. Li, Q. Liu, W. Qin, and B. Hu, "Fundamental physics behind high-efficiency organo-metal halide perovskite solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 30, pp. 15372–15385, 2015, doi: 10.1039/c5ta01376c.
- [21] M. K. Nazeeruddin, "In retrospect: Twenty-five years of low-cost solar cells," *Nature*, vol. 538, no. 7626, pp. 463–464, 2016, doi: 10.1038/538463a.
- [22] L. Zheng *et al.*, "A perovskite/silicon hybrid system with a solar-to-electric power conversion efficiency of 25.5%," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 46, pp. 26479–26489, 2019, doi: 10.1039/c9ta10712f.
- [23] W. E. I. Sha, X. Ren, L. Chen, and W. C. H. Choy, "The efficiency limit of

- CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 22, 2015, doi: 10.1063/1.4922150.
- [24] I. Roche *et al.*, “Identification of Emergent Research Issues: the Case of Optoelectronic Devices,” *Optoelectron. Devices Prop.*, 2011, doi: 10.5772/15952.
- [25] Y. Chen, M. He, J. Peng, Y. Sun, and Z. Liang, “Structure and growth control of organic–inorganic halide perovskites for optoelectronics: From polycrystalline films to single crystals,” *Adv. Sci.*, vol. 3, no. 4, 2016, doi: 10.1002/advs.201500392.
- [26] R. L. Z. Hoye, J. Hidalgo, R. A. Jagt, J. P. Correa-Baena, T. Fix, and J. L. MacManus-Driscoll, “The Role of Dimensionality on the Optoelectronic Properties of Oxide and Halide Perovskites, and their Halide Derivatives,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 12, no. 4, 2022, doi: 10.1002/aenm.202100499.
- [27] H. Cho *et al.*, “Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes,” *Science (80-.)*, vol. 350, no. 6265, pp. 1222–1225, 2015, doi: 10.1126/science.aad1818.
- [28] N. K. Kumawat, D. Gupta, and D. Kabra, “Recent Advances in Metal Halide-Based Perovskite Light-Emitting Diodes,” *Energy Technol.*, vol. 5, no. 10, pp. 1734–1749, 2017, doi: 10.1002/ente.201700356.
- [29] K. Chondroudīs and D. B. Mitzi, “Electroluminescence from an organic-inorganic perovskite incorporating a quaterthiophene dye within lead halide perovskite layers,” *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 11, pp. 3028–3030, 1999, doi:

10.1021/cm990561t.

- [30] Y. Zhao, C. Li, and L. Shen, "Recent advances on organic-inorganic hybrid perovskite photodetectors with fast response," *InfoMat*, vol. 1, no. 2, pp. 164–182, 2019, doi: 10.1002/inf2.12010.
- [31] Y. Fang and J. Huang, "Resolving weak light of sub-picowatt per square centimeter by hybrid perovskite photodetectors enabled by noise reduction," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 17, pp. 2804–2810, 2015, doi: 10.1002/adma.201500099.
- [32] T. Yang *et al.*, "Superior Photodetectors Based on All-Inorganic Perovskite CsPbI₃ Nanorods with Ultrafast Response and High Stability," *ACS Nano*, vol. 12, no. 2, pp. 1611–1617, 2018, doi: 10.1021/acsnano.7b08201.
- [33] Y. Liu *et al.*, "Inch-sized high-quality perovskite single crystals by suppressing phase segregation for light-powered integrated circuits," *Sci. Adv.*, vol. 7, no. 7, 2021, doi: 10.1126/sciadv.abc8844.
- [34] L. Qian, Y. Sun, M. Wu, D. Xie, L. Ding, and G. Shi, "A Solution-Processed High-Performance Phototransistor based on a Perovskite Composite with Chemically Modified Graphenes," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 22, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1002/adma.201606175.
- [35] G. Xing *et al.*, "Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 5, pp. 476–480, 2014, doi: 10.1038/nmat3911.
- [36] B. R. Sutherland *et al.*, "Perovskite thin films via atomic layer deposition," *Adv.*

- Mater.*, vol. 27, no. 1, pp. 53–58, 2015, doi: 10.1002/adma.201403965.
- [37] T. Kondo, T. Azuma, T. Yuasa, and R. Ito, “Pergamon,” vol. 105, no. 4, pp. 253–255, 1998.
- [38] F. Deschler *et al.*, “High photoluminescence efficiency and optically pumped lasing in solution-processed mixed halide perovskite semiconductors,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 8, pp. 1421–1426, 2014, doi: 10.1021/jz5005285.
- [39] F. Yuan *et al.*, “High Stability and Ultralow Threshold Amplified Spontaneous Emission from Formamidinium Lead Halide Perovskite Films,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 28, pp. 15318–15325, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b02101.
- [40] M. Li *et al.*, “Amplified Spontaneous Emission Based on 2D Ruddlesden–Popper Perovskites,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 17, pp. 1–9, 2018, doi: 10.1002/adfm.201707006.
- [41] G. Niu, W. Li, J. Li, X. Liang, and L. Wang, “Enhancement of thermal stability for perovskite solar cells through cesium doping,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 28, pp. 17473–17479, 2017, doi: 10.1039/c6ra28501e.
- [42] S. Premkumar, K. Kundu, and S. Umaphathy, “Impact of cesium in methylammonium lead bromide perovskites: Insights into the microstructures, stability and photophysical properties,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 21, pp. 10292–10305, 2019, doi: 10.1039/c9nr02733e.
- [43] A. Babayigit, A. Ethirajan, M. Muller, and B. Conings, “Toxicity of organometal halide perovskite solar cells,” *Nat. Mater.*, vol. 15, no. 3, pp. 247–251, 2016, doi:

10.1038/nmat4572.

- [44] R. C. Knoll, Wolfgang Knoll; Advincula, *Functional Polymer Films, 2 Volume*, 1st Editio. Wiley-VCH., 2011.
- [45] B. Rodriguez, "Incorporación sustitucional del Cs para perovskitas MACsPbBr₂Cl en películas sintetizadas por AACVD," Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 2021.
- [46] M. Vanderroost, F. Ronsse, K. Dewettinck, and G. Pieters, "Coating processes in fluidised beds: quality control model based on population balance theory.," *Commun. Agric. Appl. Biol. Sci.*, vol. 73, no. 1, pp. 231–235, 2008.
- [47] K. L. Choy, "Chemical vapour deposition of coatings," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 2, pp. 57–170, 2003, doi: 10.1016/S0079-6425(01)00009-3.
- [48] C. E. Knapp and C. J. Carmalt, "Solution based CVD of main group materials," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 4, pp. 1036–1064, 2016, doi: 10.1039/c5cs00651a.
- [49] X. Hou and K. L. Choy, "Processing and applications of aerosol-assisted chemical vapor deposition," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 12, no. 10, pp. 583–596, 2006, doi: 10.1002/cvde.200600033.
- [50] M. J. Powell and C. J. Carmalt, "Aerosols: A Sustainable Route to Functional Materials," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 23, no. 62, pp. 15543–15552, 2017, doi: 10.1002/chem.201703347.
- [51] N. Alfaraj *et al.*, "Photoinduced entropy of InGaN/GaN p-i-n double-heterostructure nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 16, pp. 1–6, 2017, doi:

10.1063/1.4981252.

