

FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DE PEROVSKITA ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$) POR DROP CASTING

FABRICATION OF $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$ PEROVSKITE FILMS BY DROP CASTING

Marcos Alan Cota Leal¹, Merida Sotelo Lerma^{1*}, Manuel Quevedo López²

¹ Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, 83000, México.

² Department of Materials Science & Engineering, University of Texas at Dallas, 800 West Campbell Road, Richardson, Texas, 75252, USA.

RESUMEN

Las perovskitas de haluro de alquilamonio híbridas, han sido estudiadas en los últimos años. Principalmente, los plumbatos de trihalogenuro de alquilamonio (por ejemplo, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), por sus excelentes propiedades como un semiconductor con el transporte de carga ambipolar, la absorción del espectro a largo (400-800 nm) intervalo de banda ajustable y gran longitud de difusión. Las Perovskitas han tenido un gran éxito en el campo de las celdas solares, donde han alcanzado un alto grado de eficiencia (20.1%) y dispositivo de bajo costo. Sin embargo, la perovskita es muy sensible a la humedad que provoca la degradación. En este trabajo se presenta una ruta para la síntesis de películas de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$) enfocada en un proceso de bajo costo. Para la fabricación de las películas se utiliza el método de drop casting, partiendo de una solución de yoduro de plomo (PbI_2) y cloruro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$), el depósito de las películas se lleva a cabo a 160°C y adicionalmente se da un tratamiento térmico a las mismas. Las películas de perovskita obtenidas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, UV-Vis.

Palabras claves: Perovskita, Películas, Drop casting.

ABSTRACT

Hybrid Perovskite of alkylammonium halide, have been studied during the last years. Mainly, plumbates trihalide alkyl ammonium (like $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), due to its excellent properties as a semiconductor on the ambipolar charge transport, spectra absorption (400-800nm) long interval of adjustable band and large diffusion length. The perovskites have had great success in the field of solar cells, where they have reached high efficiency (20.1%) and inexpensive device. However, perovskite is very sensitive to moisture which causes its degradation. This work shows a way for the synthesis of perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$) focus on a low cost process. The synthesis can be done on one step, starting from a lead iodide (PbI_2) solution and methylammonium chloride ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) which is deposited by drop casting at 160°C also a heat treatment is done. Through this step the perovskite's ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$) film forming is reached. The films were characterized by SEM, DRX and UV-Vis.

KEYWORDS: Perovskite, Film, Drop casting

INTRODUCCIÓN

Las perovskitas basadas en halogenuro de alquilamonio orgánica-inorgánica han sido altamente estudiadas estos últimos años, principalmente los plumbatos de trihalogenuro de alquilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$) un semiconductor con capacidad de transporte de carga ambipolar, alta difusión de carga de hasta un 1 μm . Este material ha destacado por sus propiedades ópticas, fácil procesamiento en solución y sobre todo como excelente absorbedor en una celda solar y su versatilidad para el uso en otras aplicaciones como diodos emisores de luz y transistores (Z. Chen, 2014; N. J. Jeon, 2015; J. Fan, 2014; X. Liu, 2015).

Las perovskitas utilizadas en la fabricación de celdas solares se ha considerado como uno de los mayores avances científicos del 2013 por los editores de Science y Nature (Science, 2013; N. N. Features, 2013). Los dispositivos fotovoltaicos basados en perovskitas hacen una excelente combinación entre las ventajas de las eficiencias de conversión de energía obtenidos en celdas solares de silicio, CIGS y CdTe y un proceso de fabricación rentable.

Las celdas solares basadas en perovskita han incrementado de manera exponencial su eficiencia desde un 3% a un 20.1 % en los últimos 5 años. Se prevé que los módulos solares de perovskita costarán alrededor de \$ 0.30 por vatio pico, que es significativamente más bajo que los módulos solares de silicio (1 dólar por vatio), CIGS (0.55 dólares por vatio) y CdTe (0.67 dólares por vatio), lo que demuestra la competitividad de las celdas solares de perovskita. H. Snaith (2013) menciona que con tan solo 1 Kg de PbCl_2 (un precursor de la síntesis de perovskita) es suficiente para cubrir 1000 m^2 de película con un espesor de 200 nm con un método de fabricación muy sencillo (F. H. Alharbi and S. Kais, 2015).