- [52] J. Pelant, Ivan; Valenta, "Luminescence Spectroscopy of Semiconductors," 2012.
- [53] M. Picollo, M. Aceto, and T. Vitorino, "UV-Vis spectroscopy," *Phys. Sci. Rev.*, vol. 4, no. 4, pp. 1–14, 2019, doi: 10.1515/psr-2018-0008.
- [54] M. Ermrich and D. Opper, *X-RAY Powder Diffraction for the analyst*. 2011.
- [55] P. Bindu and S. Thomas, "Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis," *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 8, no. 4, pp. 123–134, 2014, doi: 10.1007/s40094-014-0141-9.
- [56] "Popular electron microscopy," p. 124.
- [57] J. Hutchison, "Book Reviews: Electron Diffraction in the Transmission Electron," *J. Microsc.*, vol. 204, no. December, pp. 263–264, 2001.
- [58] B. Cappella and G. Dietler, "Force-distance curves by atomic force microscopy," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 34, no. 1–3, pp. 1–3, 1999, doi: 10.1016/S0167-5729(99)00003-5.
- [59] T. F. Scientific, "Learn XPS: Analysis of surfaces and thin films," 2013. <https://xpssimplified.com/whatisxps.php>.
- [60] J. F. Watts and J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, vol. 3. 2019.
- [61] N. N. Hamed Simchi, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)," 2018. <https://nanohub.org/resources/28934>.

- [62] I. Lignos, S. Stavrakis, G. Nedelcu, L. Protesescu, A. J. Demello, and M. V. Kovalenko, "Synthesis of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals in a Droplet-Based Microfluidic Platform: Fast Parametric Space Mapping," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 3, pp. 1869–1877, 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b04981.
- [63] A. Haque, V. K. Ravi, G. S. Shanker, I. Sarkar, A. Nag, and P. K. Santra, "Internal Heterostructure of Anion-Exchanged Cesium Lead Halide Nanocubes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 25, pp. 13399–13406, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b11118.
- [64] H. M. Ghaithan, S. M. H. Qaid, and A. S. Aldwayyan, "Structural, Electronic, and Optical Properties of CsPb(Br 1 –," pp. 21–38, 2022.
- [65] R. Kink, T. Avarmaa, V. Kisand, A. Löhmus, I. Kink, and I. Martinson, "Luminescence of cation excitons in PbCl₂ and PbBr₂ crystals in a wide excitation VUV region," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 10, no. 3, pp. 693–700, 1998, doi: 10.1088/0953-8984/10/3/020.
- [66] B. Liu *et al.*, "Effect of chloride ion concentrations on luminescence peak blue shift of light-emitting diode using anti-solvent extraction of quasi-Two-dimensional perovskite," *Tsinghua Sci. Technol.*, vol. 26, no. 4, pp. 496–504, 2021, doi: 10.26599/TST.2020.9010013.
- [67] and C. J. P. Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Stephen W. Gaarenstroom, "NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database," *NIST Stand. Ref. Database Number 20*, vol. Version 4., [Online]. Available: <https://srdata.nist.gov/xps/>.

- [68] S. S. Magubane, C. J. Arendse, S. Ngqoloda, F. Cummings, C. Mtshali, and A. S. Bolokang, "Thin Films," 2021.
- [69] T. Paul *et al.*, "Efficient blue emission from ambient processed all-inorganic CsPbBr₂Cl perovskite cubes," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1942, 2018, doi: 10.1063/1.5029066.
- [70] S. Ahmad and G. V. Prakash, "Two-step fabrication of R-PbI₄(1-y)Br_{4y} type light emitting inorganic-organic hybrid photonic structures," *Opt. Mater. Express*, vol. 4, no. 1, p. 101, 2014, doi: 10.1364/ome.4.000101.
- [71] O. Corporation, "OriginPro." Northampton, MA, USA, [Online]. Available: <https://www.originlab.com/>.
- [72] "Aanalyzer." [Online]. Available: https://rdataa.com/aanalyzer_manual.
- [73] -, "BE Lookup Table for Signals from Elements and Common Chemical Species," *Handb. Elem. Nativ. oxides*, no. c, pp. 5–8, 1999.

X. Anexos

Substracción del background de la lámpara en los espectros de PL.

En esta sección se hablará de cómo se extrajo el background de la lámpara de excitación de cada espectro de PL. Se mostrará el procedimiento para el espectro de la muestra M2_12 y este fue aplicado a todos los espectros. Este procedimiento y gráficas se realizaron en el programa de OriginPro 2018 [71]. En la figura se observa el espectro experimental de PL tomado de la muestra M2_12 y la señal del sustrato.

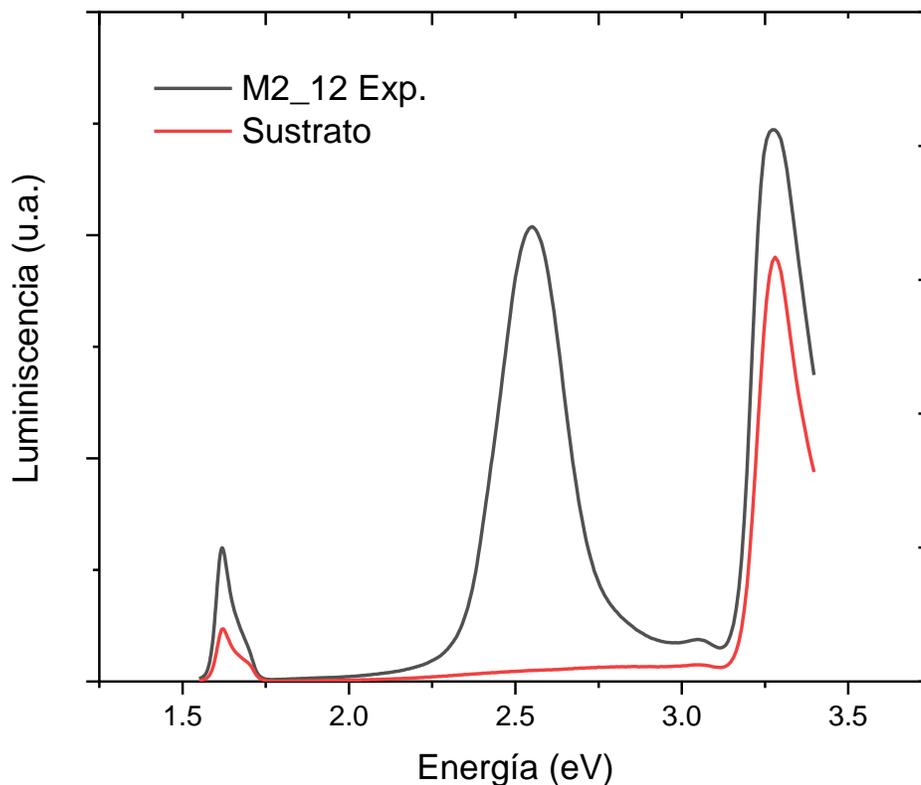


Figura 50.- Señales experimentales de fotoluminiscencia de la muestra M_12 y el sustrato.

Donde se observa la señal de la lámpara en 3.39 eV y 3.06 eV, y su armónico en 1.71 eV y 1.61 eV. La substracción del background se hizo normalizando ambas señales con la señal más alta del armónico (1.61 eV). Y consecuentemente restando las señales normalizadas, para obtener así la señal de la muestra sin background (Véase figura 51).

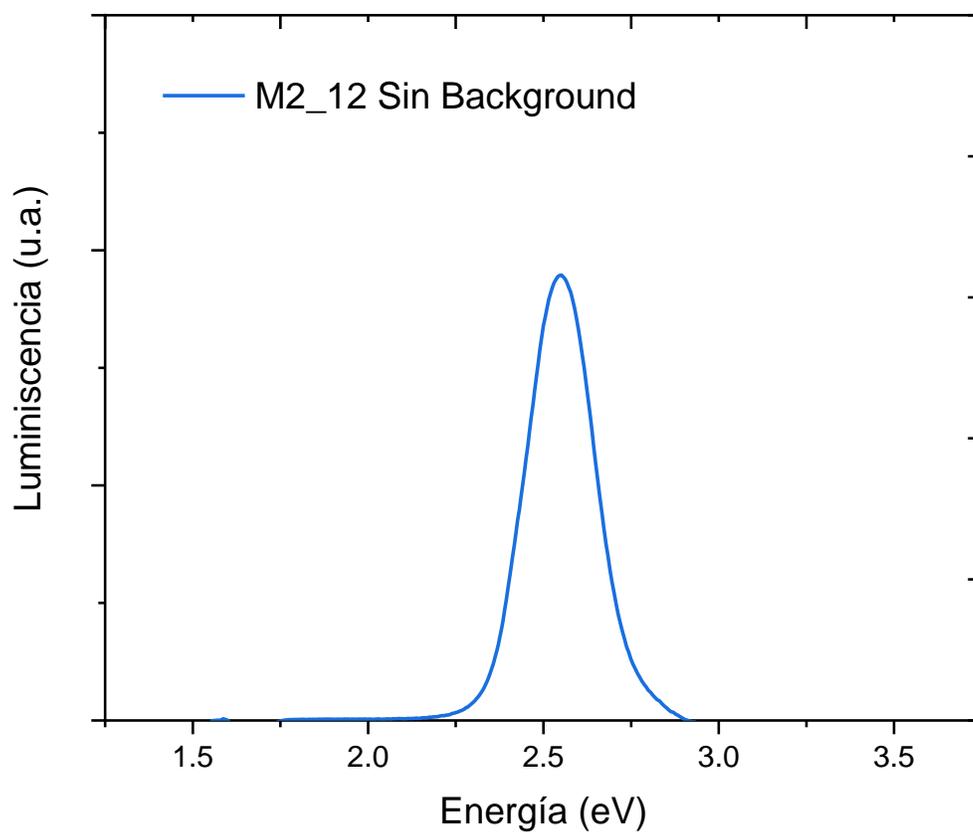


Figura 51.- Señal de fotoluminiscencia de la muestra M2_12 sin background.

Ajustes de PL de las muestras.

Las figuras 52 a 59 muestran los ajustes realizados a las muestras para los espectros de fotoluminiscencia, estos ajustes fueron hechos mediante el programa AAnalyzer 2.23 [72] y las gráficas fueron hechas mediante el programa de OriginPro 2018. Los ajustes fueron hechos con 3 picos gaussianos como se mencionó en la sección de fotoluminiscencia que corresponden a las emisiones de las perovskitas CsPbBr₂Cl y CsPbBrCl₂, además de una línea base.

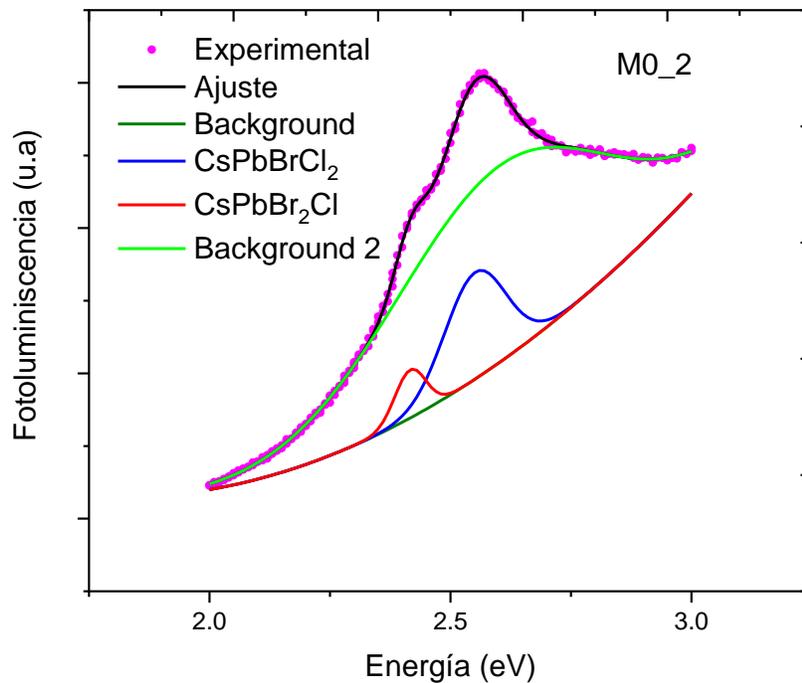


Figura 52.- Ajuste de PL de la muestra M0_2.

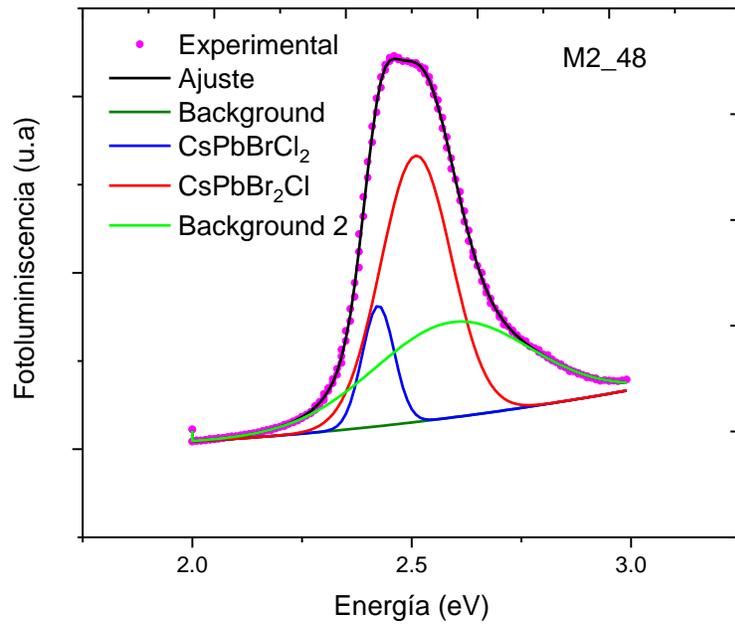


Figura 53.- Ajuste de PL de la muestra M2_48.