El primer estudio sobre perovskitas se realizó por Mitzi *et al.* (1995) a principios de 1990, donde observaron sus propiedades eléctricas como su buena conductividad eléctrica (en el orden 10^{-3}S/cm). En el 2009 Miyazaka *et al.* (2009) reportaron las primeras celdas solares sensibilizadas por perovskita donde emplearon $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$) con una eficiencia del 3.8% y posteriormente se logró obtener una eficiencia de 6.7%. Sin embargo, estos dispositivos antes mencionados estaban basados en celdas solares sensibilizadas por electrolito líquido, obteniendo un tiempo de vida no mayor a 1 h, debido a que la perovskita se disolvía deteriorando el dispositivo. Este problema fue resuelto por Park *et*

*Autor para correspondencia: Merida Sotelo Lerma
 Correo electrónico: msotelo@guaymas.uson.mx

Recibido: 26 de junio de 2016
 Aceptado: 21 de julio de 2017

al. (2012) sustituyendo el electrolito por capas sólidas para el transporte de cargas logrando una eficiencia de 9.7%. Posteriormente, H. Snaith *et al.* (2013) reportaron la fabricación de una celda solar sólida utilizando capas transportadora de carga, en este caso Spiro-MeOTAD ((2,2',7,7'-tetraquis[N,N-di(4-metoxifenil)amino]-9,9'-espirobifluoreno) como capa transportadora de huecos (CTH) y Al_2O_3 como capa transportadora de electrones (CTE), y emplearon una mezcla de halogenuros $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$ permitiéndole lograr una eficiencia record de 10.9%, donde se observó que para perovskitas con mezcla de halogenuros se logra una mayor longitud de difusión ($1\ \mu\text{m}$) en comparación a la perovskita de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (100 nm). Esto marcó la pauta para el rápido incremento de eficiencia en las celdas solares basadas en perovskitas, excediendo una eficiencia del 15% (J. Burschka, 2013) hasta llegar a 20.1% actualmente (Sang Il Seok *et al.* 2015). Sin embargo, a pesar del extraordinario avance en desempeño, el tiempo de vida de las celdas solares está limitada por la estabilidad en la red estructural de la perovskita. Se ha encontrado que en presencia de humedad, la estructura reticular de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ puede romperse fácilmente, seguido por la descomposición de material (N.-G. Park, 2014). Así también, el uso de Spiro-MeOTAD delimita el desarrollo de las celdas solares por su alto costo (X. Liu, 2015).

En razón de lo anterior, investigadores se han enfocado en emplear nuevas alternativas, una de ellas es la utilización del Poli(3-hexiltiofeno)(P3HT) como capa transportadora de carga, en especial el transporte de huecos, donde se ha encontrado que mejora la estabilidad de la celda solar (Y. Zhang, 2014), no obstante otra alternativa es el uso de materiales inorgánicos más estables y de bajo costo para el transporte de carga, como CuI (J. A. Christians, 2014), PbS (L. Hu, 2015), CuSCN (S. Chavhan, 2014) para el transporte de huecos y TiO_2 (H. J. Snaith, 2013; N.-G. Park, 2014), ZnO (D. Son, 2014) para el transporte de electrones. Por último se ha estudiado la influencia en la estructura y composición química de la perovskita para la estabilidad en la celda solar (S. Aharon, 2014).

Este trabajo está enfocado en la fabricación de películas de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$) por drop casting, con el objetivo de encontrar una nueva alternativa de fácil procesamiento y bajo costo de producción.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las películas fueron obtenidas por la técnica de Drop Casting sobre un sustrato de vidrio (2.5 x 2.5 mm) en una placa de calentamiento (Figura 1). Se prepararon dos soluciones una de yoduro de plomo (50 mg/mL) y una de cloruro de metilamonio (50 mg/mL), de estas dos soluciones se prepararon distintas disoluciones variando la relación (v/v) 2:1 y 2:1.5 de yoduro de plomo y cloruro de metilamonio respectivamente. Las películas se fabricaron de dos maneras:

Se realizó la fabricación de las películas a partir de la serie de soluciones de mezcla. Antes del depósito de la solución de mezcla, el sustrato de vidrio se precalentó por 3 min sobre la placa de calentamiento a 160°C , pasado este

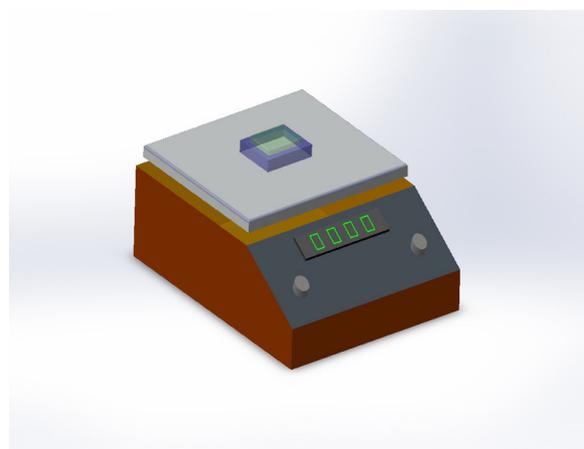


Figura 1. Depósito por drop casting.
Figure 1. Deposition by drop casting

tiempo se depositó la disolución sobre el sustrato y se dejó hasta llegar a la formación de la película con un color café oscuro, la variación de tiempo utilizada fue de 33 y 67 min respectivamente para las disoluciones de mezcla 2:1 y 2:1.5. Una vez depositada la película ésta se colocó en una caja Petri con desecante.

Las películas se realizaron siguiendo el procedimiento del paso anterior. Una vez depositada la película se le dio un tratamiento térmico de 200°C durante 10 segundos observándose un cambio en la coloración de la película de café oscuro a negro (Figura 2). Después del tratamiento térmico la película se depositó en una caja Petri con desecante.

Las películas obtenidas fueron caracterizadas por reflectancia difusa, Difracción de rayos X (DRX), perfilometría y microscopia electrónica de barrido, esto para obtener información sobre su composición, propiedades ópticas y morfología.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3 se muestran los patrones de DRX de las películas obtenidas con tratamiento (2:1 (T) y 2:1.5 (T)) y sin tratamiento térmico (2:1 y 2:1.5), estas películas fueron analizadas por difracción de rayos X para demostrar la formación



Figura 2. Películas de perovskita a) sin tratamiento térmico y b) tratamiento térmico (200°C).

Figure 2. Perovskite's film a) without thermal annealing and b) with thermal annealing (200°C)

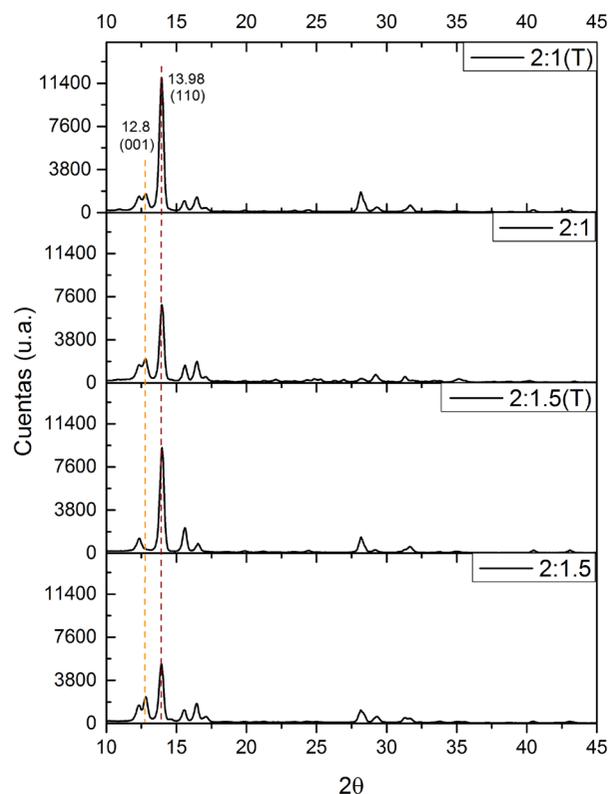


Figura 3. Patrones de DRX de películas de perovskita.
Figure 3. XRD patterns of perovskite's film

de la perovskita, donde se evidenció que realmente el material sintetizado correspondía a la perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{3-x}\text{Cl}_x$) principalmente por el pico a 13.98° Shiqiang (Luo and Walid, 2016). Sin embargo, en el patrón de DRX se muestra un pico a 12.8° correspondiente a PbI_2 lo cual nos indica que las películas tenían inicios de degradación lo cual se puede deber al tiempo de exposición ambiental antes del análisis. También se observa que tratamiento térmico disminuye la degradación de las películas y aumenta la su cristalinidad, esto puede deberse a que después del tratamiento aplicado se da una liberación de un exceso de metilamonio lo cual permite una mejor relación estequiométrica en la estructura cristalina.