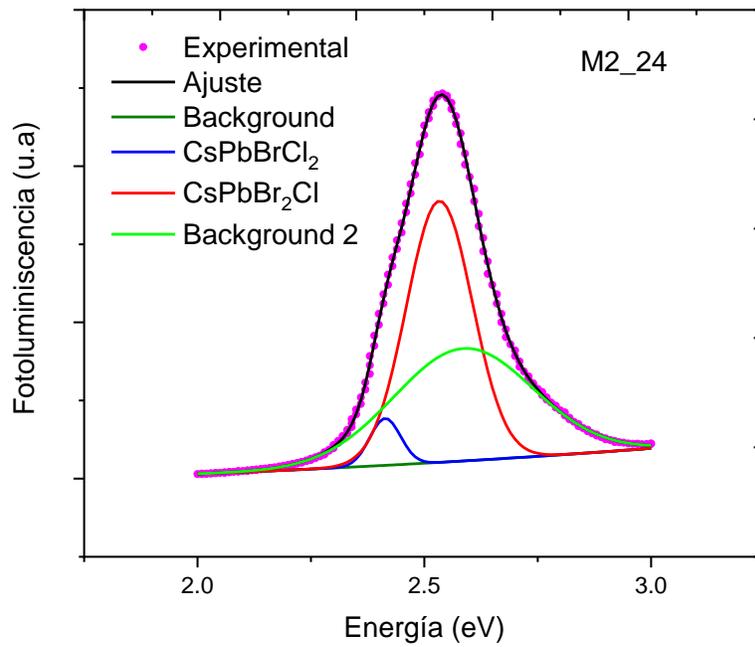


Figura 54.- Ajuste de PL de la muestra M2_24.

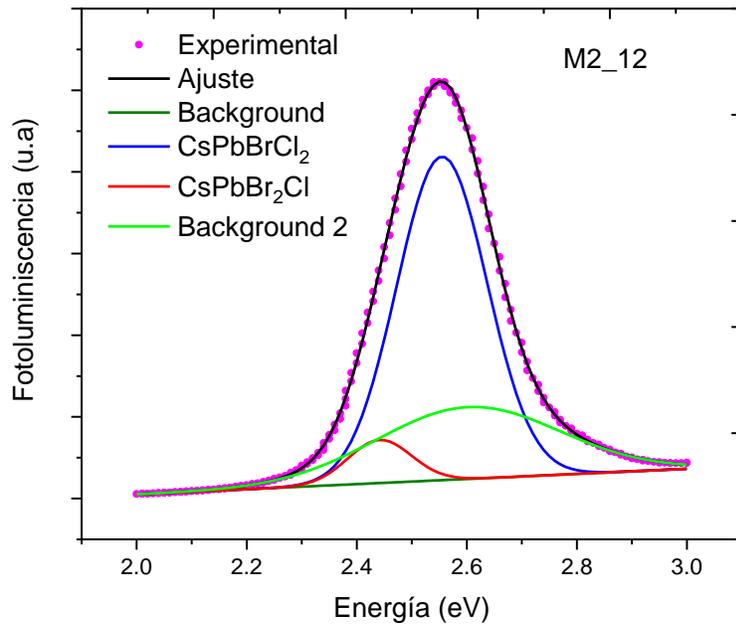


Figura 55.-Ajuste de PL de la muestra M2_12.

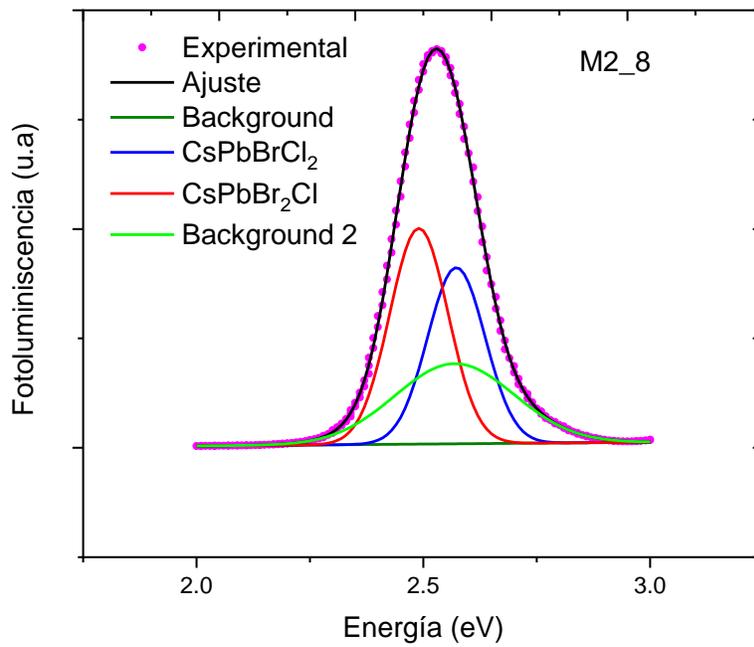


Figura 56.- Ajuste de PL de la muestra M2_8.

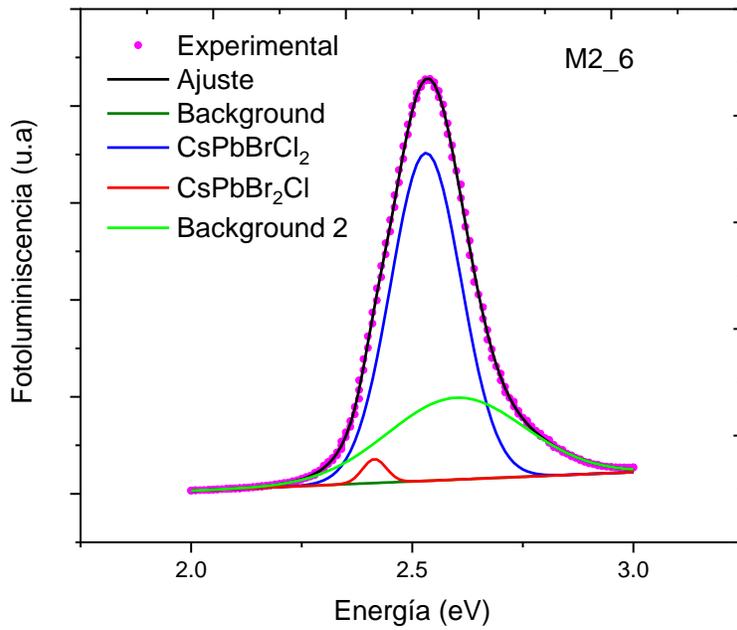


Figura 57.- Ajuste de PL de la muestra M2_6.

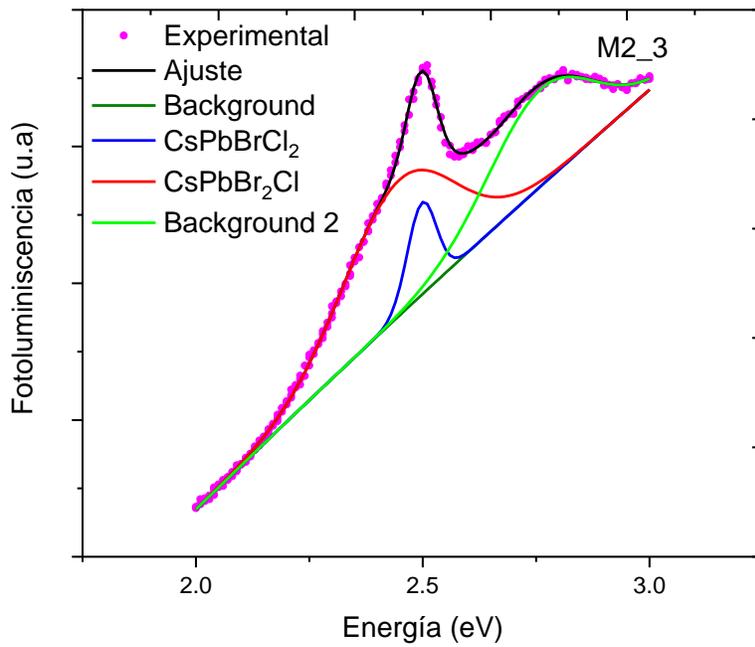


Figura 58.- Ajuste de PL de la muestra M2_3.

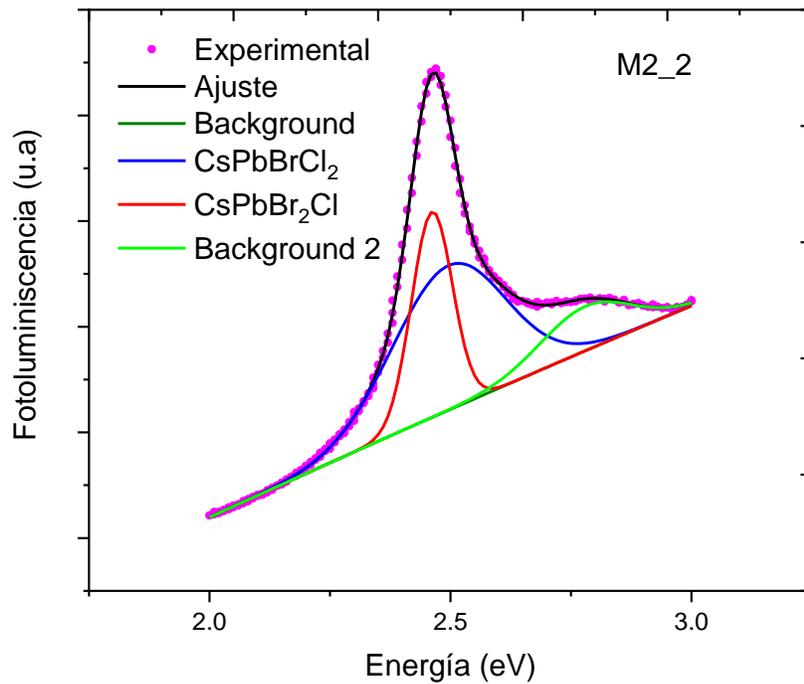


Figura 59.- Ajuste de PL de la muestra M2_2.

Espectros de Surveys de XPS.

Se muestran los espectros generales de XPS o Surveys de XPS para cada muestra obtenidos de 0 a 1400 eV.

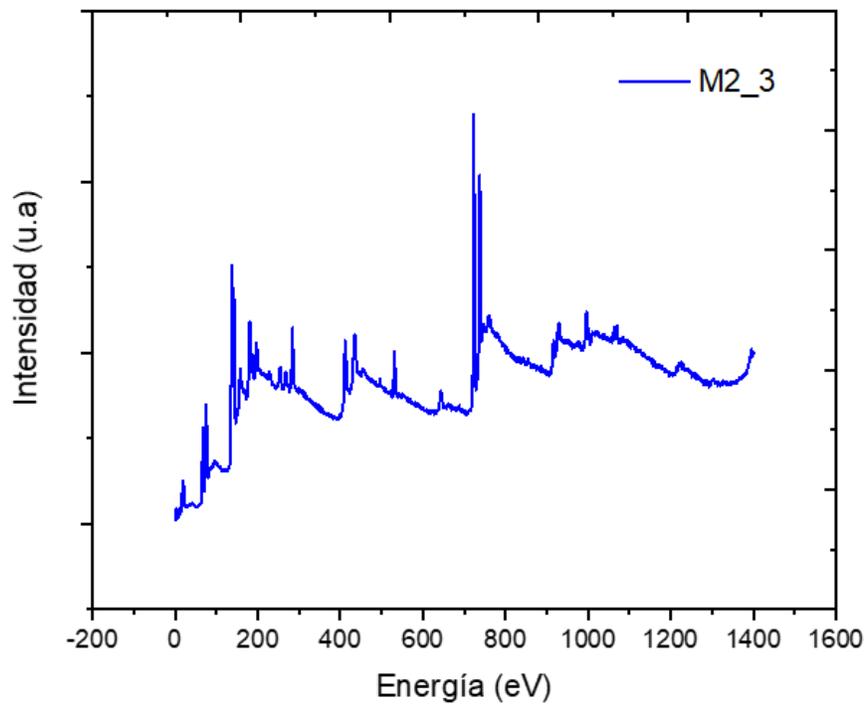
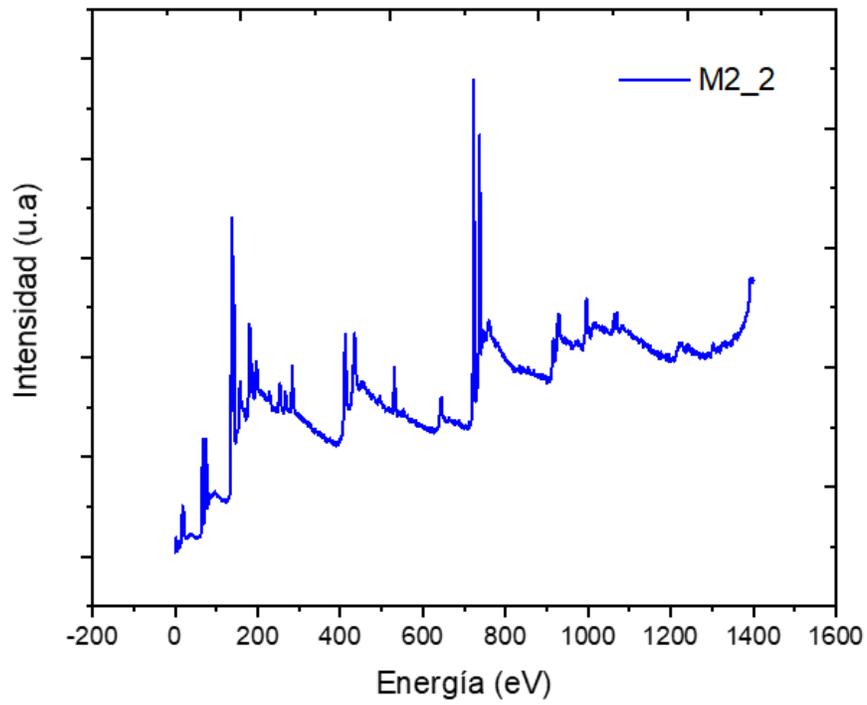


Figura 60.- Espectros surveys de xps de las muestras M2_2 y M2_3.