Una vez identificado el material fueron analizadas por MEB para estudiar la morfología de las películas de perovskita como se observa en la Figura 4. En la figura 4a se observa que las películas de perovskita sin tratamiento térmico mostraron una superficie con huecos y estructuras alargadas. En el caso de las películas con tratamiento térmico (figura 4b) se observa que las formas alargadas pierden definición en los bordes de sus estructuras, haciendo una superficie más homogénea y una recrystalización del material puede apreciarse, lo cual se confirma en el patrón de DRX. Adicionalmente se llevó a cabo la determinación del espesor de las películas obtenidas, utilizando un perfilómetro donde se obtuvieron espesores en el rango de 8 a 13 micrómetros para ambas películas.

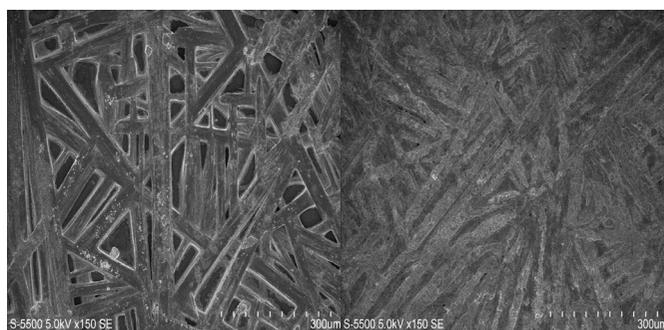


Figura 4. Películas de perovskita 2:1 a) Sin tratamiento y b) con tratamiento térmico (200°C).

Figure 4. Perovskite's film 2:1 a) without annealing and b) with thermal annealing (200°C)

En la Figura 5 se muestran los espectros de reflectancia difusa para las películas con la relación 2:1.5 con y sin tratamiento, donde se puede observar que entre la región de 600 a 800 nm presenta un menor porcentaje de reflexión lo cual puede traducirse también como una absorción de los fotones a esas longitudes de onda, lo cual concuerda con lo reportado (Abd. Rashid bin Mohd Yusoff, 2016). De igual manera se observa que el porcentaje de reflectancia disminuye en el rango de 400 a 800 nm para la película tratada térmicamente, esto puede estar relacionado con la recrystalización y esto haría que se produjera un mayor aumento en la absorción del material en estudio (Jiang Liu, Cheng Ga and Xulin, 2015; Yang, Y, 2017).

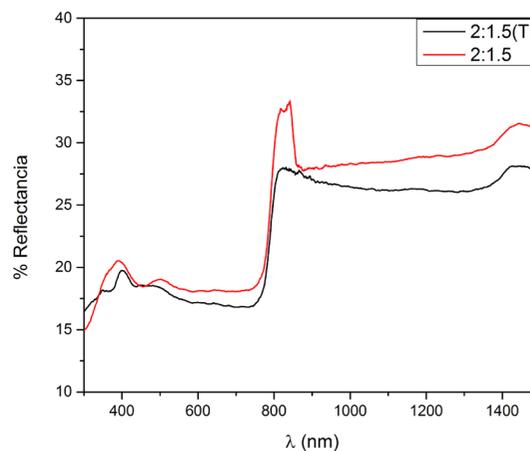


Figura 5. Espectro de reflectancia difusa de la película de la perovskita 2:1.5.
Figure 5. Diffuse reflectance spectra of perovskite's film 2:1.5.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{3-x}\text{Cl}_x$) mediante la técnica de drop casting. Las muestras tratadas térmicamente por un lapso de 10 segundos presentaron mayor cristalinidad, homogeneidad de la superficie y mejores propiedades ópticas. Esto hace de la técnica una opción de bajo costo para la síntesis de perovskitas en forma de películas donde no se requiere de mucho equipamiento. En comparación a técnicas de depósito a alto vacío y tem-

peratura. Los resultados de perfilometría nos indican que aún es necesario disminuir el espesor de las películas para su incorporación en una celda solar.

La técnica de drop casting es viable para la fabricación de películas de perovskitas con buena cristalinidad y que el tiempo de tratamiento térmico por 10 segundos, utilizado en este trabajo, es suficiente para mejorar la cristalinidad, propiedades ópticas y homogeneidad de la superficie. A manera de perspectiva es necesario realizar más estudios en conjunto con otros materiales para evaluar su desempeño y estabilidad en una celda solar.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero proporcionado por CONACYT, el Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-SOL) 2013-02/No.27. Se agradece al Instituto de Energías Renovables de la UNAM y Proyecto Problemas Nacionales 2015-01-1739 por el uso de SEM. También agradecemos al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora por los equipos de caracterización. Agradecimiento a Diego C. Bouter por sus comentarios de estructura al proyecto. Conflicto de intereses: Ninguno.

REFERENCIAS

- Z. Chen, H. Li, Y. Tang, X. Huang, D. Ho, and C.-S. Lee. (2014). Corrigendum on 'Shape-controlled synthesis of organolead halide perovskite nanocrystals and their tunable optical absorption. *Material Research Express*, 1 (3): p. 039501.
- J. Fan, B. Jia, and M. Gu. (2014). Perovskite-based low-cost and high-efficiency hybrid halide solar cells. *Photonics Research*, 2 (5): p. 111.
- N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S. Il Seok. (2015). Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature*, 517 (7535): pp. 476–480.
- X. Liu, W. Zhao, H. Cui, Y. Xie, Y. Wang, T. Xu, and F. Huang. (2015). Organic–inorganic halide perovskite based solar cells – revolutionary progress in photovoltaics. *Inorganic Chemistry Frontier*. 2 (4), pp. 315–335.
- Science, (2013). 2013 Runners-Up. Newcomer juices up the race to harness sunlight. *Science*, (342) (6165), p. 1438.
- N. N. Features. (2013). 365 days: Nature's 10. *Nature*, (504) (7480). pp. 357–65.
- H. J. Snaith. (2013). Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells. *Journal Physical Chemistry Letter*, 4 (21), pp. 3623–3630.
- F. H. Alharbi and S. Kais. (2015). Theoretical limits of photovoltaics efficiency and possible improvements by intuitive approaches learned from photosynthesis and quantum coherence. *Renewable Sustainable Energy Review*, 43, pp. 1073–1089.
- D. B. Mitzi, C. A. Feild, Z. Schlesinger, and R. B. Laibowitz. (1995). Transport, Optical, and Magnetic Properties of the Conducting Halide Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 114 (1), pp. 159–163.
- A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemistry Society*, 131 (17), pp. 6050–1.
- H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, and N.-G. Park. (2012). Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%." *Scientific Report*, 2, p. 591.
- J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel. (2013). Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 499 (7458), pp. 316–9.
- N.-G. Park (2014). Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today*, 18 (2), pp. 65–72.
- Y. Zhang, W. Liu, F. Tan, and Y. Gu (2014). The essential role of the poly(3-hexylthiophene) hole transport layer in perovskite solar cells. *Journal of Power Sources*, 274, pp. 1224–1230.
- J. A. Christians, R. C. M. Fung, and P. V. Kamat. (2014). An inorganic hole conductor for organo-lead halide perovskite solar cells. Improved hole conductivity with copper iodide. *Journal of American Chemistry Society*, 136 (2), pp. 758–64.
- L. Hu, W. Wang, H. Liu, J. Peng, H. Cao, G. Shao, Z. Xia, W. Ma, and J. Tang. (2015). PbS colloidal quantum dots as an effective hole transporter for planar heterojunction perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2), pp. 515–518.
- S. Chavhan, O. Miguel, H.-J. Grande, V. Gonzalez-Pedro, R. S. Sánchez, E. M. Barea, I. Mora-Seró, and R. Tena-Zaera. (2014). Organo-metal halide perovskite-based solar cells with CuSCN as the inorganic hole selective contact. *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (32), p. 12754.
- D. Son, J. Im, H. Kim, and N. Park. (2014). 11% Efficient Perovskite Solar Cell Based on ZnO Nanorods: An Effective Charge Collection System. *Journal Physical Chemistry C*, 118 (30), pp. 16567–16573.
- S. Aharon, B. El Cohen, and L. Etgar. (2014). Hybrid Lead Halide Iodide and Lead Halide Bromide in Efficient Hole Conductor Free Perovskite Solar Cell. *Journal of Physical Chemistry C*, 118 (30), pp. 17160–17165.
- Abd. Rashid bin Mohd Yusoff and Mohammad Khaja Nazeeruddin. (2016). Organohalide Lead Perovskites for Photovoltaic Applications. *J. Phys. Chem. Lett.* 7, pp. 851–866
- Shiqiang Luo and Walid A. Daoud. (2016). Crystal Structure Formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$ Perovskite. *Materials*, 9(3), 123, pp. 1-13.
- Jiang Liu, Cheng Ga and Xulin He. 2015. Improved Crystallization of Perovskite Films by Optimized Solvent Annealing for High Efficiency Solar Cell. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (43), pp 24008–24015
- Yang, Y., Feng, S., Li, M., Xu, W., Yin, G., Wang, Z., Gao, X. (2017). Annealing Induced Re-crystallization in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$ for High Performance Perovskite Solar Cells. *Scientific Reports*, 7, 46724.