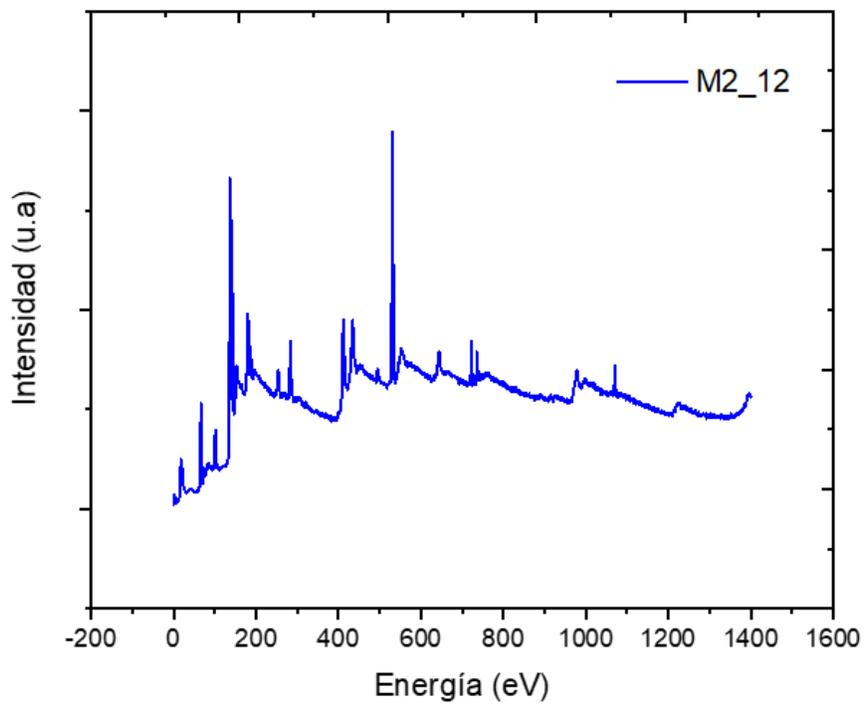
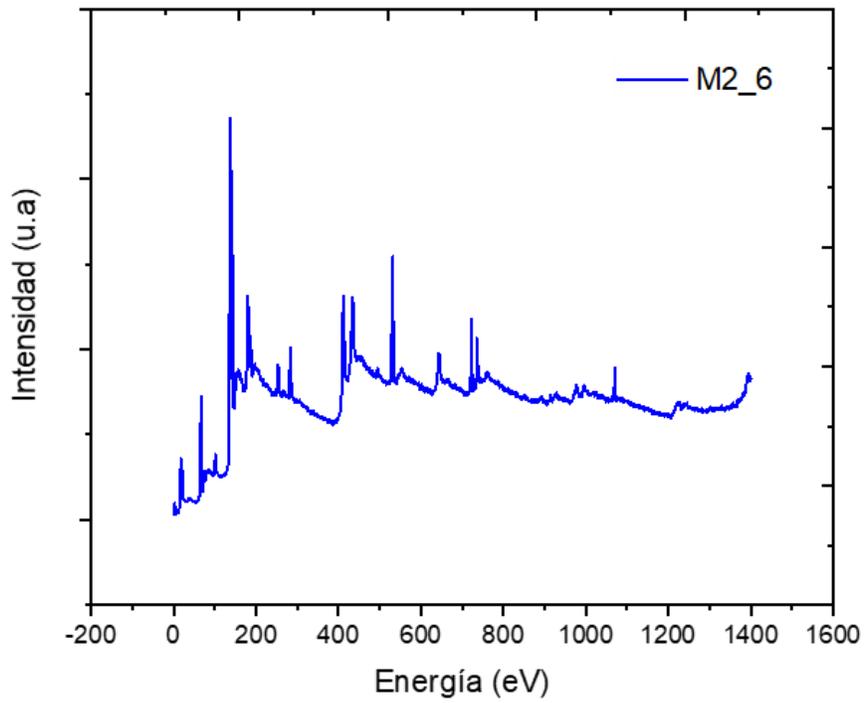


Figura 61.- Espectros surveys de xps de las muestras 2_6 y M2_12

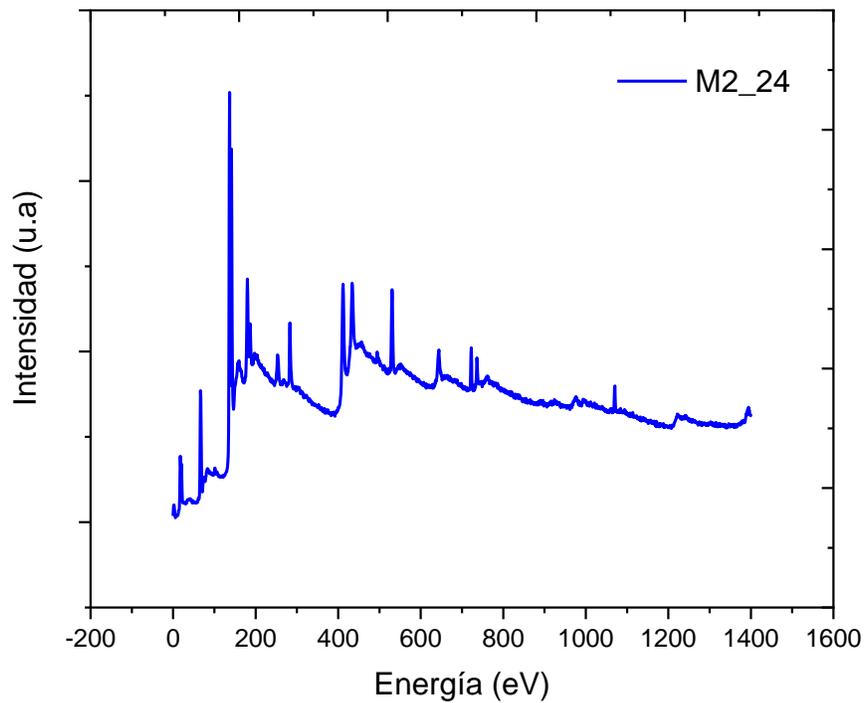


Figura 62.-Espectros surveys de xps de la muestra 2_24.

Ajuste de espectros de alta resolución de XPS.

En ésta sección se mostrará como se realizaron los ajustes de los espectros de XPS de alta resolución para las energías donde se encuentran los orbitales de interés (Ver tabla 7).

Orbital de interés	Rango de energía de la medición
C1s	108-96 eV
O1s	1077-1065 eV
Na2s	211-171 eV
Si2p	94-59 eV
Cs3d	751-711 eV
Pb4f	161-131 eV
Br3d	541-521 eV
Cl2p	298-278 eV

Tabla 7.-Rangos de mediciones de los espectros de alta resolución de XPS.

En ajustes realizados de los espectros se encontraron diferentes picos que corresponden a energías de enlaces de estos elementos o compuestos (Ver tabla 8). Éstas energías fueron tomadas de dos bases de datos de energías de enlaces de XPS [67][73]. En el caso de no especificar el valor de j, es porque se está hablando de el doblete de ese orbital en general.

Compuesto	Línea espectral	Energías de enlace (eV)
C-C	C1s	285
C=O	C1s	287.8
O₂	O1s	531.8
SiO₂	O1s	532.5
Na₂	Na2s	1072
SiO₂	Si2p	100.1
CsCl	Cs3d	724.8
Cs-Cs	Cs3d	726
Cs₂O	Cs3d	725
CsBr	Cs3d	724
PbBr₂	Pb4f	138.7
Pb-O	Pb4f	137.6
PbBr	Pb4f	143.9
Cs-Cs	Cs4p3/2	158.5
PbBr₂	Br3d	68.7
CsCl	Cs4d	75
PbBr₂	Br3p	181.2
CsCl	Cl2p	197.9

Tabla 8.- Energías de enlaces de los compuestos.

En las figuras 63 a 70, se observa el ajuste hecho para cada elemento en la muestra M2_2, con excepción del Si2p, en el cual se usará la muestra M2_12, ya que la muestra M2_2 no tiene señal de silicio, estos ajustes fueron hechos análogamente para las demás muestras.

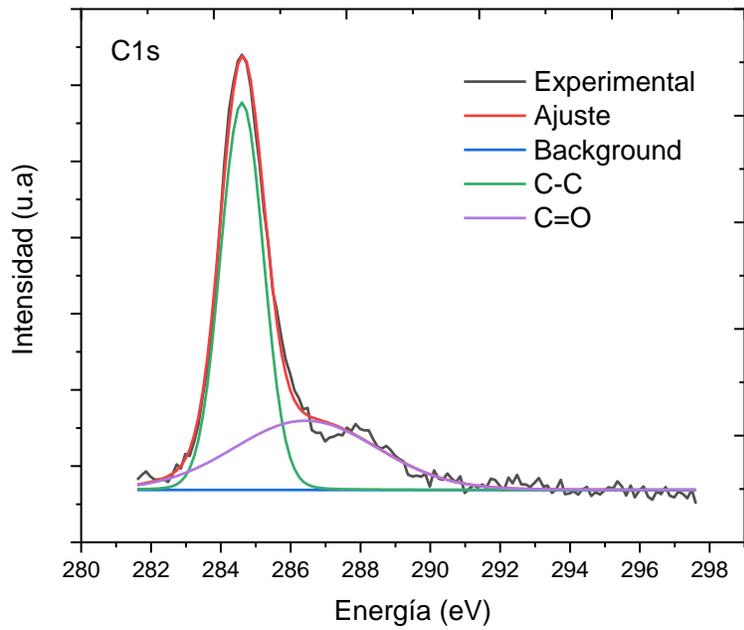


Figura 63.- Ajuste de espectro de XPS de C1s de la muestra M2_2.

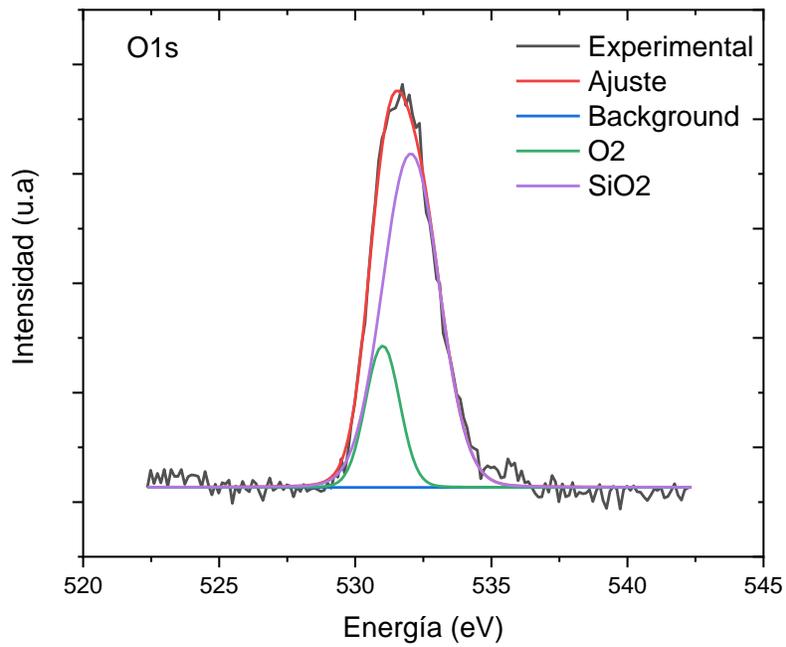


Figura 64.- Ajuste de espectro de XPS de O1s de la muestra M2_2.

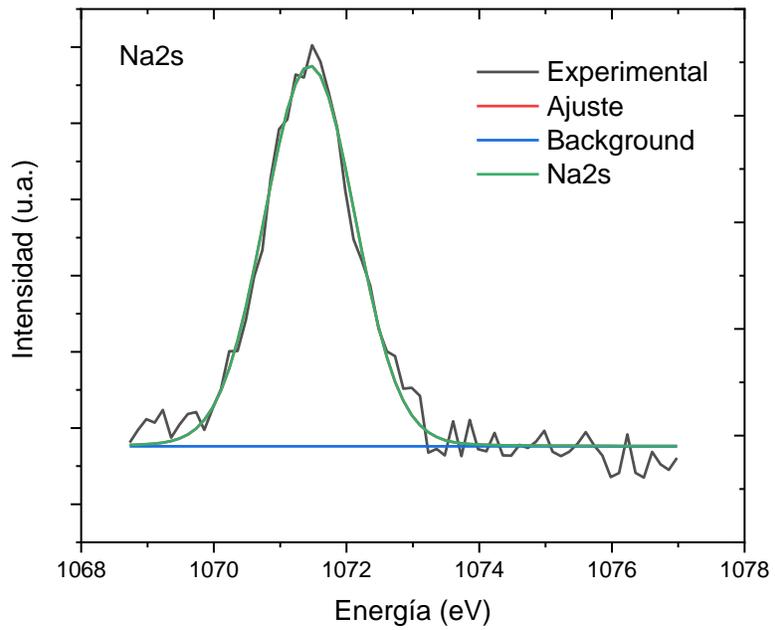


Figura 65.- Ajuste de espectro de XPS de Na2s de la muestra M2_2.

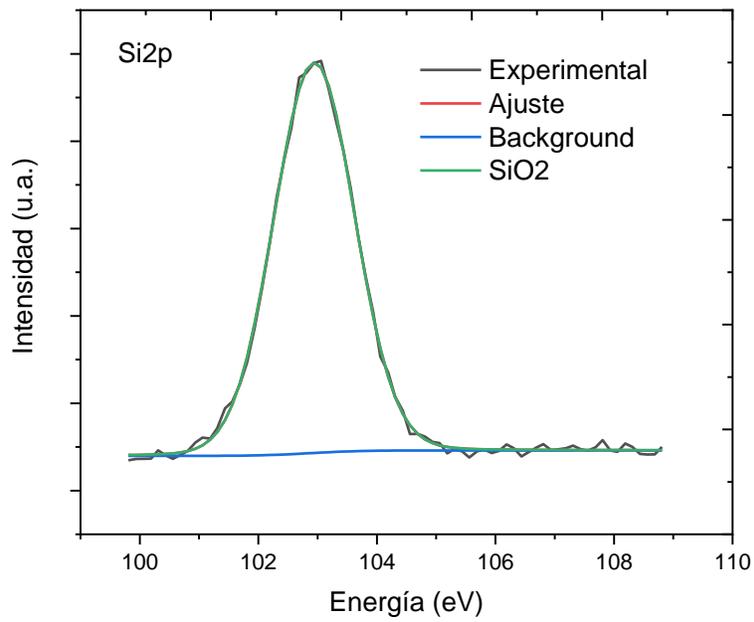


Figura 66.- Ajuste de espectro de XPS de Si2p de la muestra M2_12.

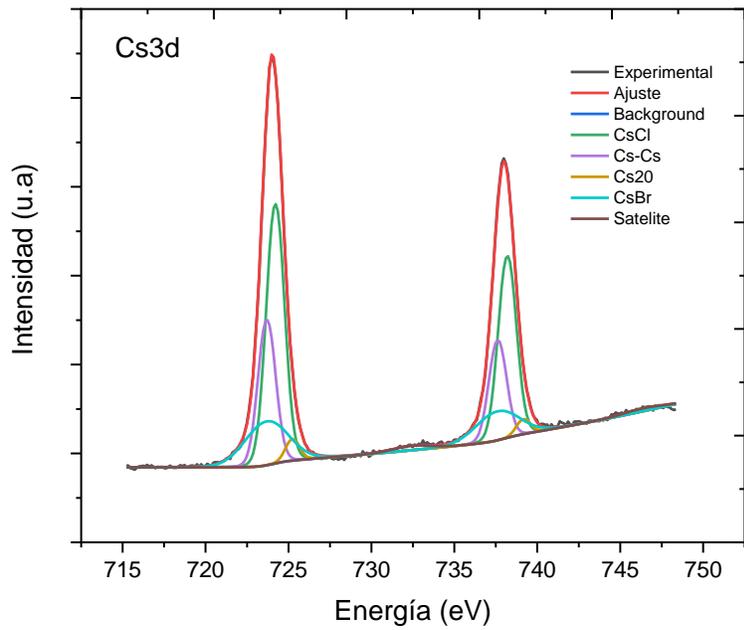


Figura 67.- Ajuste de espectro de XPS de Cs3d de la muestra M2_2.

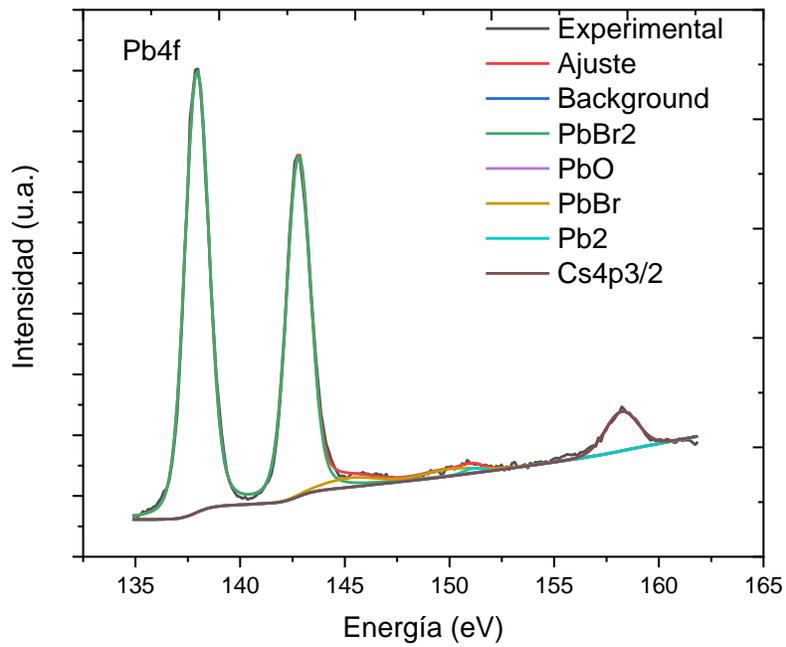


Figura 68.- Ajuste de espectro de XPS de Pb4f de la muestra M2_2.

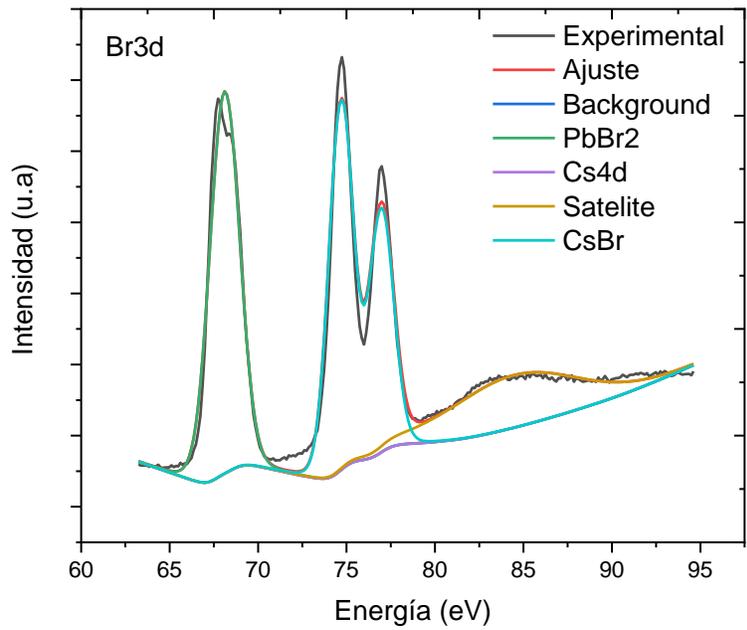


Figura 69.- Ajuste de espectro de XPS de Br3d de la muestra M2_2.

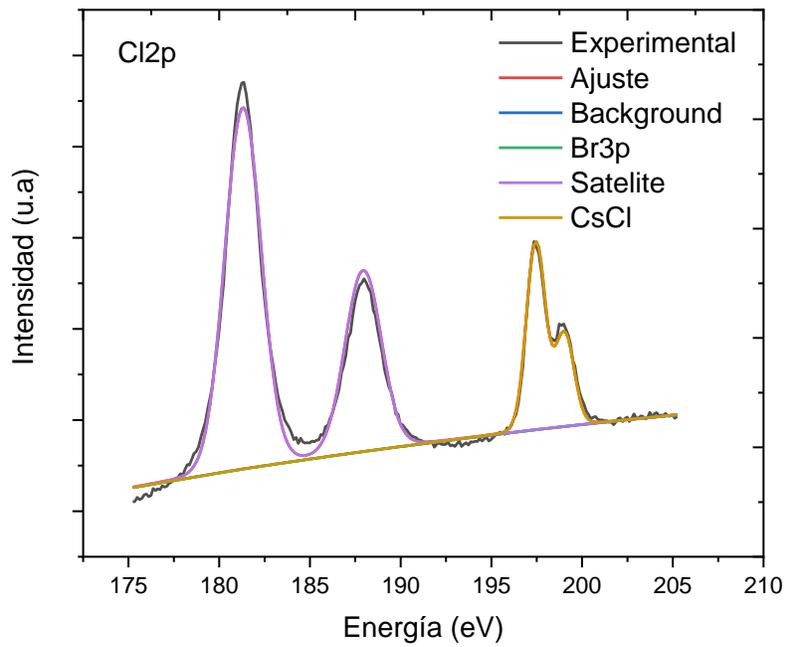


Figura 70.-Ajuste de espectro de XPS de Cl2p de la muestra M2_2.